

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 324, № 3, 2014

Химия
и химические технологии

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ

г. Томск

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Пестряков А.Н., гл. редактор, д-р хим. наук (Россия)
Глазырин А.С., выпуск. редактор, канд. техн. наук (Россия)
Кириянова Л.Г., выпуск. редактор, канд. филос. наук (Россия)

Ресурсы Планеты

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

Математика, физика и механика

Никитенков Н.Н., редактор серии, д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., канд. физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Рожкова С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)

Химия и химические технологии

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

Техника и технологии в энергетике

Заворин А.С., редактор серии, д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Кабов О.А., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Маренго М., PhD (Италия)
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)

Информационные технологии

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

Социально-гуманитарные технологии

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

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

Подписной индекс по каталогу агентства «Роспечать» – 18054

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

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

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

ISSN 1684-8519

Импакт-фактор РИНЦ 2012 – 0,174

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

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

К публикации принимаются статьи, ранее нигде не опубликованные и не представленные к печати в других изданиях. Не принимаются литературные обзоры, комментарии, рецензии и т. д.

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

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

Журнал издается ежемесячно.

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

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

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



ISSN 1684-8519

BULLETIN

OF TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Volume 324, № 3, 2014

Chemistry
and Chemical Technology

TPU  PUBLISHING

Tomsk

BULLETIN OF TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

EDITORIAL BOARD

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

The Planet Resources

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

Mathematics, Physics and Mechanics

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

Chemistry and Chemical Technology

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

Power Engineering

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

IT Technologies

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

Humanities and Social Sciences Technologies

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

© Tomsk Polytechnic University, 2014

AIMS AND SCOPES

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

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

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

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

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

TPU Bulletin publishes only original research articles. It does not accept literature reviews, case reports, commentaries etc. All articles are peer reviewed by international experts. Both general and technical aspects of the submitted paper are reviewed before publication. Authors are advised to suggest two potential reviewers who are familiar with the research focus of the article. Final decision on any paper is made by the Editor in Chief.

The Bulletin of Tomsk Polytechnic University is published monthly.

The publication of manuscripts is free of charge.

Chemistry and Chemical Technology. The journal publishes only original theoretical and experimental research articles and reviews in the following key subdisciplines: Fundamental and applied problems in chemistry and chemical technologies; chemical material science, nanomaterials; effect of various forms of radiation on substances; electrochemical and corrosive processes in various media; hydrogen economy, methods of hydrogen obtaining and storage; non-conventional chemical energy sources; mineral chemical processing; petrochemistry, oil refining; bioorganic chemistry, biological material processing; chemical ecology, solution of environmental problems in chemical industry; chemical and physicochemical methods for water and discharge treatment; chemical industry automation, mathematical simulation of chemical technological processes.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Влияние способа получения на свойства нанопорошков кобальта**
Дзидзигури Э.Л., Карпачёва Г.П., Перов Н.С., Самохин А.В., Шатрова Н.В.
- Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения**
Антипенко В.Р., Чешкова Т.В.
- Получение и свойства вольфрамата циркония с аномальными тепловыми характеристиками**
Дедова Е.С., Шадрин В.С., Губанов А.И., Кульков С.Н.
- Особенности химического состава снежного покрова и атмосферных осадков в городе Братске**
Янченко Н.И., Яскина О.Л.
- Рентгенодифракционные исследования структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана, модифицированных электронно-пучковой обработкой**
Остапенко М.Г., Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Гудимова Е.Ю., Захарова М.А.
- Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России**
Потурай В.А.
- Исследование процесса активации упорных урансодержащих руд аммонийно-фторидными растворами**
Гулюта М.А., Андреев В.А., Буйновский А.С., Макаеев Ю.Н., Молоков П.Б., Софронов В.Л., Иванов З.С.
- Особенности подводной грануляции полиэтилена высокого давления технологических процессов с трубчатыми реакторами**
Коваль Е.О., Трофимова А.С., Мацько М.А., Майер Э.А.
- Синтез алимината бария с использованием золь-гель технологии**
Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В.
- Динамика сорбции ионов меди (II) и кобальта (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10**
Бобкова Л.А., Жаркова В.В., Козик В.В.
- Концентрирование примесей из водных сред в присутствии эффективного коагулянта на флокулирующем сорбенте**
Панова С.М., Петрова Е.В., Отмахов В.И., Кряжов А.Н.
- Нановолокнистые оксигидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II) – прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана**
Галанов С.И., Сидорова О.И., Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н.
- О взаимодействии титанохромового ферросплава с азотом**
Крюкова О.Г., Чухломина Л.Н.
- Исследование реакции окисления медиборолла и разработка методики его идентификации в лекарственных формах методом тонкослойной хроматографии**
Шелехова В.А., Краснов Е.А., Слеченко Г.Б., Дерябина В.И.
- Применение микропузырьковой обработки для снижения жёсткости воды**
Маланова Н.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И.
- Влияние металлических порошков на компонентный состав нефти**
Голушкова Е.Б., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А.
- Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия**
Усольтцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С.
- Разработка модуля автоматизированной обработки данных хроматографического анализа для повышения эффективности процесса компаундирования товарных бензинов**
Сахневич Б.В., Киргина М.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д.
- 7 Effect of cobalt production method on properties of its nanopowders**
Dzidziguri E.L., Karpacheva G.P., Perov N.S., Samokhin A.V., Shatrova N.V.
- 16 Composition of the compounds bonded via ether, ester and sulfide linkages in oils of natural bitumen from Ashalchinskoye deposit**
Antipenko V.R., Cheshkova T.V.
- 22 Preparation and properties of zirconium tungstate with anomalous thermal characteristics**
Dedova E.S., Shadrin V.S., Gubanov A.I., Kulkov S.N.
- 27 Features of chemical composition of snow cover and precipitation in Bratsk**
Yanchenko N.I., Yaskina O.L.
- 36 X-ray diffraction study of structural phase states in TiNi near-surface layers irradiated with pulsed electron beams**
Ostapenko M.G., Meisner L.L., Lotkov A.I., Gudimova E.Yu., Zakharova M.A.
- 44 The organic matter in thermal and surface waters of Tumnin deposit of thermal waters, the far east of Russia**
Poturay V.A.
- 53 Research of activation of persistent uranium ores by ammonium fluoride solutions**
Gulyuta M.A., Andreev V.A., Buynovskiy A.S., Makaseev Yu.N., Molokov P.B., Sofronov V.L., Ivanov Z.S.
- 60 Particular issues associated with underwater low density polyethylene pelletizing in tubular reactor processes**
Koval E.O., Trofimova A.S., Matsko M.A., Mayer E.A.
- 67 Barium aluminate prepared by sol-gel technology**
Selyunina L.A., Mishenina L.N., Kuznetsova E.E., Kozik V.V.
- 74 Sorption dynamics of Co²⁺ and Cu²⁺ ions by macroporous carboxyl cation exchanger KB-2E-10**
Bobkova L.A., Zharkova V.V., Kozik V.V.
- 81 Concoction of impurity from water environments with the effective coagulant on the flocculating sorbent**
Panova S.M., Petrova E.V., Otmakhov V.I., Kryazhov A.N.
- 88 Nanofibrous aluminum oxyhydroxide modified with manganese ions (II) – precursors of manganese-containing catalysts of methane deep oxidation**
Galanov S.I., Sidorova O.I., Gryaznova E.N., Shiyon L.N.
- 93 Interaction of a titanium-chromium ferroalloy with nitrogen**
Kryukova O.G., Chukhlomina L.N.
- 99 Investigation of mediborol oxidation and development of the method for its identification in the dosage forms by thin layer chromatography**
Shelekhova V.A., Krasnov E.A., Slepchenko G.B., Deryabina V.I.
- 108 Application of microbubble treatment to decrease water hardness**
Malanova N.V., Korobochkin V.V., Kosintsev V.I.
- 112 The effect of metal powders on oil component composition**
Golushkova E.B., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A.
- 118 Carbonization of non-equilibrium electrochemical copper and aluminum oxidation products**
Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Dolinina A.S.
- 127 Development of module of automatic chromatography data systematization for increasing the efficiency of trade gasoline blending process**
Sakhnevich B.V., Kirgina M.V., Chekantsev N.V., Ivanchina E.D.

- Синтез тоберморитового адсорбента для очистки воды** 137 **Tobermorite adsorbent synthesis for water purification**
Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. Lebedeva E.Yu., Kobyakova A.A., Usova N.T., Kazmina O.V.
- Феноменология формирования монокристаллов нитрида алюминия в магнитном поле в условиях теплового взрыва** 143 **Phenomenology of aluminum nitride crystals formation in magnetic field under heat explosion**
Ильин А.П., Мостовщиков А.В. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V.
- Насыщенные и ароматические соединения высокопарафинистой нефти и органического отложения** 147 **Saturated and aromatic compounds of highly paraffinic oil and organic deposit**
Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu.

Химия

УДК 621.762

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ КОБАЛЬТА

Дзидзигури Элла Леонтьевна,

канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4. E-mail: avrore@gmail.com

Карпачёва Галина Петровна,

д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. химии полисопряженных систем ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29. E-mail: gpk@ips.ac.ru

Перов Николай Сергеевич,

д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой магнетизма Физического факультета ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: perov@magp.ru

Самохин Андрей Владимирович,

канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории плазменных процессов в металлургии ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49. E-mail: samokhin@imet.ac.ru

Надежда Викторовна Шатрова,

ассистент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4. E-mail: shatrova@misis.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью промышленного получения нанопорошков кобальта с заданными свойствами. **Цель работы:** получение нанопорошка кобальта методами плазмохимического синтеза, химического диспергирования и ИК-пиролиза, определение и сравнение их характеристик.

Методы исследования: рентгенофазовый качественный и количественный анализ, расчёт среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и распределения ОКР по размерам, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, электронография, расчёт среднего размера частиц с использованием программного обеспечения, метод низкотемпературной адсорбции азота, масс-спектрометрия, вибрационная магнитометрия.

Результаты: Изучены фазовый качественный и количественный составы, дисперсные характеристики, морфология, магнитные свойства нанопорошков кобальта, полученных тремя методами, определены размерные зависимости коэрцитивной силы. Установлено, что изученные нанопорошки имеют схожую морфологию, но различные качественный и количественный составы, дисперсные характеристики и магнитные свойства. Технологическая взаимозаменяемость данных материалов невозможна.

Ключевые слова:

Нанопорошки, фазовый состав, морфология, дисперсность, магнитные свойства.

Введение

Разработка новых материалов и технологий относится к ключевым факторам технического и экономического развития общества. В настоящее время общепризнанно, что успех в этом процессе в ближайшем будущем будет определяться решением проблемы создания наноматериалов с требуемым уровнем потребительских характеристик [1–3].

Свойства материалов формируются на стадии их изготовления. Соответственно, различные технологии производства приводят, как правило, к различиям в свойствах (состав, структура, морфология и др.) получаемого продукта. В ещё большей степени это должно относиться к наноматериалам, поскольку добавляется так называемый размерный фактор [4, 5].

В связи с этим целью данной работы было получение нанопорошка кобальта тремя различными методами (плазмохимического синтеза, химического диспергирования и ИК-пиролиза), определение и сравнение их характеристик.

Исходные материалы и методы исследования

Получение нанопорошка кобальта плазмохимическим методом проводилось в струйном плазменном реакторе, генератором термической плазмы служил электродуговой плазмотрон мощностью 20 кВт. Схема процесса получения заключается в смешении дисперсного сырья с плазменной струей, испарении сырья, химическом превращении в газовой фазе с получением паров кобальта, формировании твёрдых частиц и осаждении нанопорошка на водоохлаждаемую поверхность реактора и в аппарате фильтрации [6]. В качестве плазмообразующего газа использовалась азото-водородная смесь, металлосодержащего сырья – гидроксид кобальта. Термообработка исходного нанопорошка проводилась в атмосфере водорода при температурах 300, 500, 700, 900 и 1100 °С в течение одного часа.

Метод химического диспергирования заключается в осаждении гидроксида металла из раствора солей щелочью при постоянном рН с последующим его восстановлением водородом [7]. В работе изучены нанопорошки Co, полученные в ходе металлизации в атмосфере водорода в течение 60 минут в интервале температур от 200 до 500 °С из свежеприготовленного гидроксида кобальта.

Для синтеза кобальт-углеродных нанопорошков методом ИК-пиролиза готовилась исходная композиция путем совместного растворения в диметилформамиде (ДМФА) полиакрилонитрила (ПАН) и соли металла (Co (C₅H₇O₂)₂) [8]. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 массовых долей, %. Содержание металла в растворе полимера была равна 20 массовых долей, %. Пиролиз осуществлялся в камере установки импульсного фотонного ожига. Образцы системы С-Со получены при температурах 500, 600 и 700 °С в течение времени выдержки 2, 5, 7, 10, 15, 20 и 25 минут.

Определение элементного состава проводилось на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X-7 (Thermo Elemental, США). Исследовались три параллельных навески по 60 мг.

Фазовый качественный и количественный составы определялись методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» с фокусировкой по Брегга-Бретано. По результатам рентгеноструктурного анализа на основании анализа уширенных дифракционных профилей был проведен расчет среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам [9].

Морфология и дисперсность образцов исследована методами электронной микроскопии: на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60–80 кВ и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6610LV. По микрофотографиям определены средние арифметические диаметры частиц нанопорошка кобальта. Для достижения наименьшей ошибки промерено не менее 1000 частиц в каждом образце.

Измерение величины удельной поверхности нанопорошков проводилось на анализаторе удельной поверхности и пористости «Accusorb 2100» (фирма «Micromeritics», Франция) методом Брунауэра, Эммета и Теллера по низкотемпературной адсорбции азота. Погрешность измерений величины удельной поверхности составила 10 %.

Магнитные свойства исследовались на вибрационном магнитометре VSM «Lake Shore-7407» в полях до 10 кЭ при комнатной температуре. Порошкообразные образцы известной массы помещались в плоские пластиковые капсулы, которые закреплялись на держателе магнитометра. Контроль абсолютной величины магнитного момента осуществлялся по никелевому эталону массой 7 мг (0,385·10⁻⁴ Тл см³). Были проведены по две серии измерений магнитных свойств каждого образца. Значения коэрцитивной силы и намагниченности в сериях различались не более чем на 3 % [10].

Результаты исследований и их анализ

Исследования элементного состава показали, что суммарное количество примесей в изученных нанопорошках, за исключением кислорода, не превышало 1,5–2 массовые доли, %.

По результатам рентгенофазового анализа нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом, установлено (табл. 1), что все изученные образцы состоят из нескольких фаз: α-Co (гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура), β-Co (гранцентрированная кубическая (ГЦК) структура) и оксидные фазы – CoO и Co₃O₄. Количественное содержание фаз в образцах составило от 82 до 88 % ГЦК фазы, до 6 % ГПУ фазы, суммарное содержание оксидных фаз от 6 до 17 объёмных долей, %. Однако чёткой зависимости изменения количества оксидов от температуры термообработки не наблюдается. Поскольку термообработка проводилась в атмосфере водорода, оксидные фазы являются продуктом вторичного окисления.

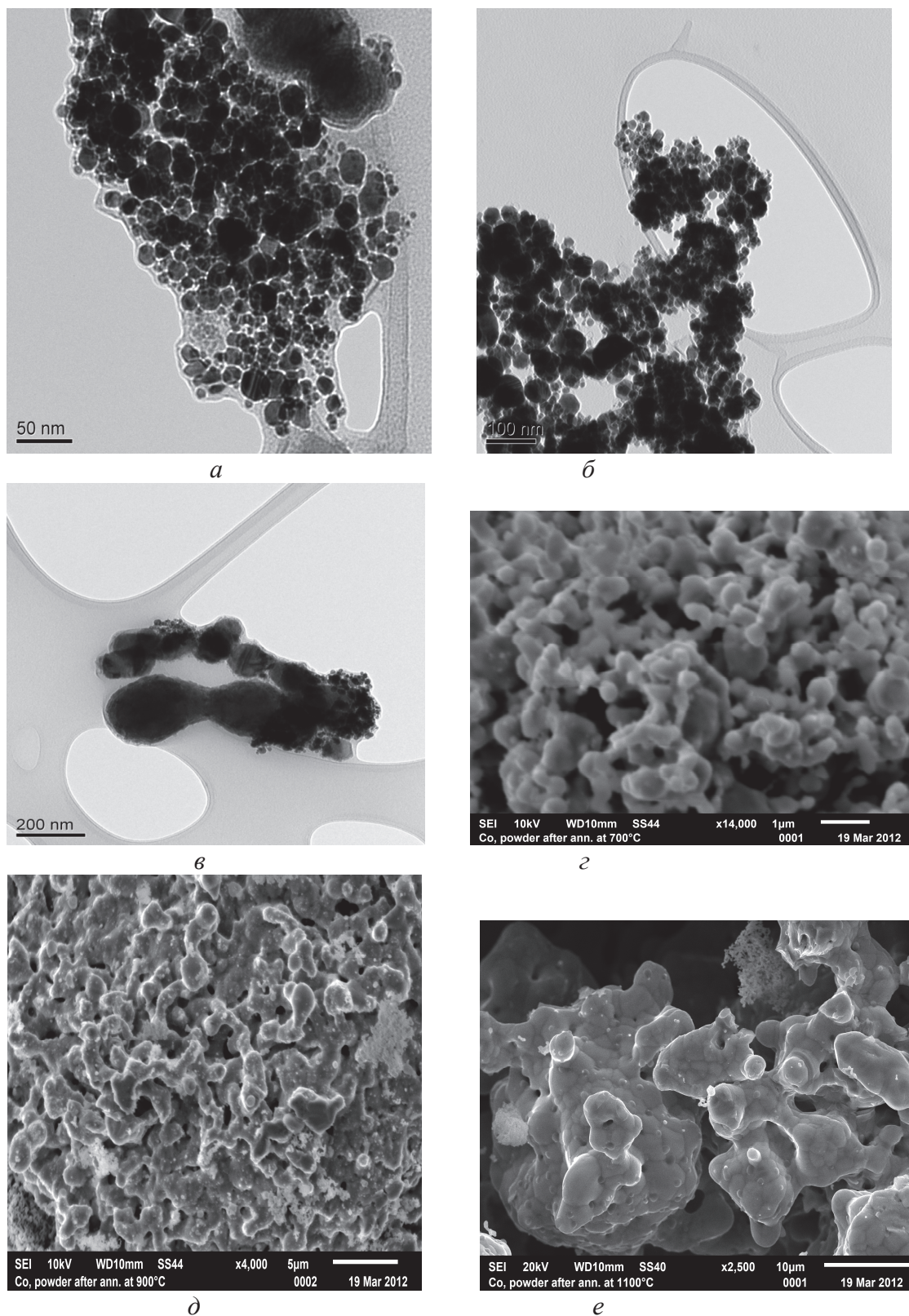


Рис. 1. ПЭМ (а, б, в) и СЭМ (г, д, е) изображения нанопорошка кобальта: а) исходный образец; отжиг при: б) 300; в) 500; г) 700; д) 900; е) 1100 °С

Таблица 1. Результаты количественного фазового анализа

Метод получения	Температура получения, °С	Фаза, объёмная доля, %			
		Со-ГЦК	Со-ГПУ	СоО	Со ₃ О ₄
Плазмохимический синтез	исходный	83	0	2	15
	300	88	6	4	2
	500	82	3	6	9
Химическое диспергирование	200	13	87	Рентгенографически не обнаруживаются	
	300	16	84		
	400	37	63		
	470	53	47		
	500	100	0		
ИК-пиролиз	500	100	0		
	600	100	0		
	700	>98	следы		

Образцы, полученные методом химического диспергирования при восстановлении в интервале 200...470 °С, содержат кобальт двух модификаций: ГЦК и ГПУ (табл. 1). С повышением температуры процесса количество Со-ГЦК увеличивается. В результате восстановления при 500 °С получен однофазный ГЦК-нанопорошок. На частицах присутствует оксидная оболочка толщиной 3–4 нм [11], однако методом рентгенофазового анализа она не обнаруживается.

На дифрактограммах нанопорошков, синтезированных методом ИК-пиролиза, идентифицируются пики металлического кобальта с ГЦК решеткой и углеродной фазы. Оксиды кобальта не обнаруживаются как рентгенофазовым анализом, так и методом электронографии.

Результаты электронно-микроскопических исследований нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом, показали, что исходный образец (рис. 1, а) состоит из частиц двух фракций: мелкой, с размером порядка 20–40 нм, и крупной, размером 150–200 нм. Форма частиц близка к сферической. Исходный нанопорошок слабо агрегирован. После отжига при 300 °С в материале наблюдается образование рыхлых агломератов из частиц мелкой фракции (рис. 1, б). Термообработка при 500 °С приводит к созданию частицами мелкой фракции довольно плотных агломератов (рис. 1, в). До температуры 700 °С признаки спекания и агрегирования не проявляются. В результате термообработки при 700, 900 и 1100 °С средний размер частиц и степень агрегирования резко увеличиваются (рис. 1, з–е).

С повышением температуры термообработки средний арифметический диаметр частиц изменяется от 30 до 800 нм (табл. 2). Образцы, отожжённые при 700, 900 и 1100 °С, наноразмерными уже не являются.

Средний арифметический диаметр исходного и восстановленных при 300 и 500 °С образцов очень незначительно изменяется с увеличением температуры термообработки. Средний объёмный диаметр нанопорошков приблизительно в 2,5 раза выше арифметического, что количественно подтверждает высокую полидисперсность данных материалов.

Таблица 2. Размерные характеристики нанопорошков Со, полученных плазмохимическим синтезом

Температура отжига, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Эффективный диаметр, нм	Средний арифметический диаметр частиц, нм	Средний объёмный диаметр частиц, нм	Средний арифметический диаметр ОКР, нм
Исходный	10,14	67	30	76	29
300	8,41	80	35	86	28
500	7,18	94	40	95	25
700	3,11	217	600	>1000	35
900	0,22	3000	700	>1000	40
1100	0,018	3750	800	>1000	68

До термообработки при 700 °С практически не происходит рост среднего размера ОКР (табл. 2). Увеличение температуры отжига приводит к укрупнению ОКР, особенно значительно в ходе обработки при 1100 °С. Сравнение среднего арифметического диаметра и размеров кристаллитов показывает, что в исходном образце частицы состоят из одной ОКР. С увеличением температуры термообработки количество ОКР в одной частице резко возрастает.

Из результатов СЭМ-исследований нанопорошков, полученных методом химического диспергирования (рис. 2), следует, что образцы сильно агломерированы, каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками. Форма частиц кобальта близка к сферической. При увеличении температуры восстановления средний диаметр наночастиц возрастает от 56 до 83 нм (табл. 3).

Характерной особенностью этих образцов является практически монодисперсный размер частиц порошка при всех температурах получения. При этом средний арифметический диаметр незначительно отличается от среднего объёмного (табл. 3).

Размер ОКР в образцах, восстановленных при температурах 200...400 °С, значительно меньше диаметра частиц. В случае получения нанопорошка при 500 °С размер ОКР резко возрастает (табл. 3). Это может быть связано со структурой материала. Образцы, восстановленные при температурах 200...400 °С, состоят преимущественно из ГПУ-фазы, решётка которой легко деформируется. Нанопорошок, полученный при 500 °С, представляет собой только ГЦК структуру, которая более устойчива к микроскаженим. Однако при любом фазовом составе частицы состоят из нескольких ОКР и, следовательно, имеют внутренние границы раздела.

Таблица 3. Размерные характеристики нанопорошков Со, полученных методом химического диспергирования

Температура восстановления, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Эффективный диаметр, нм	Средний арифметический диаметр частиц, нм	Средний объёмный диаметр частиц, нм	Средний арифметический диаметр ОКР, нм
200	11,6	59	56	58	14
300	9,4	72	66	68	12
400	8,1	84	68	72	10
500	5,2	131	83	86	57

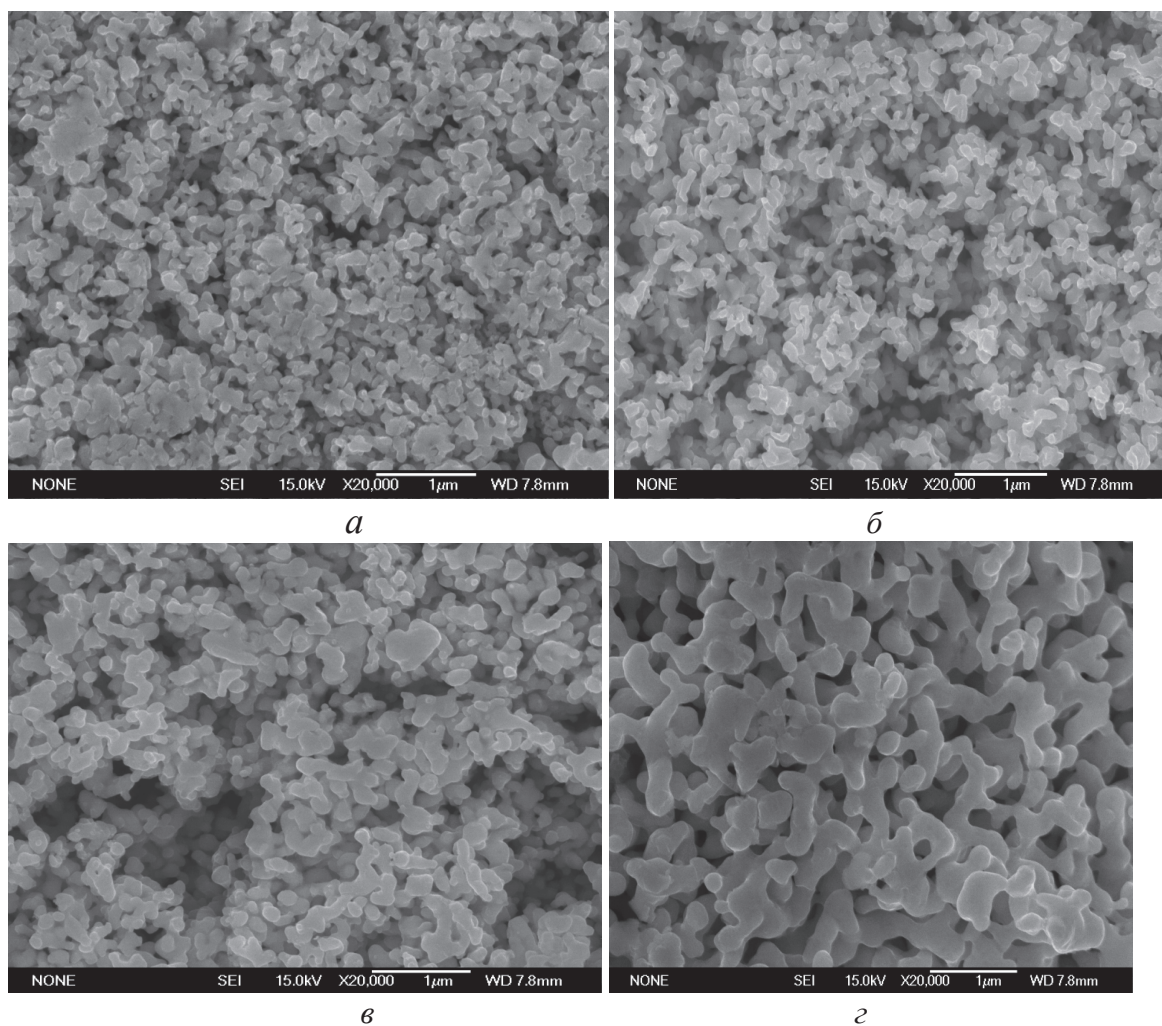


Рис. 2. СЭМ-изображения нанопорошка кобальта, полученного методом химического диспергирования при температурах: а) 200; б) 300; в) 400; г) 500 °С

ПЭМ-изображения нанопорошков, полученных методом ИК-пиролиза, представлены на рис. 3. Как видно из микрофотографий, наночастицы кобальта – темные включения – неравномерно распределены в полупрозрачной матрице. Углеродная фаза представляет собой чешуйки. Наночастицы кобальта, имеющие преимущественно сферическую или близкую к таковой форму, не контактируют друг с другом. Изменение температуры (рис. 3, а, в, г) или времени (рис. 3, а, б) пиролиза не приводит к заметным изменениям в морфологии нанопорошков.

Температура влияет на размеры очень незначительно. Средний арифметический диаметр частиц Co в нанопорошках, полученных при 500 и 600 °С, составляет 9 и 11 нм соответственно. Средний объёмный диаметр примерно в 1,5 раза больше среднего арифметического размера, что вызвано присутствием в нанопорошках небольшого количества крупных металлических включений. Частицы преимущественно состоят из одной ОКР. Размерные характеристики частиц кобальта не изменяются от времени пиролиза в ходе получения при одной и той же температуре (табл. 4).

Таблица 4. Размерные характеристики нанопорошков Co, полученных методом ИК-пиролиза

Время пиролиза при 700°С, мин	Средний арифметический диаметр частиц, нм	Средний объёмный диаметр частиц, нм	Средний арифметический диаметр ОКР, нм
2	13	19	13
5	14	19	13
7	14	19	12
10	13	18	12
15	11	18	12
20	13	20	12
25	15	21	12

Значения удельной поверхности и рассчитанные из нее эффективные диаметры частиц представлены в табл. 2, 3. Как видно, повышение температуры отжига в плазмохимическом методе до 1100 °С приводит к уменьшению удельной поверхности почти на три порядка (табл. 2). Соответственно эффективный диаметр увеличивается от 67 нм в исходном нанопорошке до 3750 нм в порошке, термообработанном при 1100 °С. В методе химического диспергирования восстановление от

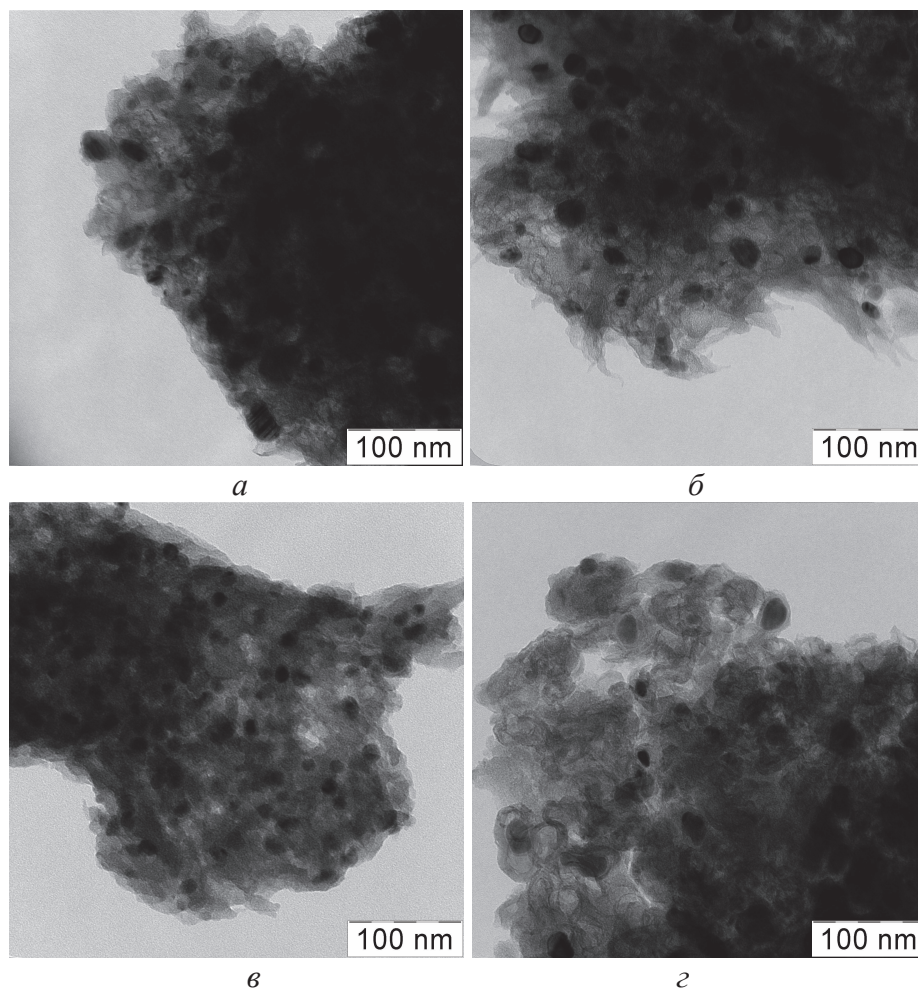


Рис. 3. ПЭМ-изображения нанопорошков C-Co, полученных при температурах: а) 500 °С в течение 2 мин; б) 500 °С в течение 25 мин; в) 600 °С в течение 20 мин; г) 700 °С в течение 5 мин

200 до 500 °С приводит к уменьшению удельной поверхности в два раза и, соответственно, увеличению средних эффективных размеров частиц, что объясняется продолжением процесса агрегирования частиц (табл. 3).

Петли гистерезиса у всех изученных нанопорошков имеют типичный ферромагнитный характер. Кривые симметричны относительно начала координат, что свидетельствует об отсутствии в образцах анизотропии, обусловленной наличием ферромагнитного ядра кобальта и антиферромагнитной оболочки оксидов кобальта [12]. Магнитные характеристики нанопорошков представлены в табл. 5.

Самые низкие значения магнитных свойств наблюдаются в образцах, полученных плазмохимическим синтезом, что, по всей видимости, связано с полидисперсным составом данных нанопорошков. В образцах, полученных методом химического диспергирования, коэрцитивная сила H_c и коэффициент прямоугольности имеют некоторые средние значения, в то время как намагниченность насыщения M_s и остаточная намагниченность M_r самые высокие из изученных материалов. Это может

быть связано с морфологическим строением данных нанопорошков в виде больших агрегатов, в которых частицы контактируют друг с другом.

Наибольший уровень коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности наблюдается в образцах, полученных ИК-пиролизом. Коэффициент прямоугольности M_r/M_s при этом достигает значения, близкого к максимально возможному для произвольно ориентированных частиц, – 0,48 [13]. Высокие значения H_c объясняются тем, что в данных нанопорошках частицы кобальта находятся в однодоменном состоянии, поскольку их средний диаметр составляет около 20 нм [14, 15]. В образцах, полученных при 500 °С в течение 2, 5 и 7 минут, коэрцитивная сила и коэффициент прямоугольности меньше, чем в других нанопорошках, и увеличиваются с ростом времени выдержки. Такая зависимость связана с процессами релаксации в кристаллической решётке металла. По результатам рентгеновской дифрактометрии в образцах, синтезированных при данных условиях, существуют области высокого несовершенства кристалла, близкого к аморфному состоянию. Выдержка в течение 10 минут, по всей видимости, достаточна для формирова-

ния структуры кобальта, близкой к равновесной. При этом магнитные свойства достигают некоторого характерного для нанокобальта значения, и дальнейшая выдержка на величинах H_c и M_r/M_s уже не сказывается. Не влияет на значения этих свойств и повышение температуры до 600 и 700 °С. Низкий уровень намагниченности насыщения в образцах, полученных методом ИК-пиролиза, связан с небольшим количеством наночастиц кобальта в материале – около 20 массовых долей, %.

Таблица 5. Магнитные характеристики нанопорошков кобальта

Метод получения	Условия получения		Коэрцитивная сила H_c , Э	Намагниченность насыщения M_s , Гс·см ³ /Г	Остаточная намагниченность M_r , Гс·см ³ /Г	M_r/M_s
	Температура, °С	Время, мин				
Плазмохимический синтез	исходный	60	193	88	4	0,04
	300	60	283	129	9	0,07
	500	60	214	102	6	0,06
Химическое диспергирование	200	60	365	148	29	0,21
	300	60	539	121	38	0,32
	400	60	204	137	18	0,13
	500	60	152	147	16	0,11
ИК-пиролиз	500	2	280	11,0	3,5	0,32
		5	500	12,5	4,4	0,35
		7	584	14,7	5,0	0,34
		10	625	11,0	4,4	0,40
		15	650	12,1	4,8	0,40
		20	625	11,8	4,8	0,40
	600	25	675	14,6	5,8	0,40
		2	677	19,7	8,7	0,44
		5	621	19,6	8,6	0,44
		7	651	20,1	9,0	0,45
		10	636	23,3	10,3	0,44
		15	647	22,0	9,8	0,45
		20	661	23,6	10,7	0,45

Размерные зависимости коэрцитивной силы изученных нанопорошков приведены на рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркетинговое исследование рынка нанопорошков // Российская национальная нанотехнологическая сеть. URL: <http://www.rusnanonet.ru/goods/68306/> (дата обращения: 12.02.2014).
2. Матюшенко И.Ю., Вовк В.А., Моисеенко Ю.Н. Перспективы развития нанотехнологий в России // БизнесИнформ. – 2011. – № 6. – С. 17–25.
3. Возможности применения нанопорошков в атомной энергетике / В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, С.И. Гречишников, С.А. Коровин // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 555–563.
4. Бучаченко А.Л. Нанохимия. Прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 419–437.
5. Захаров Ю.А., Колмыков Р.П. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 137–140.

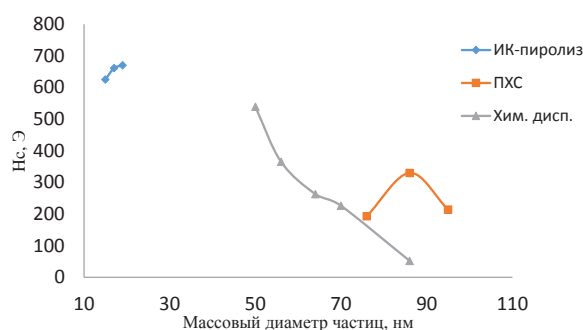


Рис. 4. Размерные зависимости коэрцитивной силы

Как известно [12, 16], размерная зависимость коэрцитивной силы представляет собой кривую с экстремумом, максимум которой для наночастиц кобальта приходится по разным оценкам на интервал 20–35 нм [17–20]. Соответственно, значения коэрцитивной силы у нанопорошков, полученных ИК-пиролизом, находятся на левой части графика. При этом H_c несколько увеличивается с ростом объёмного диаметра частиц. Для нанопорошков кобальта, полученных методом химического диспергирования, значения коэрцитивной силы лежат на правой части графика, монотонно уменьшаясь с увеличением размера частиц. Изменение H_c в образцах, полученных плазмохимическим методом, носит сложный характер и обусловлено, очевидно, полидисперсным составом материала.

Выводы

В результате проведённых исследований:

- 1) установлено, что во всех исследованных порошках форма наночастиц близка к сферической;
 - 2) показано, что дисперсные характеристики, фазовый состав и магнитные свойства нанопорошков обусловлены методом и условиями получения;
 - 3) взаимозаменяемость изученных нанопорошков в технологических цепочках невозможна.
6. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40. – № 2. – С. 120–125.
 7. Самсонова Т.В. Разработка условий получения ультрадисперсных материалов на основе Fe, Co, Ni с регулируемыми свойствами: дис... канд. техн. наук. – М., 1994. – 183 с.
 8. Ефимов М.Н. Металл-углеродные наноконпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и металлов платиновой группы: дис... канд. хим. наук. – М., 2009. – 165 с.
 9. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллитов. Теоретические и практические аспекты методов. Ч. 1 // Материаловедение. – 1998. – № 4. – С. 2–9.
 10. Perov N., Radkovskaya A. A vibrating Sample Anisometer // Proceeding of 1 and 2 Dimensional Magnetic Measurements and testing. – Austria, Bad-Gastain, 20–21 September, 2000. – Vienna: Vienna Magnetic Group report, 2001. – P. 104–108.

11. Исследование процессов окисления нанопорошков кобальта и никеля / Д.В. Лысов, Э.Л. Дзидзигури Ж.Е. Яхьева, Д.В. Кузнецов // Изв. Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 3–6.
12. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
13. Василевский Ю.А. Носители магнитной записи. – М.: Искусство, 1989. – 287 с.
14. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов и др. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539–574.
15. Gudoshnikov S., Liubimov B., Matveets L., et al. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 258–259. – P. 54–56.
16. Size effect and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. URL: <http://ac.els-cdn.com> (дата обращения: 02.12.2014).
17. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтосодержащих наночастиц // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 3–47.
18. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 365 с.
19. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 246 с.
20. Magnetic properties of systems with cobalt // Journal of Alloys and Compounds. URL.: <http://ac.els-cdn.com> (дата обращения: 02.12.2014).

Поступила 07.02.2014 г.

UDC 621.762

EFFECT OF COBALT PRODUCTION METHOD ON PROPERTIES OF ITS NANOPOWDERS

Ella L. Dzidziguri,

Cand. Sc., National University of Science and Technology «MISIS», Russia, 119049, Moscow, Leninskiy prospect, 4. E-mail: avrore@gmail.com

Galina P. Karpacheva,

Dr. Sc., A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Russia, 119991, Moscow, Leninskiy prospect, 29. E-mail: gpk@ips.ac.ru

Nikolai S. Perov,

Dr. Sc., Lomonosov Moscow State University, Russia, 119991, Leninskie Gory, 1, bd. 2. E-mail: perov@magn.ru

Andrey V. Samokhin,

Cand. Sc., Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Russia, 119991, Moscow, Leninskiy prospect, 49. E-mail: samokhin@imet.ac.ru

Nadezhda V. Shatrova,

National University of Science and Technology «MISIS», Russia, 119049, Moscow, Leninskiy prospect, 4. E-mail: shatrova@isis.ru

The relevance of work is caused by the necessity to produce industrially cobalt nanopowders with specified properties.

The aim of the research: to obtain cobalt nanopowder by plasmachemical synthesis, sol-gel and infrared pyrolysis methods; to determine and to compare their characteristics.

Research methods: the X-ray phase qualitative and quantitative analysis, the average size calculation of coherent-scattering region and coherent-scattering region distribution by the sizes, the transmission and scanning electronic microscopy, the electron diffraction analysis, the calculation of the average size of particles with software, the method of low-temperature nitrogen adsorption, the mass spectrometry, the vibration magnetometry.

The results: The authors have studied phase qualitative and quantitative compositions, disperse characteristics, morphology, magnetic properties of cobalt nanopowders obtained by three methods and have determined dimensional dependences of coercive force. It was ascertained that the nanopowders have similar morphology, but various qualitative and quantitative compositions, disperse characteristics and magnetic properties. It is impossible to interchange these materials technologically.

Key words:

Nanopowders, phase composition, morphology, dispersion, magnetic properties.

REFERENCES

1. Marketingovoe issledovanie rynka nanoporoshkov [Marketing research of the market of nanopowders]. *Rossiyskaya natsionalnaya nanotekhnologicheskaya set* [Russian national nanotechnological network]. Available at: <http://www.rusnanonet.ru/gods/68306/> (accessed 12 February 2014).
2. Matyushenko I.Yu., Vovk V.A., Moiseenko Yu.N. Perspektivy razvitiya nanotekhnologiy v Rossii [Prospects of development of nanotechnologies in Russia]. *BusinessInform*, 2011, vol. 7, no 6, pp. 17–25.
3. Petrunin V.F., Popov V.V., Grechishnikov S.R., Korovin S.A. Vozможnosti primeneniya nanoporoshkov v atomnoy energetike [Possibilities of application of nanopowders in nuclear power engineering]. *Yadernaya fizika i inzhiniring – Nuclear physics and engineering*, 2013, vol. 4, no 6, pp. 555–563.
4. Buchachenko A.L. Nanokhimiya. Pryamoy put k vysokim tekhnologiyam novogo veka [Nanotechnology. Direct way to achieve high technologies of the new century]. *Uspekhi khimii*, 2003, vol. 72, no. 5, pp. 419–437.
5. Zakharov Yu., Kolmykov R.P. Poluchenie nanorazmernykh poroshkov nikelya i kobalta [Production of nano-sized powders of Nickel and cobalt for modern industry]. *Polzunovskiy Vestnik*, 2008, no 3, pp. 137–140.
6. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. Plazmokhimiicheskie protsessy sozdaniya nanodispersnykh poroshkovykh materialov [Plasma-chemical processes of creation of nano-dispersed powder materials]. *Khimiya vysokikh energy – High energy chemistry*, 2006, vol. 40, no. 2, pp. 120–125.
7. Samsonova T.V. *Razrabotka usloviy polucheniya ultradispersnykh materialov na osnove Fe, Co, Ni s reguliruemymi svoystvami*. Diss. Kand. nauk [Development of the conditions for obtaining nano-materials on the basis of Fe, Co, Ni adjustable properties. Cand. Diss.]. Moscow, 1994. 183 p.
8. Efimov M.N. *Metall-uglerodnye nanokompozity na osnove IR-pirrolizovannogo poliakrilonitrila i metallov platinovoy gruppy*. Diss. Kand. nauk [Metal-carbon nanocomposites based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile and platinum group metals. Cand. Diss.]. Moscow, 2009. 165 p.
9. Selivanov V.N., Smyslov E.F. Ekspress metody rentgenovskogo analiza raspredeleniy kristallitov i dislakatsionnoy struktury deformirovannykh polikristallov. Teoreticheskie i prakticheskie aspekty metodov [Express methods of X-ray analysis of the distributions of crystallites and dislocation structure deformed of polycrystals. Theoretical and practical aspects of methods]. *Materialovedenie – Materials science*, 1998, no. 4, P. 1, pp. 2–9.
10. Perov N., Radkovskaya A. *A vibrating Sample Anisometer, Proceeding of 1 and 2 Dimensional Magnetic Measurements and testing*. Austria, Bad-Gastain, 20–21 September, 2000. Vienna Magnetic Group report, 2001, pp. 104–108.
11. Lysov V., Dzidziguri E.L., Yakhieva Zh.E., Kuznetsov D.V. Issledovanie protsessov okkisljeniya nanoporoshkov kobalta i nikelya [Study of oxidation of cobalt and nickel nanopowders]. *Izv. vuzov. Powder metallurgy and functional coatings*, 2013, no. 3, pp. 3–6.
12. Vonsovskiy S.V. *Magnetism* [Magnetism]. Moscow, Nauka, 1984. 208 p.
13. Vasilevsky Yu.A. *Nositeli magnitnoy zapisi* [Magnetic recording Media]. Moscow, Art, 1989. 287 p.
14. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. Magnitnye nanochastitsy: metody polucheniya, stroenie, svoystva [Magnetic nanoparticles: the methods of obtaining, structure, properties]. *Uspekhi khimii*, 2005, vol. 74, no. 6, pp. 539–574.
15. Gudoshnikov S., Liubimov B., Matveets L. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, vol. 258–259, pp. 54–56.
16. Size effect and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. Available at: <http://ac.els-cdn.com> (accessed 02 February 2014).
17. Gubin S.P., Koksharov Yu.A. Poluchenie, stroenie i svoystva magnitnykh materialov na osnove kobaltsoderzhashchikh nanochastits [Obtaining, structure and properties of magnetic materials based on the seafloor nanoparticles]. *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials*, 2002, vol. 38, no. 11, pp. 3–47.
18. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. *Nanomaterialy* [Nanomaterials]. Moscow, BINOM. Knowledge laboratory, 2010. 365 p.
19. Nepiyko S.A. *Fizicheskie svoystva malykh metallicheskich chastits* [Physical properties of small metal particles]. Kyiv, Naukova Dumka, 1985. 246 p.
20. Magnetic properties of systems with cobalt. *Journal of Alloys and Compounds*. Available at: <http://ac.els-cdn.com> (accessed 02 February 2014).

УДК 665.613: 543.631:(543.88+543.4+543.51+543.54)

СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ ЭФИРНЫЕ И СУЛЬФИДНЫЕ МОСТИКИ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Антипенко Владимир Родионович,

д-р хим. наук, проф., ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Чешкова Татьяна Викторовна,

канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: chtv12@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения и обобщения информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтовых компонентов нетрадиционных источников углеводородного сырья – тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, для решения проблем их добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов.

Цель работы: установление состава и строения фрагментов молекул масляных компонентов, связанных через кислород и серу в нефтях и природных битумах.

Методы исследования: химические реакции разрыва простых и сложноэфирных связей с использованием VB_3 , восстановление образовавшихся бромидов алюмогидридом лития, реакции разрушения C-S связи в алифатических и насыщенных циклических фрагментах молекул нефтяных сульфидов, методы ИК-Фурье-, ЯМР 1H и хроматомасс-спектрометрии.

Результаты: Впервые показано, что алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны и фенантрены присутствуют в маслах тяжелой высоковязкой маальты Ашальчинского месторождения не только в молекулярной форме, но и в «связанном» виде в составе компонентов так называемой «неразделяемой сложной смеси». Связь алкилтриметилбензолов и алкилциклогексанов с другими структурными фрагментами осуществляется как через эфирные, так и сульфидные мостики. Изменения в составе хейлантанов, гопанов и фенантронов наблюдаются только после проведения реакции разрушения сульфидных мостиков. Поэтому для этих соединений характерна только «серосвязанная» форма.

Ключевые слова:

Природный битум, масла, «неразделяемая сложная смесь», «связанные» соединения, состав.

Введение

Получение, накопление и обобщение информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтовых компонентов тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходимо для решения проблем их добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов. Для большинства перечисленных объектов даже анализ низкомолекулярных компонентов (масел) методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) дает ограниченную информацию. Это обусловлено тем, что в хроматограммах наряду с узкими пиками идентифицируемых соединений всегда присутствует так называемый «горб», в котором сосредоточено более 50 % (иногда 90...95 %) компонентов масел. Состав этих соединений, названных в [1–3] «неразделяемая сложная смесь» (НСС), не поддается идентификации традиционным вариантом метода ГХ-МС. Авторы одной из концепций химической природы НСС [4] полагают, что она «состоит из большого числа связанных через серу или кислород углеродных скелетов с короткими алкильными цепями. Эти углеродные скелеты являются частью олигомерных структур различной, относительно невысокой молекулярной массы...». В пользу этой концепции свидетельствует установленное нами заметное изменение от-

носительного содержания, группового и молекулярного состава некоторых соединений (гопаны, алкилбензолы, нафталины, дибензотиофены) в летучих продуктах флэш-пиролиза масел высокосернистого природного асфальтита при изменении температуры пиролиза от 400 до 650 °С [5, 6]. Эти результаты указывают на наличие в маслах высокомолекулярных компонентов, в которых некоторые соединения находятся в «связанной» форме. Такие компоненты в маслах нефтей и природных битумов могут составлять основную часть НСС. В работах [7, 8] было показано, что некоторая часть структурных фрагментов в молекулах асфальтовых природных битумов связана между собой сульфидными и эфирными мостиками. Такой тип связи между структурными фрагментами может быть характерен и для масел нефтей и природных битумов.

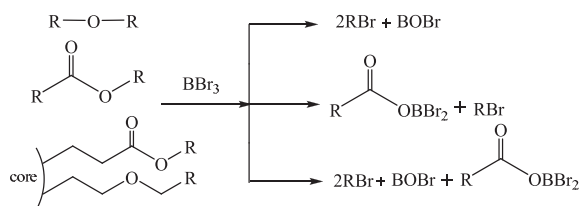
Целью настоящей работы является установление состава и строения фрагментов молекул масляных компонентов, связанных через кислород и серу в нефтях и природных битумах.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на маслах (МAB), выделенных из природного битума (маальты) Ашальчинского месторождения, расположенного на территории Волго-Уральской нефтегазоносной про-

винции [9]. Для выделения МАБ была использована методика [10], включающая осаждение асфальтенов 40-кратным избытком гексана, последующее разделение деасфальтенизата адсорбционной хроматографией на силикагеле на масла, элюированные смесью гексана и бензола (70:30 по объему) и смолы, элюированные смесью этанола и бензола (50:50 по объему).

Для разрыва простых и сложноэфирных связей использовали реакцию с VBr_3 , протекающие по следующей схеме:



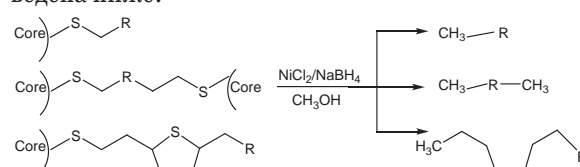
Строение структурных фрагментов R в составе исходных эфиров выявляется путем ГХ-МС-анализа продуктов восстановления образовавшихся бромидов алюмогидридом лития [11].

К предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа навеске масел (1,5 г) добавляли 40 см³ 1,6 М раствора VBr_3 в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли к ней 80 см³ диэтилового эфира, а после дистиллированную воду (40 см³). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором KCl, растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Выход растворимого продукта – 89,0 мас. %. Кроме жидкого продукта был получен с небольшим выходом (11,0 %) нерастворимый продукт. Оба продукта были подвергнуты реакции восстановления. К 50 см³ тетрагидрофурана (ТГФ) добавляли 0,4780 г алюмогидрида лития. В течение 0,5 ч из капельной воронки добавляли 0,1626 г алкилбромидов. Реакцию проводили при температуре 66 °С, при постоянном перемешивании в течение 5 ч. По окончании реакции для разложения непрореагировавшего алюмогидрида лития осторожно добавляли абсолютный спирт, затем смесь абсолютного спирта с водой в соотношении 1:1. Заканчивали разложение добавлением концентрированной соляной кислоты. Продукты восстановления растворяли в бензоле, отмывали дистиллированной водой от HCl до нейтральной среды. Полученный раствор сушили от воды сульфатом натрия и промывали бензолом. Бензол отгоняли в вакууме.

Продукт восстановления образца, содержащего жидкие бромиды (ПВЖБ) по внешнему виду и консистенции не отличался от МАБ. Его анализ проводили без дополнительного разделения. При восстановлении нерастворимого продукта более половины массы образца (60,0 %) переходила в раствор. Хроматографическое разделение раствори-

мой части продукта восстановления аналогично описанному выше разделению деасфальтенизата. Была получена неполярная фракция (ПВНБ-НФ, выход 68,6 %), похожая на нефтяные масла, и полярная фракция, похожая на смолы.

Для разрушения C-S связи в сульфидных мостиках использовали реакцию, схема которой приведена ниже:



где R – структурный фрагмент. Условия реакции позволяют быстро и эффективно разрушать C-S связь в алифатических и насыщенных циклических фрагментах молекул нефтяных компонентов. Сера сульфидных мостиков удаляется в виде сероводорода, который связывается, образуя сульфид никеля. Процесс осуществляли следующим образом. К исходному образцу масел (0,5 г) добавляли $NiCl_2$ (0,5 г), тетрагидрофуран (50 см³) и метанол (50 см³), перемешивали 30 мин. Далее в течение 16 ч небольшими порциями добавляли $NaBH_4$ (1,5 г). Затем смесь центрифугировали. Органический слой отделяли, остаток экстрагировали гексаном. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над Na_2SO_4 , растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Полученный продукт разрушения сульфидных мостиков (ПРСМ) по внешнему виду не отличался от МАБ и анализировался без разделения.

Описанные методики ранее были использованы для установления строения структурных фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в молекулах наиболее высокомолекулярных компонентов нефтей и битумов – смол и асфальтенов [7, 8].

Исходные МАБ, а также полученные продукты были проанализированы с помощью методов ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и ГХ-МС. ИК-спектры регистрировали с помощью FTIR-спектрометра «NICOLET 5700» в области 400...4000 см⁻¹. Образцы растворяли в CCl_4 , наносили на пластины из KBr. Полученные пленки высушивали. Спектры ЯМР ¹H регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» при 300 МГц в растворах $CDCl_3$. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах рассчитано исходя из площади сигналов в соответствующих областях спектра: для H_{ar} – (6,6...8,5 м.д.), H_{α} – (2,2...4,0 м.д.), H_{β} – (1,1...2,1 м.д.), H_{γ} – (0,3...1,1 м.д.). Где H_{ar} – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах; H_{α} – доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур; H_{β} и H_{γ} – доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно.

ГХ-МС-анализ проводили с использованием DFS прибора «TERMO-scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 град./мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров веществ, элюированных из колонки, осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового распределения различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному иному току с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений проводили с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02.

Результаты и их обсуждение

Продукты, полученные после разрушения в компонентах МАБ сульфидных (ПРСМ) и эфирных мостиков (ПВЖБ, ПВНБ-НФ), отличаются от исходных МАБ по своему составу. Об этом свидетельствуют результаты их анализа с помощью ИК-спектрометрии (табл. 1).

В ИК-спектрах исходных МАБ и полученных продуктов присутствуют полосы поглощения, соответствующие ароматическим (3050, 1600, 880...740 см⁻¹), алифатическим (2970...2800, 1465, 1380, 720 см⁻¹), кислородсодержащим (3650...3150, 1770...1650 см⁻¹) и сульфоксидным (1030 см⁻¹) структурным фрагментам. Для оценки различия в относительном содержании структурных фрагментов в изученных образцах мы использовали отношения оптических плотностей некоторых полос поглощения [12].

Таблица 1. Соотношение оптической плотности некоторых полос в ИК-спектрах

Образец	D_{1600}/D_{720}	D_{750}/D_{720}	D_{1700}/D_{1465}	D_{1740}/D_{1465}	D_{1030}/D_{1465}
МАБ	0,80	0,98	0,04	0,02	0,12
ПРСМ	0,92	1,06	0,07	0,07	0,19
ПВЖБ	1,01	0,79	0,19	0,11	0,24
ПВНБ-НФ	0,17	0,26	0,02	0,03	0,06

Наименьшее отличие от МАБ по значению спектральных коэффициентов D_{1600}/D_{720} и D_{750}/D_{720} , отражающих соотношение между содержанием ароматических и алифатических структурных фрагментов, характерно для ПРСМ. В то же время их отличие по относительному содержанию карбонильных (D_{1700}/D_{1465} и D_{1740}/D_{1465}) и сульфоксидных (D_{1030}/D_{1465}) функциональных групп выражено в большей степени. Более яркими отличиями от МАБ по спектральным коэффициентам, представленным в табл. 1, характеризуются продукты, полученные при разрушении эфирных мостиков. Причем, ПВЖБ содержат в своих молекулах го-

раздо больше ароматических структурных фрагментов, сульфоксидов и карбонильных функциональных групп, чем ПВНБ-НФ.

Сходство и различие изученных образцов проявляется по результатам их анализа с помощью ЯМР ¹H. Как видно из табл. 2, относительное содержание всех типов протонов в ПРСМ мало отличается от МАБ. В то же время ПВЖБ и ПВНБ-НФ существенно отличаются от МАБ и между собой параметрами, характеризующими содержание ароматических структур (H_{ar} , H_{α}). Повышенное относительное содержание протонов в метиленовых группах алифатических фрагментов (H_{β}) в ПВНБ-НФ по сравнению с другими образцами свидетельствует в пользу увеличения доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в их молекулах.

Таблица 2. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах МАБ и полученных продуктов

Образец	H_{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
	%			
МАБ	4,47	13,32	59,43	22,78
ПРСМ	4,41	11,82	60,37	23,40
ПВЖБ	3,13	9,79	64,51	22,58
ПВНБ-НФ	1,01	2,61	74,76	21,61

Из результатов, полученных с использованием ГХ-МС, следует, что разрушение сульфидных и эфирных мостиков в компонентах МАБ приводит к заметному изменению характера элюирования НСС, а также молекулярно-массового распределения среди алкилтриметилбензолов и алкилциклогексанов. Менее заметные изменения и только после разрушения сульфидных мостиков произошли в молекулярном составе тритерпанов и фенантронов.

На хроматограммах по полному ионному току ПВЖБ и ПРСМ по сравнению с МАБ наблюдается сдвиг начала элюирования НСС и максимума её распределения в область меньших времен. Такой же сдвиг для этих образцов наблюдается и на масс-хроматограммах, реконструированных по характеристическим фрагментным ионам (рис. 1, 2). Наблюдаемый сдвиг свидетельствует о появлении в ПВЖБ и ПРСМ компонентов с более низкой молекулярной массой – продуктов частичного разрушения высокомолекулярных компонентов в НСС исходных МАБ.

Наиболее яркие изменения после разрушения сульфидных и эфирных мостиков произошли в молекулярно-массовом распределении алкилтриметилбензолов. Из рис. 1, б, в видно, что в соответствующих образцах существенно возросло относительное содержание гомологов состава C₁₃-C₁₆, пики которых едва заметны в масс-хроматограмме МАБ (рис. 1, а). Что свидетельствует о наличии «связанных» форм тетразамещенных бензолов в составе НСС масел Ашальчинского битума

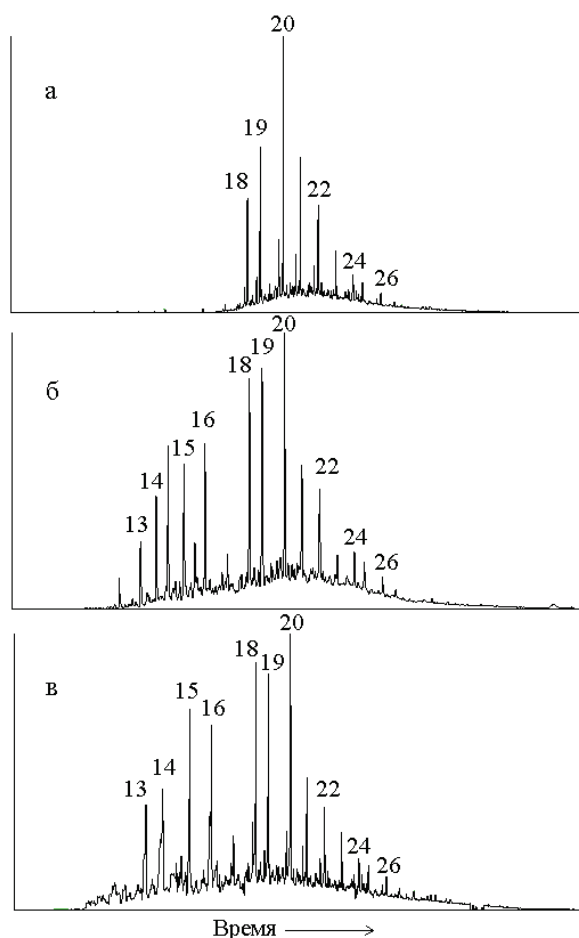


Рис. 1. Масс-хроматограммы по ионам с $m/z=133+134$ (алкилтриметилбензолы) исходных МАБ (а), ПВЖБ (б) и ПРСМ (в). Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле

Из рис. 2, б, в видно, что после разрушения эфирных и сульфидных мостиков в масс-хроматограммах ПВЖБ и ПРСМ четко проявился гомологический ряд алкилциклогексанов $C_{14}-C_{23}$. В исходных МАБ наличие этих соединений было выражено в гораздо меньшей степени (рис. 2, а).

Только после разрушения сульфидных мостиков произошло изменение молекулярно-массового распределения тритерпанов. По сравнению с исходными маслами в 2 раза уменьшилось отношение трициклических (хейлантаны) и пентациклических (гопаны) тритерпанов [9]. В этом же образце более чем в 2,5 раза уменьшилось отношение хейлантаны/метилфенантрены. Что свидетельствует о том, что в МАБ для гопанов и метилфенантронов относительное содержание «серосвязанной» формы выше, чем для хейлантанов.

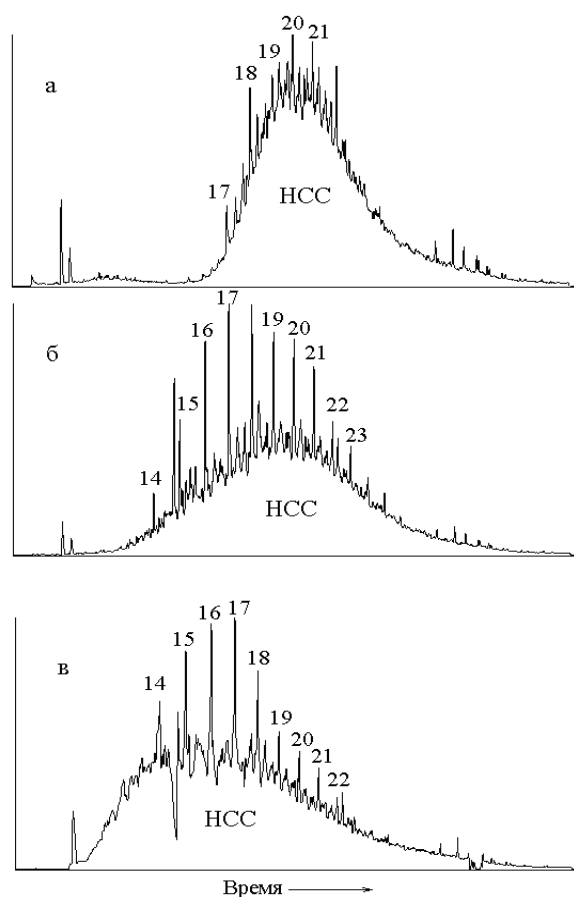


Рис. 2. Масс-хроматограммы по ионам с $m/z=82+83$ (алкилциклогексаны) МАБ (а), ПВЖБ (б) и ПРСМ (в). Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле

Выводы

Использование селективных химических реакций для разрыва сульфидных и эфирных мостиков в компонентах масел природного битума Ашальчинского месторождения с последующим анализом полученных продуктов свидетельствует о наличии в изученных маслах высокомолекулярных компонентов, в которых некоторые соединения находились в «связанной» форме. Установлено, что алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны и феноантрены присутствуют в маслах Ашальчинского природного битума не только в молекулярной форме, но и в «связанном» виде в составе компонентов так называемой «неразделяемой сложной смеси». Причем, связь алкилтриметилбензолов и алкилциклогексанов с другими структурными фрагментами «неразделяемой сложной смеси» осуществляется как через эфирные, так и сульфидные мостики. Для хейлантанов, гопанов и феноантронов характерна только «серосвязанная» форма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tomson S.T., Eglinton G. Composition and sources of pollutant hydrocarbons in Severn Estuary // *Marine pollution bulletin*. – 1978. – № 9. – P. 134.
- Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum // *Nature*. – 1990. – V. 334. – № 6267. – P. 648–650.
- Killops S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum // *Organic geochemistry*. – 1990. – V. 15. – № 2. – P. 147–160.
- Van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1109–1118.
- Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Флэш пиролиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 87–91.
- Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 403–412.
- Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strausz // *Energy & Fuels*. – 1997. – V. 11. – № 6. – P. 1171–1187.
- Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji, E.M. Lown, P. Peng // *Energy & Fuels*. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 207–227.
- Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, Н.П. Лебедев, Г.А. Петров. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
- Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
- Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // *Energy & Fuels*. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 248–265.
- Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.

Поступил 18.11.2013 г.

UDC 665.613: 543.631:(543.88+543.4+543.51+543.54)

**COMPOSITION OF THE COMPOUNDS BONDED VIA ETHER, ESTER AND SULFIDE LINKAGES
IN OILS OF NATURAL BITUMEN FROM ASHALCHINSKOYE DEPOSIT**

Vladimir R. Antipenko,

Dr. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
Russia, 634021, Tomsk, Akademichesky avenue, 4. E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Cheshkova,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, 634021, Tomsk,
Akademichesky avenue, 4. E-mail: chtv12@mail.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the necessity to obtain and summarize the information on composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources – heavy high-viscosity oils and natural bitumen, to solve the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained.

The main aim of the study is to establish compositions and structures of molecular fragments in oily components bonded via oxygen and sulfur in petroleum and natural bitumen.

The methods used in the study: chemical reactions of ether and ester bonds ruptures using BBr_3 , reduction of the formed bromides with lithium aluminumhydride, reactions of C-S bond destruction in aliphatic and saturated cyclic fragments of oil sulfide molecules, methods of IR-Fourier-, NMR 1H and gas chromatography-mass spectrometry.

The results: It was shown for the first time that alkyltrimethyl benzenes, alkylcyclohexanes, cheilanthanes, hopanes and phenanthrenes occur in oils of heavy high-viscosity maltha of Ashalchinskoye deposit not only in molecular but also in the «bonded» forms in the components of the so-called «unresolved complex mixture». The alkyltrimethyl benzenes and alkylcyclohexanes are bonded with other structural fragments both via ether, ester and sulfide linkages. The changes in cheilanthanes, hopane and phenanthrene compositions are observed only after the destruction of sulfide bridges.

Therefore only «sulfur-bonded» form is typical to these compounds.

Key words:

Natural bitumen, oils, «unresolved complex mixture», «bonded» compounds, composition.

REFERENCES

1. Tomson S.T., Eglinton G. Composition and sources of pollutant hydrocarbons in Severn Estuary. *Marine pollution bulletin*, 1978, no. 9, p. 134.
2. Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 1990, vol. 334, no. 6267, pp. 648–650.
3. Killops S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum. *Organic geochemistry*, 1990, vol. 15, no. 2, pp. 147–160.
4. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates. *Energy & Fuels*, 2003, vol. 17, no. 4, pp. 1109–1118.
5. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Flash pyrolysis of natural asphaltite, and its resin-asphaltene and oil components. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2019, vol. 315, no. 3, pp. 87–91.
6. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Sostav letuchikh produktov flesh-piroliza prirodnogo asfaltita, ego smolisto-asfalttenovykh i maslyanykh komponentov [Composition of volatile products of flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 6, pp. 373–382.
7. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy & Fuels*, 1997, vol. 11, no. 6, pp. 1171–1187.
8. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M., Peng P. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications. *Energy & Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 207–227.
9. Kayukova G.P., Romanov G.V., Muslimov R.K.H., Lebedev N.P., Petrov G.A. *Khimiya i geokhimiya permskikh bitumov Tatarstana* [Permian bitumens of Tatarstan. Chemistry and Geochemistry]. Moscow, Nauka, 1999. 304 p.
10. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey* [Modern Oil Investigation Techniques]. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva (Eds.). Leningrad, Nedra, 1984. 431 p.
11. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jingshan asphaltene and kerogens. *Energy & Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 248–265.
12. Bolshakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov* [Infrared Spectra of Arenes]. Novosibirsk, Nauka, 1989. 230 p.

УДК 538.975

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ С АНОМАЛЬНЫМИ ТЕПЛОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Дедова Елена Сергеевна,

инженер ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск,
пр. Академический, дом 2/4. E-mail: lsdedova@yandex.ru

Шадрин Владимир Сергеевич,

студент физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский государственный университет», Россия,
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 36. E-mail: vshadrin91@gmail.com

Губанов Александр Иридиевич,

канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотр. ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии
наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, дом 3.
E-mail: gubanov@niic.nsc.ru

Кульков Сергей Николаевич,

д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лаб. физики наноструктурных
функциональных материалов ФГБУН Институт физики прочности
и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, дом 2/4.
E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена недостатком систематических исследований структурно-фазовых превращений вольфрамата циркония при повышении температуры.

Цель работы: изучение структуры и свойств вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом.

Методы исследования: высокотемпературный *in situ* рентгенофазный и рентгеноструктурный анализы; уточнение структуры методом Ритвельда проводилось в программе TOPAS v.4.2 (Bruker); термогравиметрическая дифференциально-сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

Результаты: Показано, что вольфрамат циркония состоит из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру. Полученный материал стабилен в температурном диапазоне от 25 до 540 °С. Повышение температуры инициирует изменение структуры, приводящее к разложению ZrW_2O_8 на ZrO_2 и WO_3 . Вольфрамат циркония, полученный гидротермальным синтезом, имеет отрицательный коэффициент теплового расширения от 25 до 750 °С.

Ключевые слова:

Вольфрамат циркония, отрицательный коэффициент теплового расширения, гидротермальный синтез, фазовые превращения, металлокерамика.

Введение

Исследование материалов, обладающих аномальными тепловыми свойствами, является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения, поскольку композиционные материалы, полученные с добавлением таких материалов, могут найти широкое применение, например, в микроэлектронике [1], медицине [2], производстве высокоточных оптических зеркал [3]. Введение частиц, обладающих отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР), в металл позволяет реализовать не только дисперсное упрочнение материала, но и увеличить его прочность за счет формирования внутренних сжимающих напряжений, вызванных разностью коэффициентов теплового расширения исходных компонентов. В связи с вышесказанным, вольфра-

мат циркония является перспективным материалом благодаря изотропному отрицательному коэффициенту теплового расширения в области от очень низких (-270 °С) до высоких (770 °С) температур [4].

Известно, что решающее влияние на структуру и, как следствие, на свойства материала оказывает метод получения. Гидротермальный метод позволяет синтезировать порошки с высокой степенью гомогенности и с маленьким размером частиц. Получение вольфрама циркония гидротермальным методом основано на низкотемпературном разложении прекурсора $ZrW_2O_7(OH_{1,5}, Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ [5]. Тем не менее, в настоящее время наблюдается недостаток систематических исследований структурно-фазовых превращений при нагреве вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение структуры и свойств вольфрамата циркония, полученного гидротермальным методом.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для получения прекурсора использовали: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и HCl (х.ч.). Гидротермальная реакция осуществлялась при температуре 160°C в течение 36 часов. Для получения монофазного порошка ZrW_2O_8 синтезированный прекурсор отжигали при температуре 570°C в течение 1 часа на воздухе. Тепловой режим выбран в соответствии с результатами, полученными в [5].

Высокотемпературные *in situ* рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования порошка проводились на дифрактометре Bruker D8 с фильтрованным $\text{CuK}\alpha$ излучением. Уточнение атомных координат и межатомных расстояний проводилось с помощью метода Ритвельда [6] в программе TOPAS v.4.2 (Bruker). Термический анализ осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter в платиновом тигле в кислород-аргоновой смеси (20 % O_2). Исследование формы и размеров частиц проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100.

Результаты

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что порошок ZrW_2O_8 состоял из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру (рис. 1). Средний размер блоков и средний поперечный размер вытянутых частиц, определенные методом случайных секущих [7], составили 0,2 мкм. Средний продольный размер был равен 1,3 мкм. Проведенный EDAX анализ показал, что количество атомов составляло $\text{O}=59,85$, $\text{W}=27,09$, $\text{Zr}=13,06$ ат. %, при этом отношение атомов $\text{Zr}:\text{W}=1:2,07$, что соответствует соединению вольфрамата циркония, $\text{Zr}:\text{W}=1:2$ [1]. Анализ отражений, наблюдаемых на микродифракционной картине, свидетельствует о формировании кубической структуры.

Согласно проведенным ранее исследованиям [5], порошок прекурсора $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состоял из частиц двух видов: агломераты, представляющие собой сросшиеся вытянутые частицы, $\langle d \rangle = 60$ нм, и одиночные продолговатые, средний поперечный размер равен 0,2 мкм. Таким образом, можно сделать вывод, что образованные кристаллы ZrW_2O_8 обладают изоморфизмом с кристаллами $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – наследуют форму, размер и габитус.

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные с помощью метода Ритвельда значения координат атомов, межатомных расстояний в структуре вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом. Здесь же для сравнения приведены аналогичные характеристики для ZrW_2O_8 , синте-

зированного твердофазной реакцией, взятые из работы [4]. Видно, что вычисленные значения отличались от теоретических, разница не превышала в среднем 5 %.

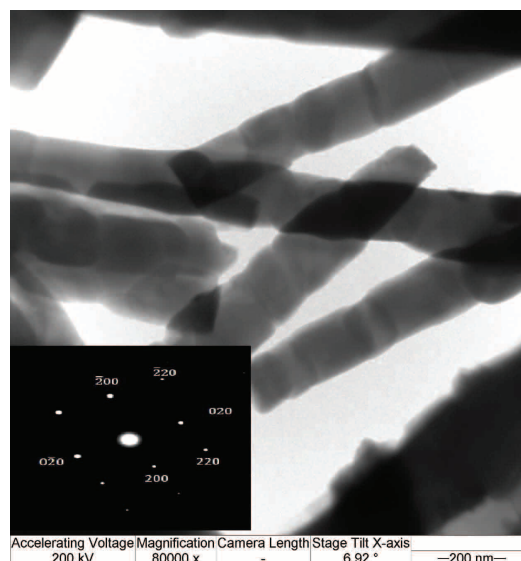


Рис. 1. ПЭМ изображение и микродифракционная картина в плоскости [001] синтезированного порошка ZrW_2O_8

Таблица 1. Сравнение координат атомов структур ZrW_2O_8 , полученных гидротермальным методом и твердофазной реакцией [4]

Атом	Гидротермальный метод			Твердофазная реакция		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Zr1	-0,0029	-0,0029	-0,0029	0,0003	0,0003	0,0003
W1	0,3461	0,3461	0,3461	0,3412	0,3412	0,3412
W2	0,6031	0,6031	0,6031	0,6008	0,6008	0,6008
O1	0,2244	0,4457	0,4489	0,2071	0,4378	0,4470
O2	0,7803	0,5907	0,5601	0,7876	0,5694	0,5565
O3	0,4712	0,4712	0,4712	0,4916	0,4916	0,4916
O4	0,2390	0,2390	0,2390	0,2336	0,2336	0,2336

Таблица 2. Сравнение межатомных расстояний в структурах ZrW_2O_8 , полученных гидротермальным методом и твердофазной реакцией [4]

Связь	Гидротермальный метод	Твердофазная реакция
W1-O1	1,815	1,798
W1-O3	2,405	2,386
W1-O4	1,706	1,709
W2-O2	1,786	1,782
W2-O3	1,718	1,733
Zr-O2	2,107	2,108
Zr-O1	2,045	2,042

На основе вычисленных координат атомов и межатомных расстояний была построена трехмерная модель синтезированного вольфрамата циркония (рис. 2). Кристаллическая решетка аналогична структурам, описанным в литературе [4, 8], и представлена октаэдрами ZrO_6 и тетраэдрами WO_4 , жестко связанными общими атомами кислорода, формируя связь Zr-O-W . Каждый атом кислоро-

да, связанный с атомом вольфрама, приводит к асимметрии тетраэдра WO_4 . Остальные два атома кислорода не связаны с атомами циркония и завершают тетрагональную координацию атомов вольфрама (рис. 2).

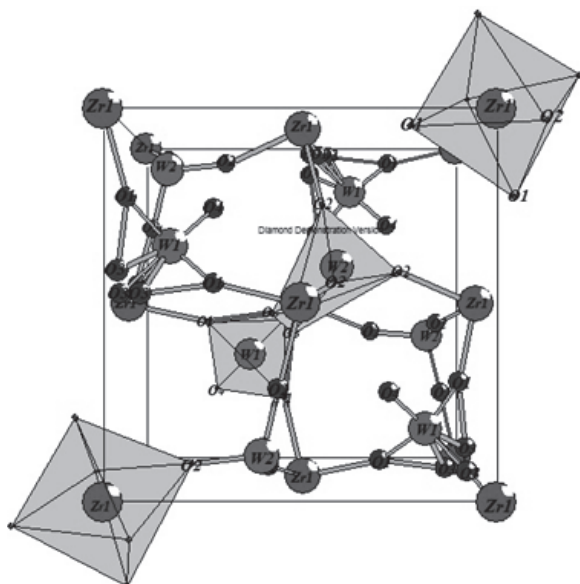


Рис. 2. Трехмерная модель синтезированного ZrW_2O_8

На рис. 3 приведены результаты высокотемпературных *in situ* рентгеновских исследований. При нагревании ZrW_2O_8 от комнатной температуры до $150^\circ C$ на рентгенограммах наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности рефлексов от плоскостей (1 1 1), (2 2 1) и (3 1 0) вплоть до их полного исчезновения при температурах выше $200^\circ C$. Повышение температуры до $600^\circ C$ привело к появлению слабых дифракционных линий, соответствующих оксидам вольфрама и циркония. Дальнейший рост температуры до $750^\circ C$ привел к увеличению интенсивности пиков WO_3 и появлению рефлексов ZrO_2 .

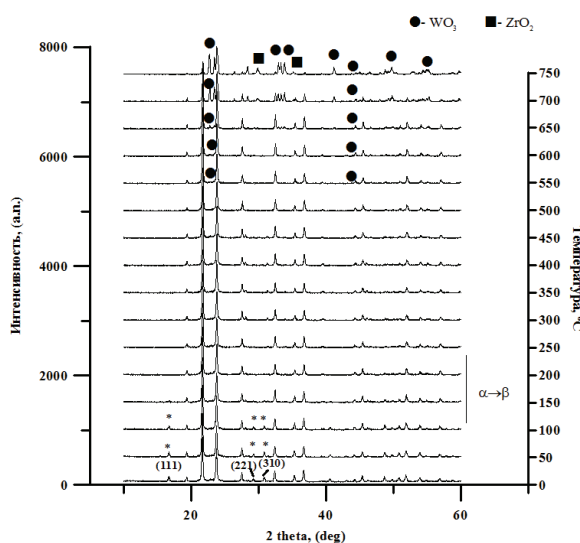


Рис. 3. Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования ZrW_2O_8

Зависимость суммарной интенсивности (ΣI) всех рентгеновских рефлексов в угловом интервале $2\theta=10$ до 60 градусов от температуры показана на рис. 4. Видно, что с повышением температуры до $200^\circ C$ происходит уменьшение суммарной интенсивности, в температурном интервале от 200 до $550^\circ C$ значения ΣI в пределах ошибки не менялись. Дальнейшее повышение температуры до $750^\circ C$ приводит к увеличению суммарной интенсивности рефлексов. Точки пересечения аппроксимирующих линий соответствовали 200 и $540^\circ C$.

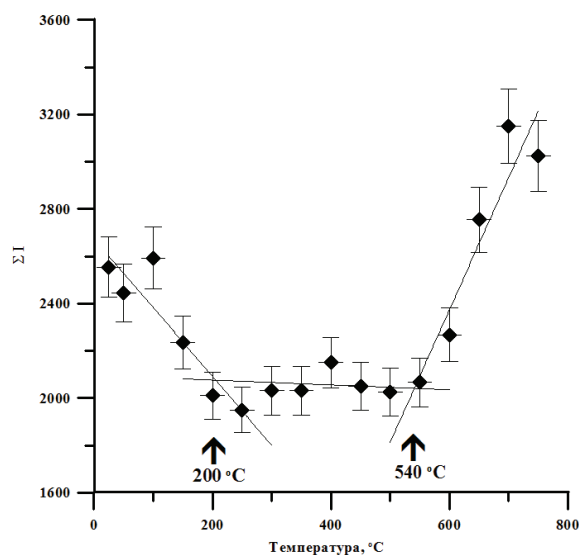


Рис. 4. Зависимость суммарной интенсивности всех рефлексов от температуры

Анализ полученных результатов показал, что при $200^\circ C$ в материале происходит структурно-фазовое превращение, которое в литературе связано с переходом из низкотемпературной α - ZrW_2O_8 ($P2_13$) в высокотемпературную модификацию β - ZrW_2O_8 ($Pa3$), вызванным повышением симметрии пространственной группы [4, 8]. Возрастание суммарной интегральной интенсивности выше $540^\circ C$ может быть обусловлено предпереходными явлениями, вызванными, вероятно, распадом вольфрамата циркония [4]. Атомы в структуре ZrW_2O_8 начинают перестраиваться для формирования подрешеток оксидов циркония и вольфрама. Вероятно, такое движение атомов является предшественником процесса разложения вольфрамата циркония. Согласно рентгеновским исследованиям, на дифракционных картинах при температуре выше $600^\circ C$ наблюдались слабые линии WO_3 и ZrO_2 , интенсивность которых увеличивалась с повышением температуры до $750^\circ C$ (рис. 3).

На рис. 5 показана зависимость параметра решетки ZrW_2O_8 от температуры. Видно, что значения параметра решетки уменьшались с повышением температуры от 25 до $750^\circ C$, что свидетельствует об отрицательном коэффициенте теплового расширения. Видно, что на полученной зависимости можно выделить два участка с разным наклоном, при этом изменение значения КТР происходит при

200 °С, что соответствует α - β переходу и согласуется с литературой [4]. В температурном интервале от 25 до 200 °С величина КТР составила $-9,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, а выше $\alpha = -3,8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$.

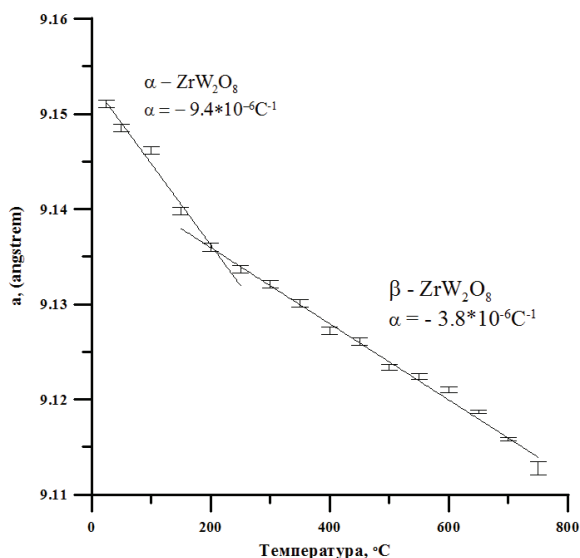


Рис. 5. Зависимость параметра кубической модификации ZrW_2O_8 от температуры

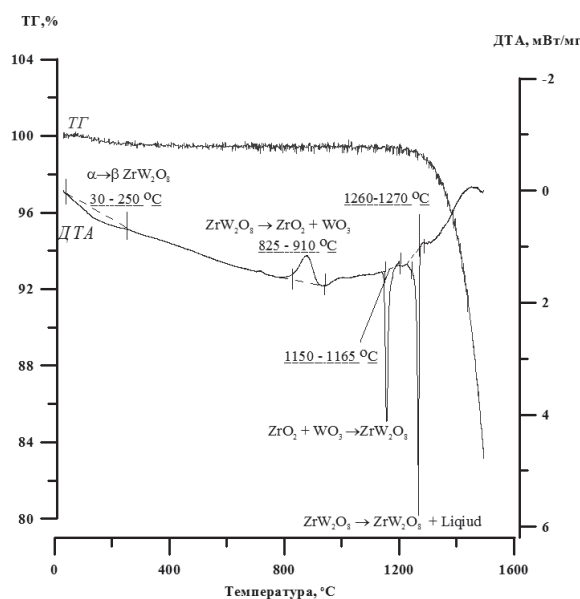


Рис. 6. ТГ-ДСК анализ порошка ZrW_2O_8

На рис. 6 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и

термогравиметрического (ТГ) анализа. В процессе нагрева на ДСК кривой регистрировались 4 пика: экзотермический (825–910 °С) и три эндотермических пика в температурных интервалах 30–250, 1150–1165 и 1260–1270 °С, соответственно. Интенсивная потеря массы $\Delta m = 15\%$ наблюдалась на ТГ-кривой выше 1270 °С.

Отсутствие ярко выраженного эндотермического пика в температурном интервале 30–260 °С, по-видимому, связано с медленной скоростью протекания реакции при повышении температуры. Экзотермический пик в температурном диапазоне 825–910 °С характеризует окончание перестройки атомов и разложение вольфрамата циркония на ZrO_2 и WO_3 . Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены до 1100 °С, так как в процессе исследований выше указанной температуры образец расплавился. В связи с этим результаты термического анализа выше 1100 °С можно интерпретировать, основываясь на литературных данных. Согласно работе [9], эндотермический пик в интервале температур 1150–1165 °С связан с повторным синтезом ZrW_2O_8 . В соответствии с фазовой диаграммой [10], выше 1257 °С происходит плавление вольфрамата циркония с формированием жидкой фазы. Таким образом, можно предположить, что эндотермический пик при температурах 1260–1270 °С соответствует плавлению вольфрамата циркония [11].

Выводы

Порошок вольфрама циркония, полученный гидротермальным синтезом, состоял из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру. Средний размер блоков и поперечный размер частиц составлял 0,2 мкм. Средний продольный размер частиц составил 1,3 мкм. Фазовый переход из низкотемпературной (α) в высокотемпературную (β) структуру кубического вольфрамата циркония протекает при 200 °С. Согласно проведенным рентгенофазовым исследованиям, полученный материал является стабильным в температурном интервале от 25 до 540 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к изменению структуры вольфрамата циркония, сопровождаемому перестройкой атомов. Такое движение атомов является предшественником процесса разложения ZrW_2O_8 на ZrO_2 и WO_3 , который завершается при 850 °С. Коэффициенты теплового расширения полученного материала составили $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ для α - ZrW_2O_8 и $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ для β - ZrW_2O_8 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68. – P. 3425–3430.
2. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials // *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.* – 1999. – P. 3317–3326.
3. Thermal and electric conductivity of near-zero thermal expansion ZrW₂O₈/ZrO₂ composites / X. Yang, X. Cheng, H. Li, J. Xu, X. Sun // *Journal of Ceramic Society of Japan*. – 2008. – V. 116. – P. 471–474.
4. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈ / T.A. Mary, J.S.O. Evans, T. Vogt, A.W. Sleight // *Science*. – 1996. – V. 272. – P. 90–92.
5. Кульков С.Н., Дедова Е.С., Губанов А.И. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 12/2. – С. 151–155.
6. Young R.A. *The Rietveld Method*. – New York: Oxford University Press, 1995. – 298 p.
7. Салтыков С.А. *Стереометрическая металлография*. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.
8. Evans J.S.O., David W.I.F., Sleight A.W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW₂O₈ // *Acta Crystallographica*. – 1999. – V. B55. – P. 333–340.
9. Single crystal growth of ZrW₂O₈ by hydrothermal route / Q. Xing, X. Xing, R. Yu, L. Du, J. Meng, L. Luo, D. Wang, G. Liu // *Crystal Growth*. – 2005. – V. 283. – P. 208–214.
10. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO₂-WO₂-WO₃ and HfO₂-WO₂-WO₃ // *The Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 50 (4). – P. 211–215.
11. Mayer C., De Vandepierre L. Processing Effects on Microstructure observed during Densification of the NTE – Compound ZrW₂O₈ // *Crystal Engineering*. – 2002. – V. 5. – P. 469–478.

Поступила 05.02.2014 г.

UDC 538.975

PREPARATION AND PROPERTIES OF ZIRCONIUM TUNGSTATE WITH ANOMALOUS THERMAL CHARACTERISTICS

Elena S. Dedova,

Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634050, Tomsk, pr. Akademicheskiiy, 2/4.
E-mail: lsdedova@yandex.ru

Vladimir S. Shadrin,

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36.
E-mail: vshadrin91@gmail.com

Alexander I. Gubanov,

Cand. Sc., associate professor, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Avenue, 3. E-mail: gubanov@niic.nsc.ru

Sergey N. Kulkov,

Dr. Sc., professor, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634050, Tomsk, pr. Akademicheskiiy, 2/4. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

The main aim of the study: The actuality of the discussed issue is caused by the lack of systematic studies of structural phase transformations of zirconium tungstate at temperature increase.

The methods used in the study: High temperature in situ X-ray analysis, refinement of the structure by the Rietveld method using TO-PAS v.4.2 (Bruker) software, thermogravimetric differential scanning calorimetry.

The results: The morphology of the material was represented as rod-shaped particles having a block structure. The ZrW₂O₈ synthesized was kinetically stable from 25 to 540 °C. Temperature increase has initiated structural change which resulted decomposition of ZrW₂O₈ into ZrO₂ and WO₃. The ZrW₂O₈ synthesized demonstrated a negative thermal expansion behavior from 25 to 750 °C.

Key words:

Zirconium tungstate, negative thermal expansion, hydrothermal synthesis, phase transformations, cermet.

REFERENCES

1. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization. *Composites Science and Technology*, 2008, vol. 68, pp. 3425–3430.
2. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials. *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, 1999, pp. 3317–3326.
3. Yang X., Cheng X., Li H., Xu J., Sun X. Thermal and electric conductivity of near-zero thermal expansion ZrW₂O₈/ZrO₂ composites. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2008, vol. 116, pp. 471–474.
4. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science*, 1996, vol. 272, pp. 90–92.
5. Kulkov S.N., Dedova E.S., Gubanov A.I. Issledovanie fazovykh prevrashcheniy pri sinteze volframata tsirkoniya [Investigation of phase transformation at synthesis of zirconium tungstate]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Fizika – Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 12/2, pp. 151–155.
6. Young R.A. *The Rietveld Method*. New York, Oxford University Press, 1995. 298 p.
7. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow, Metallurgiya, 1970. 376 p.
8. Evans J.S.O., David W.I.F., Sleight A.W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW₂O₈. *Acta Crystallographica*, 1999, vol. B55, pp. 333–340.
9. Xing Q., Xing X., Yu R., Du L., Meng J., Luo L., Wang D., Liu G. Single crystal growth of ZrW₂O₈ by hydrothermal route. *Crystal Growth*, 2005, vol. 283, pp. 208–214.
10. Chang L.L.Y., Scrogger M.G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO₂-WO₂-WO₃ and HfO₂-WO₂-WO₃. *The Journal of the American Chemical Society*, 1967, vol. 50 (4), pp. 211–215.
11. Mayer C., De Vandepierre L. Processing Effects on Microstructure observed during Densification of the NTE-Compound ZrW₂O₈. *Crystal Engineering*, 2002, vol. 5, pp. 469–478.

УДК 87.17

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СНЕЖНОГО ПОКРОВА И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ГОРОДЕ БРАТСКЕ

Янченко Наталья Ивановна,

д-р техн. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. Национального исследовательского Иркутского государственного технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; профессор Сибирской академии права, экономики и управления, Россия, 664025, г. Иркутск, ул. Сурикова, д. 21. E-mail: fduescn@bk.ru

Яскина Ольга Леонидовна,

ведущий аэро-химик Братского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Россия, 664082, г. Братск, ул. Набережная, д. 3. E-mail: olgyaskina@yandex.ru

Актуальность работы определяется тем, что распространение и распределение выбросов техногенных загрязняющих веществ в атмосфере, атмосферных выпадениях, снежном покрове представляет реальную угрозу для здоровья и качества жизни населения, функционирования природных экосистем и обусловлены, прежде всего, несовершенством технологий.

Цель работы: изучение особенностей элементного состава фильтра снеговой воды, твердого осадка снега в зоне выбросов промышленной площадки Братска.

Методы исследования: снегохимическая съемка, системный отбор проб осадков дождя и снега; аналитические методы исследования: ИСП-МС, рентгенофазовый анализ (рентгеновский порошковый дифрактометр XRD -7000 SHIMADZU) и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80, фотометрический метод.

Результаты: проведено сравнение микроэлементного состава фильтра снеговой воды Братска с региональными значениями, с нормативными данными содержания элементов в питьевой воде и сравнение микроэлементного состава твердого осадка снега с кларками элементов в земной коре; отмечено влияние твердых и газообразных выбросов алюминиевого завода и теплоэнергетического комплекса; показана зависимость изменения содержания фтора в осадках дождя от количества осадков и динамика суточной интенсивности поступления фтора с осадками дождя и снега.

Ключевые слова:

Снежный покров, атмосфера, фтор, микроэлементы, твердый осадок снежного покрова, производство алюминия, теплоэнергетика, осадки дождя и снега.

Обеспечение экологической безопасности производств на основе оценки качества воздуха может быть достигнуто путем исследования особенностей поведения химических элементов в снежном по-

крове и атмосферных осадках. В Братске основными антропогенными источниками загрязнения атмосферы являются ОАО «РУСАЛ – Братский алюминиевый завод» (БрАЗ, крупнейший в мире завод

по производству первичного алюминия, 1 млн т алюминия в год), ООО «БЗФ» (завод по производству ферросплавов), филиал ОАО Группа «Илим» (производство целлюлозы по сульфатному способу), предприятия теплоэнергетики и автотранспорт. В атмосферу города поступают различные газообразные и твердые выбросы. Определение отдельных элементов в снеговом покрове позволяет провести ориентировочную оценку уровня загрязнения атмосферного воздуха в зимний период, установить районы рассеивания выбросов, предположить возможное дальнейшее загрязнение почвы и гидросферы [1–3], но возможна оценка качества атмосферы и по многим другим объектам окружающей среды [4].

Объекты и методы исследования

Снежный покров. В 2010, 2013 гг. ИрГТУ провел отбор проб снежного покрова в Братске, в соответствии с рекомендациями «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» [1–3], отбор выполнен в разных направлениях от основной промышленной площадки Братска, но преимущественно в северо-восточном направлении в соответствии с основным переносом воздушных масс [5]. При исследовании снежного покрова в начале марта 2013 г. первая точка отбора проб расположена на границе санитарно-защитной зоны БрАЗа (проба № 1 – 3 км от БрАЗа), вторая и третья – в Центральной части города (проба № 2 – 10, № 3 – 11 км), четвертая – в удаленной части города (проба № 4 – 26 км, п. Падун). Подготовка проб к химическим анализам проводилась в аккредитованной лаборатории Братска и включала таяние снега при комнатной температуре, фильтрацию снеговой воды, высушивание твердого остатка снега (ТОС). Также проведен отбор снежного покрова в Тункинской долине (проба № 5 – улус Улбугай) республики Бурятия. Тункинская долина характеризуется отсутствием промышленных предприятий, и данные по содержанию элементов можно принять как региональные фоновые для Байкальского региона. В Тункинской долине на границе с Монголией в п. Монды расположена фоновая станция Лимнологического института СО РАН, входящая в программу EANET.

В 2013 г. содержание элементов в фильтрате снеговой воды и твердом осадке снега определяли методом ИСП-МС в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск), в 2010 г. – в институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) (проба № 6 – 26 км, п. Южный Падун). Для определения вещественного состава пыли неорганизованного газоотсоса, отобранной на крыше корпуса БрАЗа («фонарь»), твердого осадка снежного покрова выполнен рентгенофазовый анализ (рентгеновский порошковый дифрактометр XRD-7000 SHIMADZU) и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80.

Осадки дождя и снега. Братский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (БЦГМС) проводит систематический отбор проб атмосферных осадков на расстоянии 25...26 км от БрАЗа в соответствии с руководящими документами Росгидромета [3]. Однако в этих «суточных» пробах БЦГМС осуществляет только оперативный химический контроль pH, без измерения фтора. Материалом для настоящей статьи послужили данные по содержанию фтора в атмосферных осадках, отобранных в 2009–2013 гг. Определение фтора в осадках дождя, снега и снежного покрова выполнили в аккредитованных лабораториях Братска и Иркутска. Известно, что данные по макро составу месячной пробы атмосферных осадков, отобранных в Братске, публикуются в «Ежегодных данных по химическому составу осадков...», но без указания содержания ионов фтора [6].

Результаты и обсуждение

Проведено сравнение содержания микроэлементов в фильтрате снеговой воды Братска с содержанием микроэлементов в снежном покрове Байкальского региона (Тункинская долина), в байкальской воде, в питьевой воде для того, чтобы понять, есть ли техногенное загрязнение снежного покрова в Братске. Для обсуждения результатов выбрали элементы, которые отражают деятельность БрАЗа, ОАО «Илим», предприятий теплоэнергетики. Это элементы (пробы № 2, 3, 4), содержание которых в 10 раз выше, чем в фоновом районе (проба № 5, таблица, рис. 1) (количество раз): В (6–13), Na (4–66), Mg (9–14), Al (8–27), Ca (21–64), V (19–85), Mn (9–18), Ga (5–36), Ge (6–13), As (7–19), Sr (18–23), Mo (8–29), Cd (7–15), Sb (5–11), Ba (26–36), W (8–36). Результаты исследования пробы № 1 не сравнивали с результатами, полученными в Тункинской долине, потому что проба № 1 отобрана в санитарно-защитной зоне БрАЗа. По данным Е.Г. Язикова типоморфными элементами для предприятий теплоэнергетики являются: Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, U [7], но в фильтрате снеговой воды Братска нет превышений в 10 раз по таким элементам как La, Sm, Yb, Lu, U. В данной работе не указываются сведения о распределении бериллия.

Известно, что снежный покров – элемент гидрологического цикла, т. к. снеговая вода поступает и в поверхностные воды. Братский и Иркутский (г. Шелехов) алюминиевые заводы расположены в районах ГЭС ангарского каскада. Ангара – единственная река, вытекающая из Байкала. Как указывает В.Н. Синюкович со ссылкой на работу И.Н. Иванова [8], «доля байкальского стока в створе Братской ГЭС составляет 62 %», и в связи с этим нами проведено сравнение фильтрата снеговой воды Братска с составом байкальской воды. Элементы, содержание которых в 10 раз и более превышает их содержание в байкальской воде, приведены в таблице.

Таблица. Место отбора проб снежного покрова. Элементы фильтрата снеговой воды Братска, содержание которых в 10 раз и более превышает их содержание в фильтрате снеговой воды Тункинской долины, в байкальской воде

Номер пробы	Место отбора проб снежного покрова в северо-восточном направлении от БрАЗа	Источники техногенных выбросов	Элементы, содержание которых в 10 раз и более превышает их содержание в фонном районе	Элементы, содержание которых в 10 раз и более превышает содержание в байкальской воде
1	3 км от БрАЗа (2013 г.)	БрАЗ, ООО «БЗФ», Автотранспорт	Al, V, Ni, Mo, W, Na, Cd, Mn, Tl, Ca, Mg, Ge, Sr, Ga, Re, Ta, Hf	Al, Mn, Ga, Tl, Cd, V, Cs, Ni, Ge
2	10 км (Ц. Братск) (2013 г.)	Автотранспорт, Галачинская ТЭЦ, БрАЗ	V, Na, Ca, Ba, W, Ga, Mo, Al, As, Sr, B, Ge	Ga, Al, Mn, Tl, Cs, Ge
3	11 км (Ц. Братск) (2013 г.)	Автотранспорт, Галачинская ТЭЦ, БрАЗ	V, Ca, Na, W, Ga, Ba, Al, Mo, Sr, Mn, Mg, B, Sb	Mn, Al, Ga, Tl, Cs
4	26 км (п. Падун) (2013 г.)	ТЭЦ 7, ОАО Группа «Илим», БрАЗ	Ba, Sr, Ca, V, Mn, Cd, Mg	Mn, Al, Ga, Cd, Cs
5	Улбугай	Нет техногенных источников	–	Mn
6	26 км (п. Падун) (2010 г.)	ТЭЦ 7, ОАО Группа «Илим», БрАЗ	Cd, Ba, Ni, V, Hf, Sb, Ca, Mn, Sr, Mg	Al, Mn, Ga, Cd

Также проведено сравнение содержания элементов в фильтрате снеговой воды на расстоянии 26 км от БрАЗа (2013 г., проба № 4) и в фильтрате снеговой воды на расстоянии 25 от БрАЗа (2010 г., проба № 6), т. к. считаем, что в данном случае это примерно одна и та же точка отбора, но разные годы. Обращает на себя внимание следующий факт, что в фильтрате снеговой воды 2013 г. содержание Ni уменьшилось в 17 раз, а содержание Hf в 14 раз по сравнению с 2010 г. (место отбора проб примерно одно и то же, крупных техногенных источников нет).

Сравнение содержания элементов в фильтрате снеговой воды Братска с содержанием элементов в питьевой воде. В связи с тем, что отсутствуют нормативы качества снеговой воды, мы провели сравнение концентраций элементов в пробах № 1, 4, 5 с предельно-допустимыми концентрациями элементов в питьевой воде [9]. Для проб № 1, 4, 5 ряд элементов приведен в порядке увеличения соотношения – концентрации элемента в фильтрате снеговой воды/ПДК элемента в питьевой воде. Проба № 1: U (0,0002), W (0,0017), Mo (0,0018), Co (0,002), Sr (0,0033), Ba (0,0093), Mg (0,0112), As (0,016), B (0,0162), Sb (0,02), K (0,025), Na (0,061), V (0,099), Rb (0,105), Ni (0,175), Cd (0,23), Br (0,295), Mn (0,31), Tl (0,43), Ca (0,7143), Al (22,5). В скобках указано соотношение концентраций. Проба № 4: U (0), Mo (0,0003), W (0,0003), Co (0,0013), Ni (0,0015), Sr (0,0055), Mg (0,0062), Na (0,0065), V (0,0066), B (0,0098), As (0,013), K (0,0176), Sb (0,018), Ba (0,0271), Rb (0,04), Cd (0,09), Tl (0,09), Mn (0,178), Br (0,195), Al (0,48), Ca (0,6857). Проба № 5: U (0), W (0), Co (0,0002), Sr (0,0002), Mo (0,0002), V (0,0003), Mg (0,0005), Ba (0,0011), Na (0,0014), Ni (0,0015), B (0,0017), As (0,0019), Sb (0,0036), Cd (0,009), K (0,0076), Mn (0,01), Tl (0,018), Rb (0,023), Ca (0,6857), Br (0,195), Al (0,065).

Элементный и вещественный состав твердого осадка снежного покрова Братска и сравнение с кларками элементов в земной коре. Известно, что в состав сырья в технологии БрАЗа входят такие макрокомпоненты, как: Al, Na, в меньшей степени – K, Mg, Ca. Проведено сравнение содержания этих элементов в ТОС с кларками этих элементов в земной коре. Так, в пробах 1–4 содержание Al в ТОС превышает кларковые величины в 1,2–3,7 раз, в наибольшей степени (в 3,7 раза) на границе санитарно-защитной зоны БрАЗа (проба № 1). С учетом того, что в процессе электролиза применяются самообжигающиеся аноды, состоящие из углеродсодержащего материала, также происходит восстановление кремния углеродным материалом на ООО «БЗФ» и в зимнее время интенсивно работают предприятия теплоэнергетики,

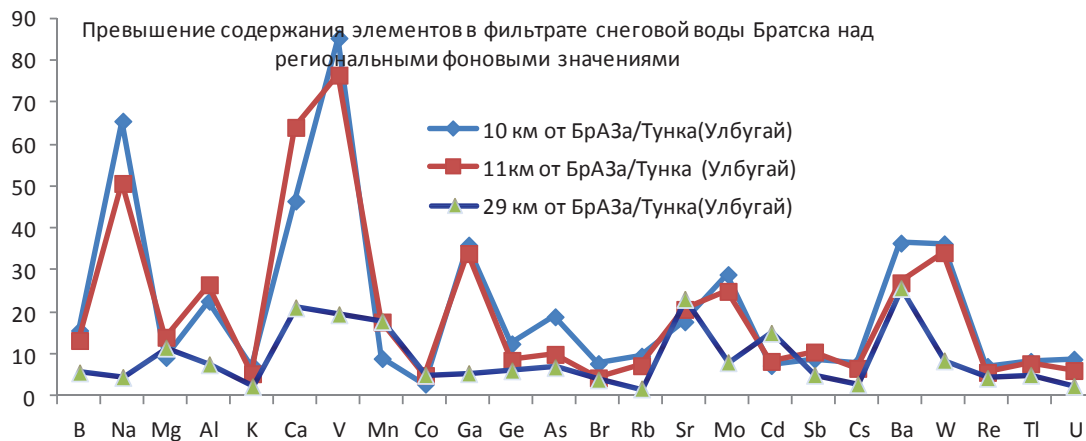


Рис. 1. Превышение концентраций элементов в фильтрате снеговой воды на расстоянии 10, 11, 26 км от БрАЗа по сравнению с содержанием элементов в фильтрате снеговой воды Тункинской долины (улус Улбугай)

рассмотрены элементы, характерные для технологического сжигания угля. По данным Е.Г. Языкова [7], такие элементы, как Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, Ta, U, являются типоморфными и отражают выбросы топливно-энергетического комплекса. В ТОС по этим элементам превышений концентраций над величинами кларков практически нет. Также выбраны элементы I, II, III классов опасности, в соответствии с требованиями к качеству почв [10]. В пробах 1–4 установлено превышение концентраций относительно кларка [11, 12] (в скобках указано превышение) для элементов I класса опасности As (1,5–2,9), Se (2–18), Cd (6–28), Pb (1–2), F (1–32). Для элементов II класса (Co, Ni, Mo, Sb) и III класса опасности (Sr, Ba, W) превышений практически нет. В данной работе не приводятся сравнения концентрации элементов в ТОС с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) вредных веществ в почве [10], т. к. необходимо учитывать характер землепользования, поведение водорастворимых форм элементов, что требует проведения специальных исследований.

Можно отметить (рис. 2), что в пробах № 2–4 (жилые районы) содержание таких элементов, как Mg, Si, K, As, Se, Pb, Co, Sr, Na, Ba, La, Sm, Yb, Lu, U, выше, чем на расстоянии в пробе № 1 (3 км от БрАЗа). Можно предположить, что повышенные концентрации этих элементов в твердом осадке снежного покрова обусловлены выбросами автотранспорта и предприятий теплоэнергетики, как наиболее очевидных техногенных источников [7].

Для определения вещественного состава соединений в пыли неорганизованного газоотсоса, отобранной на крыше корпуса БрАЗа («фонарь») и в твердом осадке снега, выполнен рентгенофазовый анализ и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIV-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80 (рис. 3, 4). Пыль содержит: оксид алюминия (корунд и др. формы), криолит, хлорит, фторид натрия, оксид кремния. Вещественный состав и элементный состав твердого осадка (рис. 3–6) снега, отобранный в марте 2011 г. на расстоянии 3 км от БрАЗа, отражает специфику воздействия производства алюминия. Осадок содержит в основном оксид алюминия (корунд и др. формы соединений алюминия и кислорода), криолит, оксид кремния.

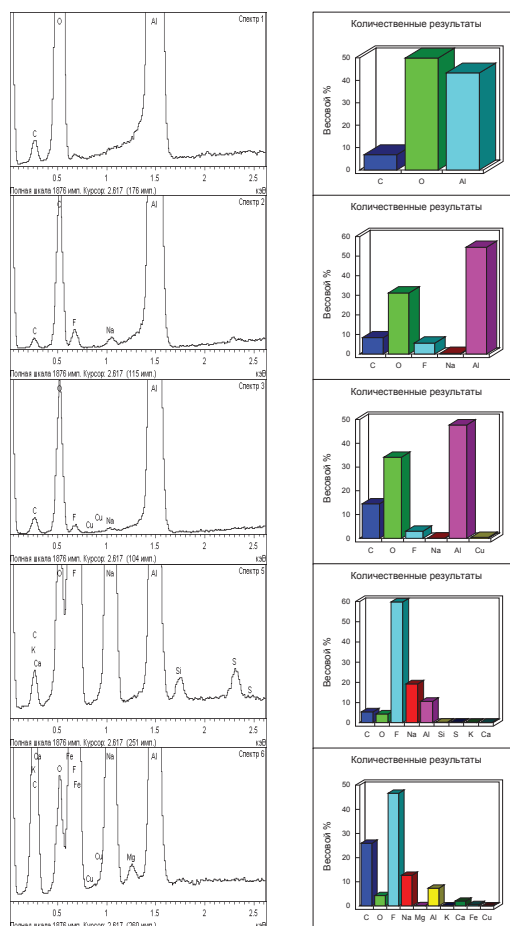
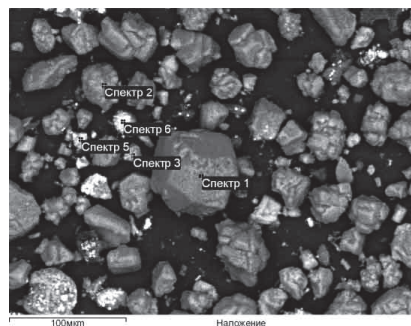


Рис. 3 Изображение и состав частиц пыли неорганизованного газоотсоса (%) БрАЗа. Размер изображения по горизонтали 400 мкм

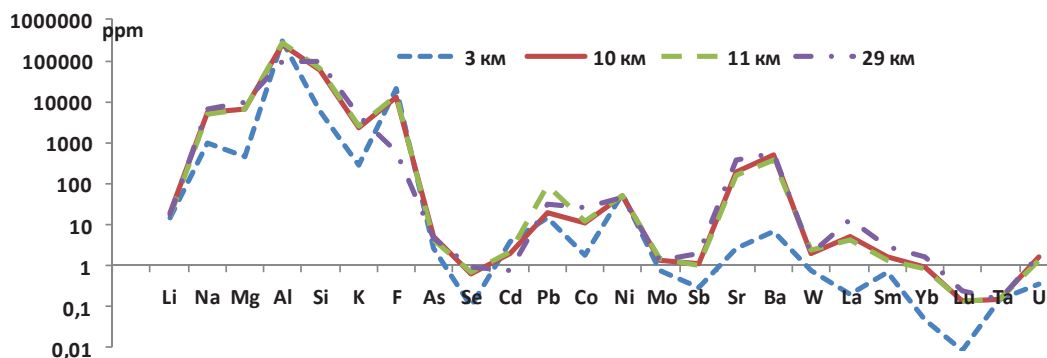


Рис. 2. Изменение концентраций элементов в твердом осадке снежного покрова на расстоянии 3, 10, 11, 29 км от БрАЗа. Логарифмическая шкала концентраций

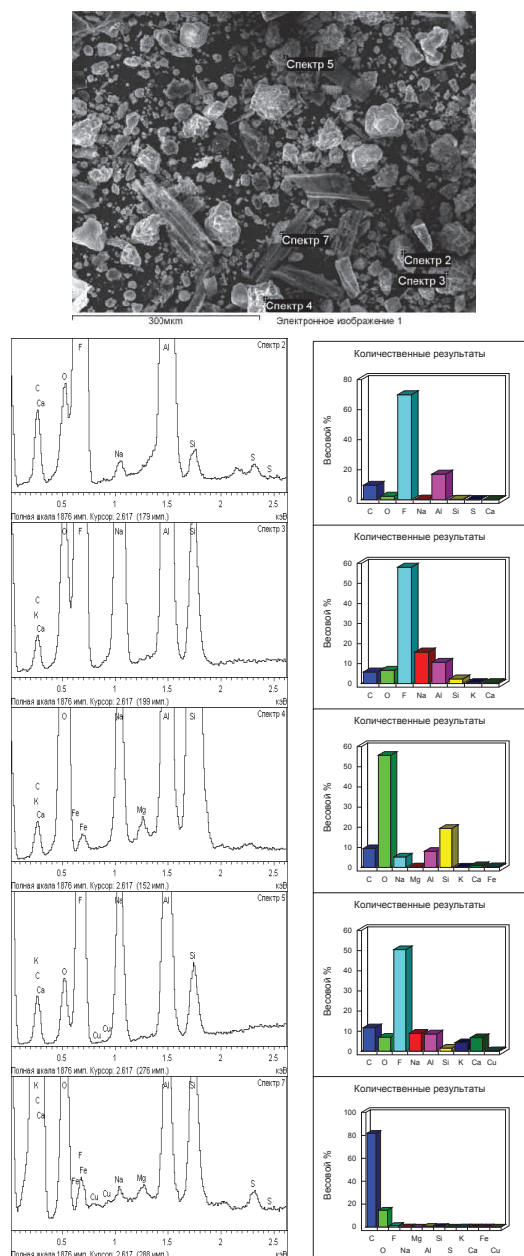


Рис. 4. Изображение и состав частиц ТОС в районе ИркаЗа. Размер изображения по горизонтали 700 мкм

Поверхность частиц пыли неорганизованного газоотсоса и частиц твердого осадка снежного покрова содержит такие элементы, как: С, О, Al, F, Na, Cu, K, Ca, Si, Mg, Fe, S (рис. 3, 4). На рис. 5 приведена фотография частицы (Al_2O_3), имеющей в своем составе только кислород и алюминий. Частица имеет правильную форму (рис. 5). Фотография частицы, имеющей в своем составе алюминий, натрий, фтор, приведена на рис. 6.

Соотношение элементов в твердом осадке и в фильтрате снежного покрова. Условно можно считать, что процентное соотношение элементов в жидкой и твердой фазах снежного покрова отражает соотношение элементов, находящихся в газообразном состоянии (или в составе водорастворимого

аэрозоля) и в составе нерастворимых аэрозолей атмосферы. Мы выполнили следующий пересчет: например, сумму масс натрия в ТОС (мкг) и натрия в фильтрате воды (мкг) приняли за 100 %, а затем рассчитали процентное содержание натрия в ТОС и натрия в фильтрате. Установлено, что на расстоянии 3 км от БраЗа в ТОС (проба № 1) снежного покрова преобладают Be, Al, Si, Cd, Pb, в жидкой фазе – Na, Mg, K, Ca, а Li и F находятся в соотношении 1:1 (рис. 7). На расстоянии 26 км в ТОС (проба № 4) преобладают Al, Si, Pb, в жидкой фазе (%) – Na (94), Mg (64), K (78), Ca (91), Li (80), F (95).

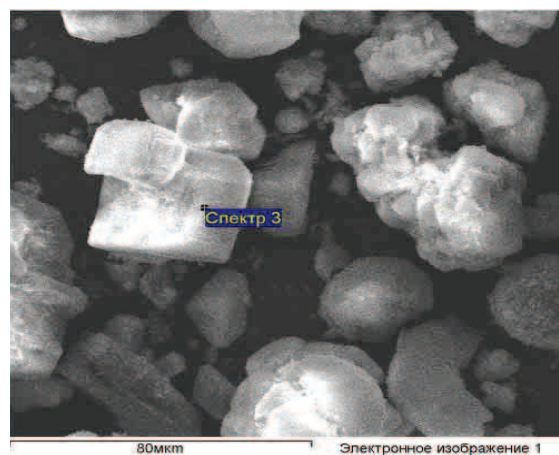


Рис. 5. Частица, имеющая в составе кислород и алюминий

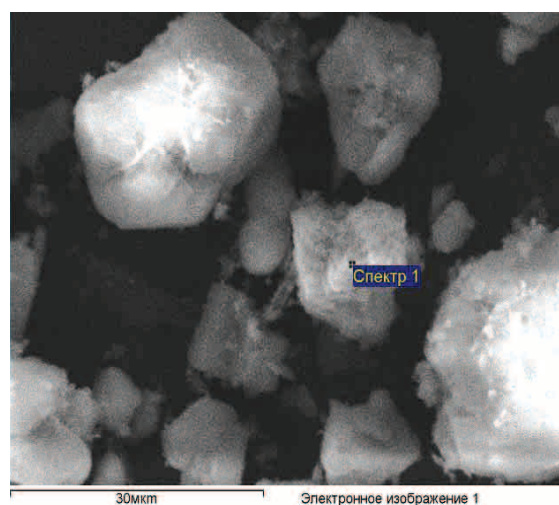


Рис. 6. Частица, имеющая в составе алюминий, натрий, фтор

Алюминий и кремний находятся в основном в твердой фазе снежного покрова, алюминий – преимущественно в форме глинозема. Если в твердых пробах содержится 29 % алюминия, то в пересчете на глинозем (Al_2O_3) это составит 60 %, т. е. в составе ТОС вблизи завода содержится преимущественно глинозем. Глинозем – основное сырье для производства алюминия. Содержание кремния в пыли может быть связано с деятельностью завода ферросплавов. Фтор находится как в ТОС, так и фильтрате, примерно в соотношении 1:1 на расстоянии 3 и 10 км от БраЗа (54 и 46 %; 47 и 53 %), на расстоянии 11 км – 17 и 83 %, на рас-

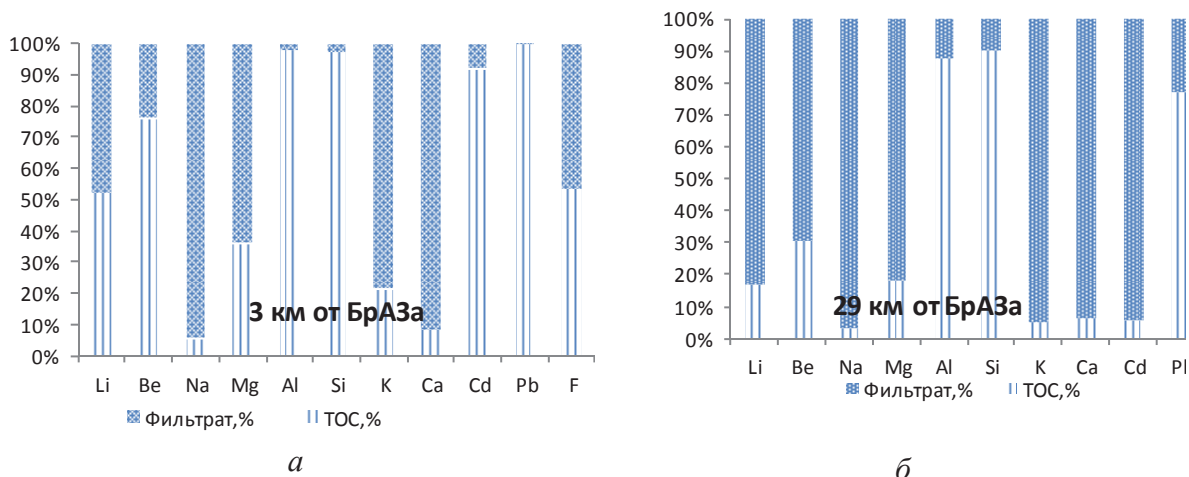


Рис. 7. Соотношение элементов (%) в ТОС и фильтрате снежного покрова: а) 3 км от БрАЗа (проба № 1); б) 26 км от БрАЗа (проба № 4)

стоянии 26 км фтор содержится в основном в фильтрате снеговой воды (5 и 95 %). Содержание Li в пробе, отобранной на границе СЗЗ зоны в фильтрате, составляет 49 % Li, а в ТОС – 51 % (рис. 7, 8), на удалении 26 км литий содержится в основном в фильтрате снеговой воды (86 и 14 %). Предполагаем, что если элемент преимущественно содержится в ТОС, следовательно, в атмосфере он находится в составе нерастворимого взвешенного вещества (пыль, аэрозоль и т. д.), если элемент находится преимущественно в жидкой фазе, то в атмосфере может находиться в форме водорастворимого аэрозоля или водорастворимого газообразного соединения.

Распределение фтора в осадках дождя и снега в городе Братске. Технология получения первичного алюминия электролитическим способом включает электролиз окиси алюминия (Al_2O_3) в расплаве криолита (Na_3AlF_6) при температуре 960 °С. В производстве алюминия расходуются глинозем, фтористые соли (25 кг/т Al в пересчете на F), анодная масса (примерно 560 кг/т Al, содержащая 0,4...3 % серы), сода кальцинированная (в пересчете на Na 20...25 кг/т Al) [13]. В среднем на территории Братска поступает 1000000 Al т/год*25 F кг/Al т=25[U5] тыс. т фтора с сырьем, в дальнейшем часть фтора, примерно 10 % и более, «уходит» в атмосферу. Процесс производства сопровождается образованием твердых и газообразных отходов, в составе пылегазовых выбросов также присутствуют соединения фтора. Из атмосферы соединения фтора поступают в атмосферные осадки дождя, снега и т. д. На основании анализа фтора в суточных пробах, отобранных в течение месяца, мы выполнили расчет средневзвешенной концентрации ионов фтора ($C^F_{\text{средневзвеш}}$) в пробах дождя и снега. По данным 2009–2012 гг. установлено, что наибольший процент проб (15...33) приходится на концентрацию фтора в суточных пробах в интервале 0,25...0,30 мг/л. Известно содержание фтора в мокрых выпадениях городов: Токио – 1,7–1,9 $\mu\text{eq l}^{-1}$; Льюис (США) –

0,3 $\mu\text{eq l}^{-1}$; Шарлоттсвилль (США) – 0,6 $\mu\text{eq l}^{-1}$; Лючжоу (Китай, металлургический завод) – 64 $\mu\text{eq l}^{-1}$. По данным 2009–2013 гг. в Братске установлено, что концентрация фтора в осадках дождя и снега уменьшается с увеличением количества осадков, это наиболее характерно для летних месяцев (рис. 8) и в период снежных зим (рис. 9). Интенсивность суточной нагрузки фтора ($\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{сутки}$) на подстилающую поверхность не имеет четкой сезонной закономерности (рис. 10). Интенсивность суточной нагрузки фтора в теплый и холодный периоды года (исключение – переходный период) в основном ниже $2\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{сутки}$, что сопоставимо с данными, приведенными по Пекину [14]. Общее осаждение фтора в Пекине составляет до $2000\ \mu\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Наибольшие выпадения фтора отмечены в январе 1998 г., что связано с использованием угля для отопления [14].

Также по данным 2009–2011 гг. показано, что с уменьшением температуры приземного слоя воздуха (рис. 11) увеличивается содержание фтора в осадках. Это может свидетельствовать о растворении газообразных фторидов, т. к. растворимость газов в воде увеличивается при уменьшении температуры.

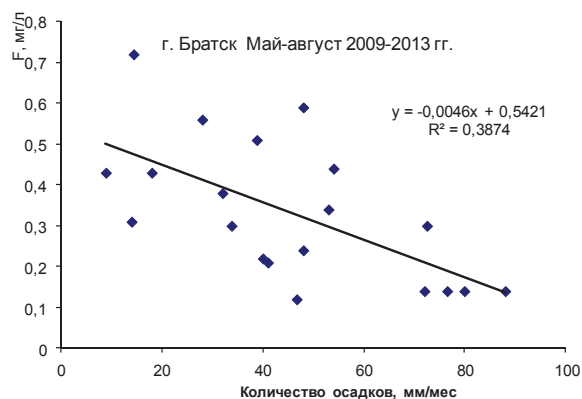


Рис. 8. Зависимость содержания фтора в осадках дождя (мг/л) от количества осадков (мм/мес), г. Братск

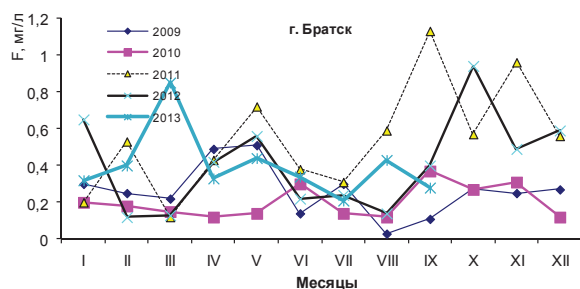


Рис. 9. Динамика содержания фтора в осадках дождя и снега (мг/л) по месяцам в 2009–2013 гг.

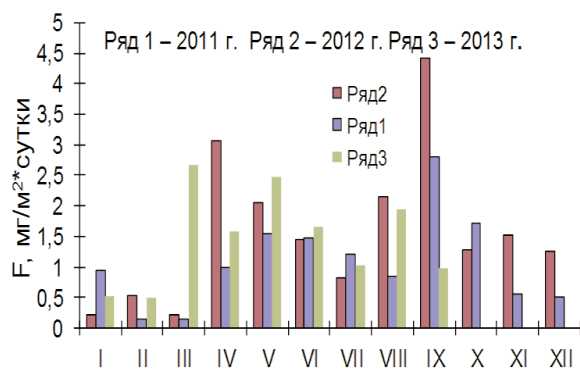


Рис. 10. Динамика интенсивности нагрузки фтора (мг/м²*сутки) на подстилающую поверхность по месяцам, г. Братск

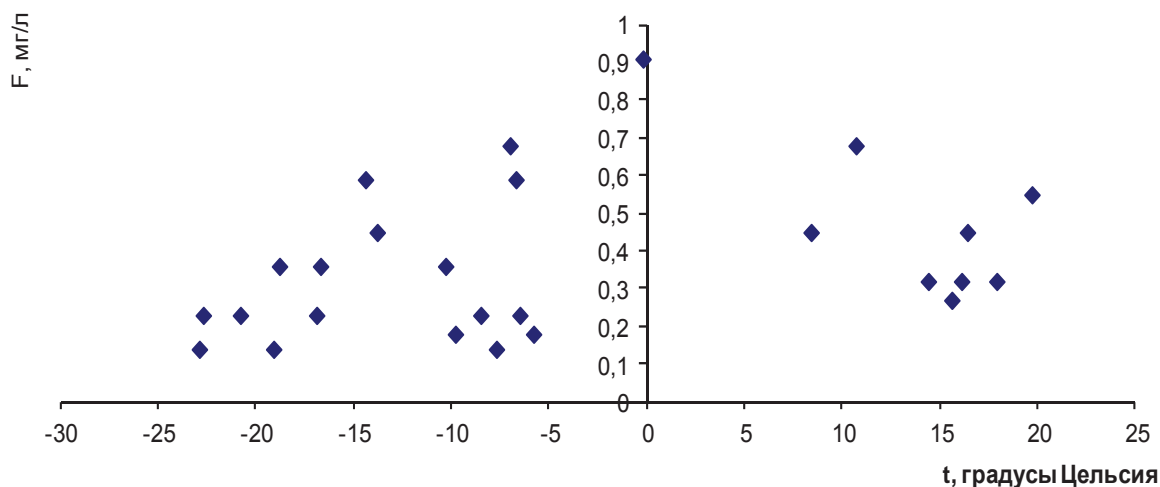


Рис. 11. Изменение содержания фтора в осадках дождя, снега (мг/л) и приземной температуры воздуха, г. Братск

Снижение негативного воздействия промышленных производств возможно разными путями [15, 16], в том числе и на основе идей «зеленой химии» [17–20].

Выводы

В результате снегохимической съемки в районе г. Братска проведено сравнение микроэлементного состава фильтрата снеговой воды с региональными значениями, с составом байкальской воды, с содержанием элементов в питьевой воде, а также сравнение микроэлементного состава твердого осадка снежного покрова с кларками элементов в земной коре, элементами I–III классов опасности для почвы и отмечено изменение его элементного состава по мере удаления от БрАЗа, связанное с преобладанием выбросов теплоэнергетики. Показана зависимость изменения содержания фтора в осадках дождя от количества атмосферных осадков, температуры приземного слоя воздуха, а также динамика суточной интенсивности поступления фтора с осадками дождя и снега на подстилающую поверхность по результатам наблюдений 2009–2013 гг. в г. Братске.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания № 5.1678.2011 Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 182 с.
2. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М.: ИМГРЭ, 1990. – 16 с.
3. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186–89. – М.: Госкомитет СССР по гидрометеорологии, Минздрав СССР, 1991. – 693 с.
4. Региональные биогеохимические особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека / Т.Н. Игнатова, Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судь-

ко // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 178–183.

5. Климат Братска / под ред. Ц.А. Швер, В.Н. Бабиченко. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 168 с.
6. Свистов П.Ф., Першина Н.А., Полищук А.И. Ежегодные данные по химическому составу атмосферных осадков за 2001–2005 гг. (обзор данных). Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды РОСГИДРОМЕТ. Государственное учреждение «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова». – М.: Метеоагентство госгидромета, 2010. – 128 с.
7. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 2006. – 47 с.

8. Иванов И.Н. Гидроэнергетика Ангары и природная среда. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – 128 с.
9. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27 апреля 2003 г.). Дата введения 15 июня 2003 г.
10. ГОСТ 17.4.1.02–83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
11. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 829 с.
12. Особенности и факторы, влияющие на распределение металлов, редкоземельных элементов, углерода и фтора в фильтрате и в твердом осадке снежного покрова в городе Братске / Н.И. Янченко, А.Н. Баранов, Е.П. Чебыкин, С.С. Колесников, Е.Н. Воднева // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 10. – С. 141–148.
13. Беляев А.И., Грейвер Н.С. Основы металлургии. Т. 3. Легкие металлы. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 519 с.
14. The concentrations and sources of fluoride in Atmospheric depositions in Beijing, China / Y.W. Feng, N. Ogura, Z.W. Feng, F.Z. Zhang, H. Shimizu // Water, Air, and Soil Pollution. – 2003. – V. 45. – P. 95–107.
15. Янченко Н.И., Баранов А.Н., Макухин В.Л. Распределение фтора в зоне влияния алюминиевого завода // Экология и промышленность России. – 2008. – № 6. – С. 22–25.
16. Янченко Н.И., Ларионова О.Г. Содержание лития в алюминии // Цветные металлы. – 2001. – № 9–10. – С. 60–63.
17. Iffert M. Redaction of HF emission from the Trimet aluminium smelter: optimizing dry scrubber operation and impact of process operations // Light metals. – 2006. – V. 2. – P. 195–201.
18. Проблемы утилизации отработанных химических источников тока / Н.П. Тарасова, В.В. Горбунова, С.А. Иванова, В.А. Зайцев // Российский химический журнал. – 2011. – Т. LV. – № 1. – С. 89–92.
19. Якишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.
20. Зайцев В.А. Промышленная экология. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 382 с.

Поступила 30.12.2013 г.

UDC 87.17

FEATURES OF CHEMICAL COMPOSITION OF SNOW COVER AND PRECIPITATION IN BRATSK

Natalya I. Yanchenko,

Dr. Sc., Irkutsk State Technical University, Russia, 664074, Irkutsk, Lermontov street, 83; Siberian Academy of Law, Economics and Management, Russia, 664025, Irkutsk, Surikov street, 21. E-mail: fduecn@bk.ru

Olga L. Yaskina,

Hydrometeorology and Environment Monitoring Center, Russia, 665702, Bratsk, Naberezhnaya street, 74. E-mail: olgaskina@yandex.ru

The relevance of the work is caused by the fact that spreading of emissions of man-made pollutants in atmosphere, atmospheric precipitation, snow cover is a real threat to the health and quality of life of population, functioning of natural ecosystems and primarily by imperfection of technology.

The main aim of the research is to study the elemental composition of the filtrate snow cover and snow solid sediment in the area of emissions of Bratsk industrial site.

Methods: ICP-MS, X-ray analysis (X-ray powder diffractometer XRD-7000 SHIMADZU) and research on the scanning electron microscope JEOL JIB-Z4500 with energy detector Oxford X-Max80, photometric method.

Results: the authors have compared the microelement composition of the filtrate snow water in Bratsk with regional values, standard data of element content in drinking water and the trace-element composition of the solid residue of snow with clarks of elements in the earth's crust. The influence of solid and gaseous emissions aluminum plant and thermal power complex was detected. The paper demonstrates the dependence of fluorine content change in rain sediments on rainfall intensity and the dynamics of fluoride daily precipitation in rain and snow.

Key words:

Snow, atmosphere, fluorine, trace elements, solid snow cover, aluminum production, power system, rain and snow precipitation.

REFERENCES

1. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova* [Monitoring of snow cover pollution]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 182 p.
2. *Metodicheskie rekomendatsii po otsenke stepeni zagryazneniya atmosfernogo vozdukhа naseleennykh punktov metallami po ikh soderzhaniyu v snezhnom pokrove i pochve* [Guidelines for assessing the degree of air metal pollution in settlements by their content in snow cover and soil]. Moscow, IMGRE Publ., 1990. 16 p.
3. *Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery* [Guidelines for controlling air pollution]. RD 52.04.186–89. Moscow, Goskomitet SSSR po gidrometeorologii, Minzdrav SSSR, 1991. 693 p.
4. Ignatova T.N., Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P., Sudko A.F. Regionalnye biogeokhimicheskie osobennosti nakopleniya khimicheskikh elementov v zolnom ostatke organizma cheloveka [Regional biogeochemical features of chemical elements accumulation in ash of a human body]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 1, pp. 178–183.

5. *Klimat Bratska* [Bratsk climate]. Ed. by Ts.A. Shver, V.N. Babichenko. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 168 p.
6. Svistov P.F., Pershina N.A., Polishchuk A.I. *Ezhegodnye dannye po khimicheskomu sostavu atmosferynykh osadkov za 2001–2005 (obzor dannykh)* [Annual data on chemical composition of atmospheric precipitation in 2001–2005 (survey data)]. Federalnaya sluzhba po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchey sredy ROSGIDROMET. Gosudarstvennoe uchrezhdenie «Glavnaya geofizicheskaya observatoriya imeni A.I. Voeykova» [Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring ROSHYDROMET. State Institution «AI Voelkova Main Geophysical Observatory»]. Moscow, Meteogagenstvo gosgidrometa publ., 2010. 128 p.
7. Yazikov E.G. *Ekogeokhimiya urbanizirovannykh territoriy yuga Zapadnoy Sibiri. Avtoreferat dis. dokt. nauk* [Ecogeochemistry of urbanized areas in the south of Western Siberia. Dr. Diss. abstract]. Tomsk, 2006. 47 p.
8. Ivanov I.N. *Gidroenergetika Angary i prirodnyaya sreda* [Angara hydropower and natural environment]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 128 p.
9. *Gigienicheskie normativy GN 2.1.5.1315–03 «Predelno dopustimye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh obektov khozyaystvenno-pitevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya»* [Hygienic standards «Maximum permissible concentration of chemicals in water bodies of drinking and domestic cultural water use»], 2003.
10. *GOST 17.4.1.02–83 Okhrana prirody. Pochvy. Klassifikatsiya khimicheskikh veshchestv dlya kontrolya zagryazneniya* [State Standard 17.4.1.02–83 Conservancy. Soil. Classification of chemicals for pollution control].
11. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Kratkiy spravochnik po khimii* [Brief reference in chemistry]. Kiev, Naukova Dumka, 1987. 829 p.
12. Yanchenko N.I., Baranov A.N., Chebykin E.P., Kolesnikov S.S., Vodneva E.N. Osobennosti i faktory, vliyayushchie na raspredelenie metallov, redkozemelnykh elementov, ugleroda i ftora v filtrate i v tverdom osadke snezhnogo pokrova v gorode Bratske [Features and factors affecting the distribution of metals, rare earth elements, carbon and fluorine in the filtrate and solid sediment in snow in Bratsk]. *Vestnik IrGTU*, 2013, no. 10, pp. 141–148.
13. Belyaev A.I., Greyver N.S. *Osnovy metallurgii. Legkie metally* [Fundamentals of metallurgy. Light metals]. Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatelstvo literatury po chernoy i tsvetnoy metallurgii, 1963. Vol. 3, 519 p.
14. Feng Y.W., Ogura N., Feng Z.W., Zhang F.Z., Shimizu H. The concentrations and sources of fluoride in Atmospheric depositions in Beijing, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, vol. 45, pp. 95–107
15. Yanchenko N.I., Baranov A.N., Makukhin V.L. Raspredelenie ftora v zone vliyaniya alyuminievogo zavoda [Distribution of fluorine in zone of influence of the aluminum plant]. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*, 2008, no. 6, pp. 22–25.
16. Yanchenko N.I., Larionova O.G. Soderzhanie litiya v alyuminii [Lithium content in aluminum]. *Tsvetnye metally*, 2001, no. 9–10, pp. 60–63.
17. Iffert M. Redaction of HF emission from the Trimet aluminium smelter: optimizing dry scrubber operation and impact of process operations. *Light metals*, 2006, vol. 2, pp. 195–201.
18. Tarasova N.P., Gorbunova V.V., Ivanova S.A., Zaytsev V.A. Problemy utilizatsii otrabotannykh khimicheskikh istochnikov toka [Problems of disposing waste chemical power sources]. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2011, vol. LV, no. 1, pp. 89–92.
19. Lyakishev N.P., Alymov M.I. *Poluchenie i fiziko-mekhanicheskie svoystva obemnykh nanokristalicheskikh materialov* [Preparation and physico-mechanical properties of bulk nanocrystalline materials]. Moscow, ELIZ Publ., 2007. 148 p.
20. Zaytsev V.A. *Promyshlennaya ekologiya* [Industrial Ecology]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 382 p.

УДК 548.73;539.211

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ НИКЕЛИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Остапенко Марина Геннадьевна,

канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр. Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4; ассистент кафедры общей физики Физико-технического института Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: artifakt@ispms.tsc.ru

Мейснер Людмила Леонидовна,

д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр., Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4; профессор кафедры физики металлов Физического факультета Томского государственного университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.
E-mail: llm@ispms.tsc.ru

Лотков Александр Иванович,

д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Гудимова Екатерина Юрьевна,

аспирантка Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4. E-mail: egu@ispms.tsc.ru

Захарова Маргарита Анатольевна,

студентка кафедры общей физики Физико-технического института Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: tibiboreth@gmail.com

Актуальность работы обусловлена увеличивающимся интересом к использованию электронно-пучковых обработок как к средству прецизионного изменения структурно-фазовых состояний и, следовательно, свойств поверхности и поверхностных слоев металлических материалов.

Цель работы: Изучить закономерности изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана в зависимости от параметров электронно-пучковых воздействий.

Методы исследования: Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-7 и Shimadzu XRD-6000. Для анализа фазового состава в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга-Брентано) и асимметричные схемы съемок. Микроструктуру приповерхностных слоев образцов TiNi исследовали с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 2100.

Результаты: Обнаружено, что после облучения электронными пучками при плотностях энергии $E_1=15$, $E_2=20$ и $E_3=30$ Дж/см² в образцах TiNi, кроме дифракционных рефлексов от фазы B2, на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, соответствующие мартенситной фазе B19' и отсутствуют рефлексы от фазы Ti₂Ni, наблюдавшиеся на рентгенограммах исходных образцов. Показано, что сформированная в модифицированном слое высокотемпературная фаза B2 обогащена титаном, по сравнению с его исходным содержанием в этой фазе до облучения. Установлено, что при использовании электронных пучков плотностями энергии $E_1=15$ и $E_2=20$ Дж/см² мартенситная фаза B19' в модифицированном поверхностном слое образцов TiNi отсутствует, тогда как после обработки при $E_3=30$ Дж/см² толщина слоя, содержащего мартенситную фазу, существенно увеличивается и включает в себя часть переплавленного электронным пучком слоя.

Ключевые слова:

Никелид титана, электронно-пучковые воздействия, поверхностные слои, структурно-фазовые состояния, высокотемпературная фаза B2, мартенситная фаза B19'.

В настоящее время все большее распространение получает использование импульсных воздействий электронными пучками для модификации свойств поверхности и поверхностных слоев металлов, сталей и сплавов [1–5].

Главным отличием импульсных энергетических электронно-пучковых воздействий от непрерывных является высокая плотность энергии импульсного пучка на единицу площади обрабатываемой (облучаемой) поверхности мишени (10^9 – 10^{12} Вт/см²). Короткодействующий электронный импульс с высокой плотностью энергии приводит к появлению динамически изменяющихся температурных полей в поверхностных слоях, обеспечивая сверхбыстрый нагрев, который может привести к плавлению кристаллических фаз в этих слоях, а затем расплавленный слой быстро охлаждается и затвердевает на подложке, которой является сам образец. Кроме того, в области переплава, как известно, формируются поля динамических упругих напряжений, которые, в свою очередь, могут вызывать интенсивную деформацию в подслоях материала, лежащих ниже зоны переплава [6, 7]. В результате не только в областях прямого воздействия электронным пучком и переплава, но и в нижележащих слоях обрабатываемых материалов возможно формирование неравновесных структурно-фазовых состояний. Считается, что именно такие структурно-фазовые состояния отвечают за изменение физико-химических и механических свойств материалов на поверхности и приводят к улучшению этих свойств, которое невозможно достичь традиционными методами обработки поверхности материалов [8–11]. Однако эволюция структурно-фазовых состояний, формирующихся в поверхностном слое обрабатываемого сплава, их изменения в зависимости от параметров обработки импульсными электронными пучками мало изучены и поэтому не представляются достаточно ясными.

Цель данной работы – изучить закономерности изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана в зависимости от параметров электронно-пучковых воздействий.

Материал и методы исследования

Сплав для исследований состава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ был выплавлен в электродуговой печи (с шестикратным переплавом слитка) из иодидного титана и никеля марки НО. Слиток гомогенизировали при $T=1273$ К в течение 6 часов и затем охлаждали с печью. Вырезанные из слитка методом электроэрозивной резки образцы размерами $15 \times 15 \times 1$ мм³ после химической очистки поверхности в растворе кислот (3 ч. $HNO_3 + 1$ ч. HF) были отожжены при температуре $T=1073$ К в течение 1 часа с последующим охлаждением в печи. После этого образцы электролитически отполировали в охлажденном до $T=273$ К растворе кислот (3 ч. $CH_3COOH + 1$ ч. $HClO_4$). В результате при комнатной температуре

исходные образцы сплава (далее – образцы TiNi) характеризовались двухфазным состоянием: основная фаза со структурой В2 (ОЦК, упорядоченная по типу CsCl, температура начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ $M_H=290$ К, параметр решетки $a_{B2}^0=3,0132 \pm 0,0005$ Å) и небольшое количество (<5 об. %) фазы Ti_2Ni .

Электронно-пучковую обработку поверхности образцов никелида титана проводили с использованием импульсного (длительность одного импульса $\tau=150$ мкс) облучения низкоэнергетическим сильноточным ($I=70$ А) электронным пучком (НСЭП) в режиме поверхностного плавления при давлении рабочего газа (аргон) в камере при облучении $P_{Ar}=3,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Образцы подвергали 5-кратному импульсному воздействию с постоянным значением E – плотности энергии в пучке электронов. Для исследований были подготовлены образцы, которые отличались значением E : $E_1=15$, $E_2=20$ и $E_3=30$ Дж/см².

Рентгеноструктурные исследования до и после электронно-пучковых воздействий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) в $Co-K_{\alpha}$ излучении (для отсеечения β -излучения использовали Fe-фильтр) и на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu, Japan, ТМЦКП ТГУ, г. Томск) в $Cu-K_{\alpha}$ излучении (для отсеечения β -излучения использовали монохроматор). Для анализа фазового состава, структуры в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга–Брентано) и асимметричные схемы съемок. Условия съемок, в том числе выбор длин волн рентгеновского излучения, β -фильтров, углов скольжения α для образцов из никелида титана, подробно описаны в предыдущих работах авторов [12, 13]. Считалось, что результаты, полученные из дифрактограмм с симметричной схемой съемок, характеризуют структуру материала образца во всем объеме, а результаты, полученные из дифрактограмм с асимметричной схемой съемок, характеризуют структуру слоя, толщина которого соответствовала выбранному углу скольжения α (α – угол между плоскостью поверхности образца и направлением первичного падающего рентгеновского пучка). Съемки рентгенограмм проводили в диапазоне углов скольжения α от $\alpha=3^\circ$ до $\alpha=12^\circ$.

Параметр решетки a_{B2} фазы В2 никелида титана определяли прецизионным методом [14] с построением экстраполяционных зависимостей a_{B2}^{hkl}

от функции $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ и точностью измерения $\Delta a = \pm 0,0005$ Å.

Толщину h анализируемого слоя для сплава Ti-Ni оценивали по формуле [15]:

$$h = -\ln(1 - R) / \mu k,$$

где R – доля излучения, поглощенного слоем толщиной h ; μ – линейный коэффициент поглощения, рас-

считанный для никелида титана; $k=(1/\sin\alpha+1/\sin\delta)$ – коэффициент, учитывающий геометрию съемки; $\delta=(2\theta-\alpha)$ – угол между отраженным от плоскости (hkl) рентгеновским лучом и плоскостью образца; θ – угол брэгговского отражения семейством плоскостей (hkl) .

Результаты и обсуждение

Сравнение рентгеновских дифракционных картин (рис. 1), полученных при использовании симметричной схемы съемок, от образцов TiNi до (а) и после (б-г) электронно-пучковых обработок, показало, что после облучения кроме дифракционных рефлексов от фазы В2 наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной фазе В19' никелида титана (моноклинная структура, пространственная группа $P2_1/m$). Приближенная оценка объемной доли мартенситной фазы по суммарной интенсивности рефлексов, принадлежащих фазам В2 и В19', выявила, что при увеличении плотности энергии в пучке от $E_1=15$ до $E_3=30$ Дж/см² содержание последней увеличивается от ~5 до ~80 об. %, соответственно. На дифракционных картинах, полученных при использовании асимметричных схем съемок, от образцов, облученных при плотностях энергии в пучке элект-

тронов $E_1=15$ Дж/см² (рис. 2, а) и $E_2=20$ Дж/см² (рис. 2, б), обнаружено, что с уменьшением угла скольжения α , то есть с уменьшением толщины анализируемого слоя, интенсивность рефлексов фазы В19' понижается и при минимальном угле скольжения $\alpha=3^\circ$ близка к нулю.

Это означает, что в модифицированном слое мартенситной фазы нет. Наличие рентгеновских рефлексов мартенситной фазы В19' на дифракционных картинах, полученных по симметричным схемам съемок, то есть при максимальной глубине проникновения рентгеновских лучей в материал (12...15 мкм), возможно, обусловлено тем, что мартенситная фаза сформировалась в более глубоком слое под модифицированным электронным пучком. На рентгенограммах образцов, обработанных электронным пучком при плотности энергии в пучке электронов $E_3=30$ Дж/см², полученных как по симметричной (рис. 1, г), так и по асимметричным (рис. 2, в) схемам съемок, наблюдаются преимущественно рефлексы фазы В19', а рефлексы фазы В2 практически отсутствуют. Таким образом, в результате использования последнего режима с E_3 поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии.

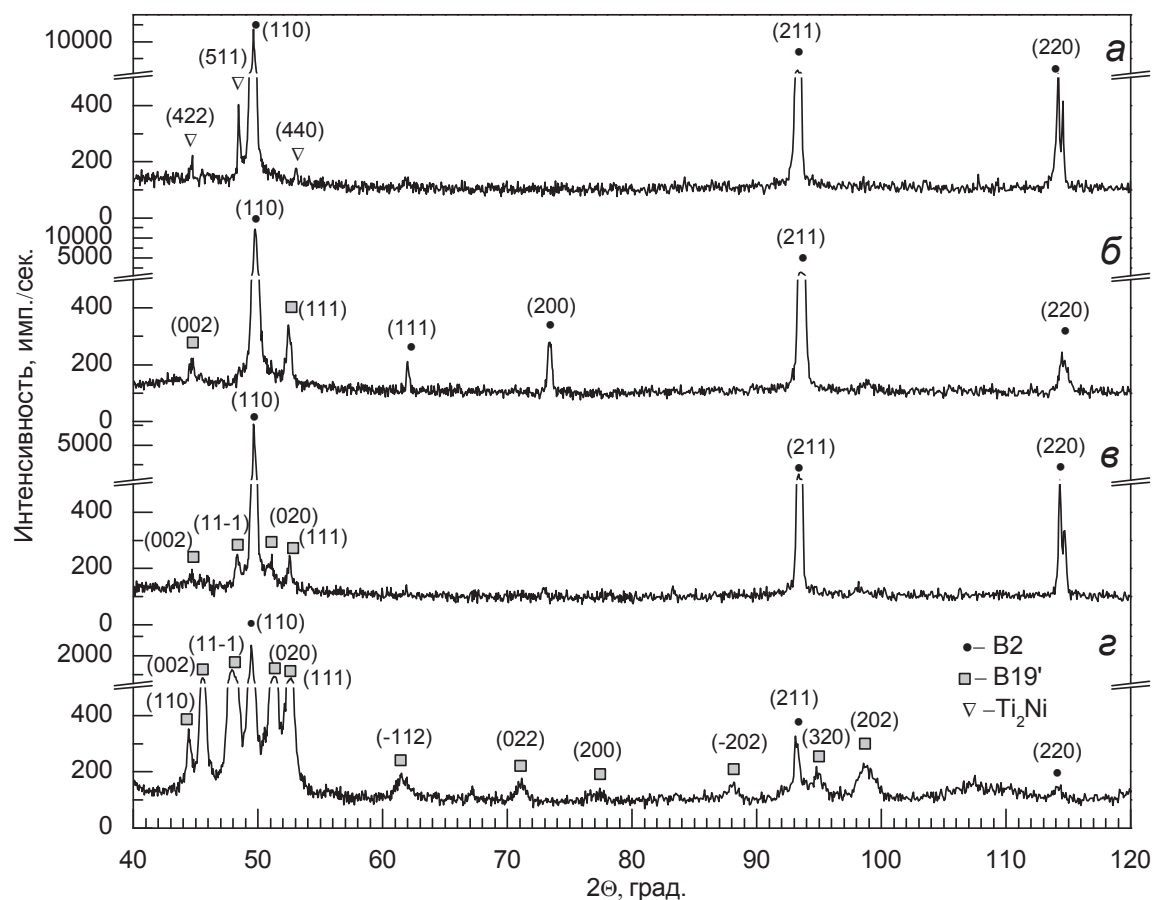


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, полученных от исходного образца TiNi (а) и образцов после электронно-пучковой обработки с плотностью энергии в пучке: б) $E=15$, в) 20; г) 30 Дж/см². Схема съемок по Брэггу-Брентано (симметричная), $Co-K_\alpha$ -излучение

Анализ рентгеновских дифракционных картин, полученных в асимметричной геометрии съемок от всех облученных образцов, выявил наличие смещений рентгеновских рефлексов фазы В2 в область «меньших» углов относительно их положений на дифрактограммах, полученных в симметричной геометрии съемок. Известно, что смещения дифракционных рефлексов могут быть обусловлены изменением химического состава, наличием деформации кристаллической решетки фазы В2, которые появляются в результате электронно-пучковых обработок, а также инструментальных искажений, возникающих при изменении геометрии рентгеновских съемок. Для того чтобы оценить влияние инструментальных искажений, приводящих к дополнительным смещениям рентгеновских линий ($\Delta\theta_{\text{инст}}$), в работе было проведено сравнение величин этих смещений, измеренных на дифрактограммах образцов, необлученных и подвергнувшихся электронно-пучковому воздействию. Обнаружено, что для исходных образцов величина смещений $\Delta\theta_{hkl} = \Delta\theta_{hkl}^{\text{сим}} - \theta_{hkl}^{\text{асим}}$ не превышает значений $\Delta\theta_{hkl} \sim 0,3^\circ$. Здесь $\theta_{hkl}^{\text{сим}}$ – положение рефлекса (hkl) в симметричной схеме съемок, а $\theta_{hkl}^{\text{асим}}$ – положение рефлекса (hkl) в асимметричной схеме съемок. Напротив, в облученных образцах величина смещений составила $\Delta\theta_{hkl} \approx 1^\circ$. Этот анализ позволяет сделать заключение, что смещения рефлексов В2 фазы в область меньших углов 2θ обусловлены, преимущественно, наличием деформации кристаллической решетки фазы В2 в приповерхностной области.

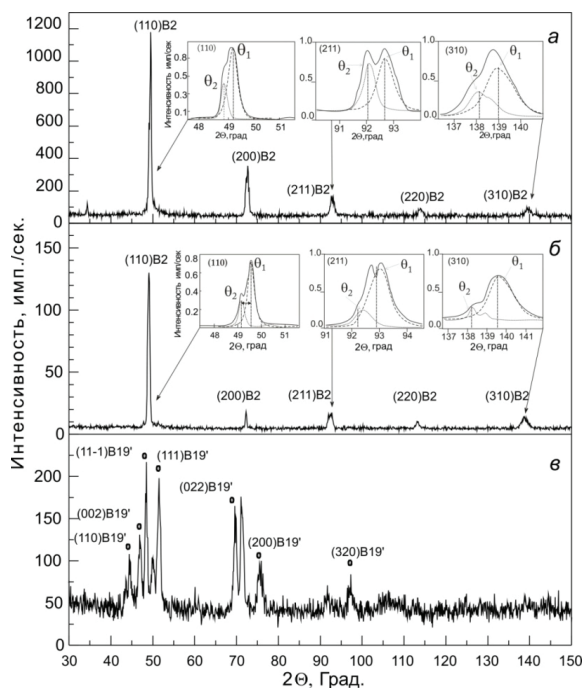


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов TiNi после электронно-пучковой обработки при плотностях энергии в пучке: а) $E_1=15$; б) $E_2=20$; в) $E_3=30$ Дж/см², полученные по асимметричной схеме съемок с углом скольжения $\alpha=3^\circ$, $Co - K_\alpha$ – излучение

Кроме смещений дифракционных рефлексов на рентгенограммах, полученных по асимметричным схемам съемок для образцов после облучения с $E_1=15$ и $E_2=20$ Дж/см², вблизи всех основных рефлексов фазы В2 со стороны меньших углов наблюдаются дополнительные рефлексы (угловое положение данных рефлексов обозначено $2\theta_2$ на рис. 2, а, б). При уменьшении угла скольжения интенсивность «малоугловых» рефлексов увеличивается. Наличие дополнительных рефлексов только вблизи рефлексов фазы В2 (угловое положение данных рефлексов обозначено θ_1 на рис. 2, а, б) при изменении толщины анализируемого слоя и отсутствии новых рефлексов (кроме тех, которые относятся к фазе В19') позволяет сделать заключение, что наблюдаемая дифракционная картина есть суперпозиция дифракционных картин от поверхностного модифицированного слоя и прилежащего к нему слоя, который не был расплавлен электронным пучком. При этом «малоугловые» рефлексы принадлежат новой фазе В2^{поверх}, сохранившей структурный тип материнской высокотемпературной фазы В2, а «большееугловые» рефлексы характеризуют фазу В2 в более глубоком слое, соответствующем структурному состоянию этой фазы во внутренних объемах образца. Обнаружено, что разность между максимумами разделенных рефлексов $\delta 2\theta^{as} = 2\theta_2 - 2\theta_1$ увеличивается при повышении плотности энергии в пучке. Величина $\delta 2\theta^{as}$ для образцов, обработанных электронным пучком при $E_1=15$ Дж/см², составила $\delta 2\theta^{as} \sim 0,3^\circ$ и $\delta 2\theta^{as} \sim 0,4^\circ$ для образцов, обработанных электронным пучком при плотности энергии $E_2=20$ Дж/см². Увеличение δ может свидетельствовать об изменении концентрации Ti и Ni в модифицированном поверхностном слое и, соответственно, изменении параметров решетки фазы В2^{поверх}. Описанный эффект не удалось обнаружить на дифрактограммах образца, облученного при плотности энергии в пучке $E_3=30$ Дж/см², поскольку, как отмечено выше, в поверхностном слое такого образца (рис. 2, в) объемная доля фазы В2 составила менее 10 %.

В работе для образцов TiNi, обработанных при E_1 (рис. 3, а) и E_2 (рис. 3, б) отдельно, по положениям максимумов разделенных рефлексов $2\theta_1$ (прямая 2) и $2\theta_2$ (прямая 3), были построены экстраполяционные графики зависимости параметров решеток фаз В2 и В2^{поверх} от функции $f[1/2(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)]$.

Как видно из рис. 3, общим для этих образцов является то, что экспериментальные значения параметра решетки a_{B2} и $a_{B2}^{\text{поверх}}$ ложатся на экстраполяционные прямые и в поверхностном модифицированном слое, который характеризуется новой В2^{поверх} фазой (прямая 3), параметры решеток достигают максимальных значений. Для образцов, облученных электронным пучком при $E_1=15$ Дж/см², параметр решетки составил $a_{B2}^{\text{поверх}} = 3,0316 \pm 0,0005$ Å, что значительно превышает значения $a_{B2}^{\text{поверх}}$ для образцов, облученных электронным пучком при $E_2=20$ Дж/см² – $a_{B2}^{\text{поверх}} = 3,0252 \pm 0,0005$ Å. При уве-

личении толщины анализируемого слоя параметры решеток (*прямая 2*) стремятся к значению фазы В2, полученному по симметричной схеме съемок (*прямая 1*), которое не превышает величину параметра решетки для исходного образца $a_{B2}^0 = 3,0140 \pm 0,0005 \text{ \AA}$.

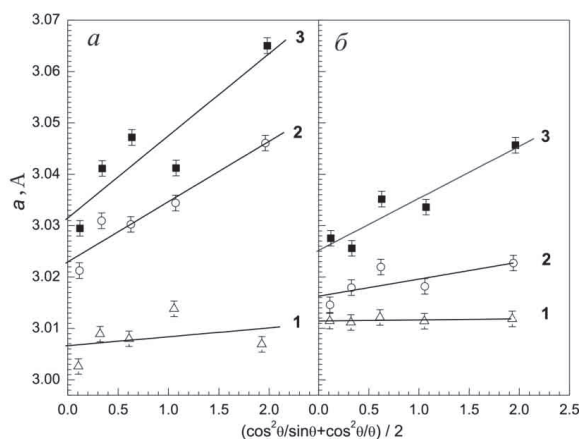


Рис. 3. Зависимости $a_{B2} = f[1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)]$ параметра решетки фаз В2 (*прямая 1 и 2*) и В2^{поверх} (*прямая 3*) в образцах TiNi после электронно-пучковой обработки с плотностью энергии в пучке: а) $E=15$; б) $E=20$ Дж/см², полученные по симметричной (*прямые 1 – а, б*) и асимметричной схеме съемок с углом скольжения $\alpha=3^\circ$ (*прямые 2 и 3 – а, б*)

Известно [12, 16], что на изменение параметра решетки в исследуемых образцах могут оказывать влияние два основных фактора: 1) наличие остаточных напряжений, возникающих в результате электронно-пучковых воздействий; 2) изменение концентрации Ti и Ni в модифицированном поверхностном слое за счет растворения вторичной фазы Ti₂Ni.

Наличие первого фактора детально обсуждалось ранее в работах [12, 13]. Согласно полученным данным, в настоящей работе в результате электронно-пучковой обработки при плотности энергии $E=20$ Дж/см² на поверхности образцов TiNi образовался модифицированный слой, который можно рассматривать как источник внутренних напряжений, градиентно изменяющихся не только внутри этого слоя, но и уходящих в более глубокие слои материала образца. Максимальная величина упругих напряжений $\sigma \approx 500$ МПа наблюдается в поверхностном слое, тогда как в нижележащем слое образцов с исходной структурой В2 величина σ не превышает ~100 МПа.

Влияние второго фактора, а именно изменения концентрации титана (и никеля) в фазе В2 вблизи модифицированной поверхности, изучали по изменению параметров решеток фаз В2 и В2^{поверх} по глубине анализируемого слоя h (рис. 4) для образцов, обработанных при плотностях энергии в пучке электронов E_1 (*кривая 1*) и E_2 (*кривая 2*), и сравнению полученных прямых с концентрационной зависимостью параметра решетки фазы В2 в сплавах на основе никелида титана двойных составов [16]. Установлено, что в обоих отмеченных случаях вблизи поверхности (\square, \blacksquare – асимметричная схема

съемок при $\alpha=3^\circ$) параметр решетки фазы В2^{поверх} соответствует фазе В2, обогащенной титаном, по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 до облучения [16]. При увеличении толщины анализируемого слоя наблюдается уменьшение a_{B2} до $a_{B2} \approx 3,0120 \text{ \AA}$ (рис. 4), соответствующих значениям a_{B2} для фазы В2, в которой концентрация атомов титана соответствует исходной ~49,5 ат. %.

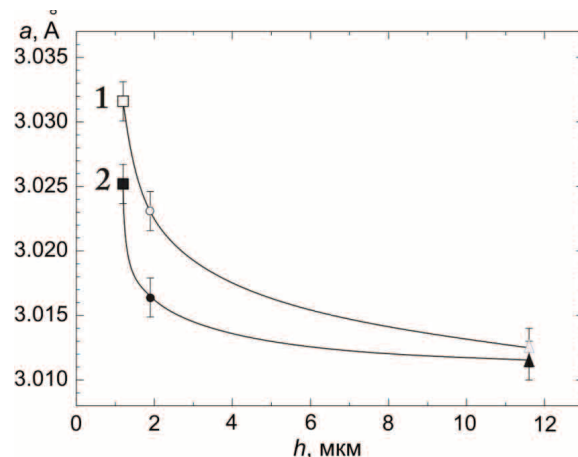


Рис. 4. Экстраполяционные значения параметра решетки фазы В2 в поверхностных модифицированных слоях TiNi по глубине анализируемого слоя в образцах, обработанных при E_1 (*кривая 1*) и E_2 (*кривая 2*): Δ, \blacktriangle – симметричная схема съемок; \square, \blacksquare – $\alpha=3^\circ$; \circ, \bullet – $\alpha=12^\circ$ при асимметричных схемах съемок

Итак, как уже отмечалось, обогащение по титану двойного сплава на основе TiNi относительно эквивалентного состава должно приводить к существенному сдвигу температурных интервалов прямого и обратного мартенситных превращений на 30–50 градусов выше, чем в сплаве Ti_{49,5}Ni_{50,5} [16]. Это означает, что как в самом модифицированном слое, так и в прилежащем к нему слое при температуре испытаний, равной $T=293$ К, должно наблюдаться достаточно большое количество мартенситной фазы со структурой В19'. Однако в приповерхностной области образцов, обработанных при меньшей плотности энергии, фазы В19' практически не наблюдается. Это может быть обусловлено наличием значительных упругих напряжений, индуцированных электронно-пучковой обработкой. Увеличение плотности энергии в пучке должно приводить к большему разогреву образца и более медленному его охлаждению. В свою очередь это может оказать влияние на структурно-фазовые состояния в поверхностном слое образца после его облучения и по аналогии с рекристаллизационными отжигами привести к снижению уровня упругих напряжений в поверхностном слое. Уменьшение остаточных упругих напряжений должно приводить к формированию мартенситной фазы В19', что объясняет наличие рефлексов фазы В19 на дифрактограммах образцов на всю глубину проникновения рентгеновского пучка, обработанных при плотности энергии в пучке электронов $E_3=30$ Дж/см² (рис. 1, з).

Заключение

Таким образом, анализ дифракционных картин, изменения фазового состава и параметров решеток фаз В2 и В19' по глубине анализируемого слоя образцов TiNi после облучения импульсными низкоэнергетическими высокоэнергетическими электронными пучками позволил сделать следующие выводы:

- 1) Увеличение плотности энергии в электронном пучке от $E_1=15$ до $E_3=30$ Дж/см² приводит к увеличению объемной доли мартенситной фазы В19' в приповерхностном слое толщиной не менее 10 мкм от ~5 до ~80 об. %, соответственно.
- 2) Растворение фазы Ti₂Ni в поверхностном, расплавляемом на глубину до ~10 мкм, слое приводит к изменению соотношения Ti и Ni в основной фазе В2, образовавшейся в результате затвердевания расплавленного слоя. Сформированная в этом модифицированном слое основная фаза обогащена титаном, по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 до облучения.
- 3) Внутри поверхностных слоев образцов TiNi, обработанных импульсными электронными пуч-

ками со значениями плотности энергии в пучке $E_1=15$ и $E_2=20$ Дж/см², мартенситная фаза со структурой В19' не наблюдается. Напротив, в образцах, обработанных импульсными электронными пучками при плотности энергии в пучке $E_3=30$ Дж/см², поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии. Причина выявленных различий может быть связана со спецификой и различием упруго-напряженных состояний в модифицированных поверхностных слоях, полученных при использовании электронных пучков с разной плотностью энергии.

Авторы благодарят заведующего лабораторией плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН профессора Ковалева Н.Н. за организацию работ по электронно-пучковой обработке образцов и ведущего электроника Тересову А.Д. за проведение электронно-пучковых обработок.

Исследования проведены в рамках Г/б проекта СО РАН № III.23.2.1, Государственного контракта № 16.522-11-2019 и при финансовой поддержке стипендиального фонда Президента Российской Федерации (СП-236.2012.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // УФН. – 1999. – Т. 169. – № 11. – С. 1243–1271.
2. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, В.С. Русаков, Т.Э. Туркебаев. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
3. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / А.И. Лотков и др. / отв. ред. И.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
4. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B. Review in book: Materials surface processing by directed energy techniques / ed. Y. Pauleau. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 205–240.
5. Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Гришков В.Н. Сплавы на основе никелида титана: ионно-лучевая, плазменная и химическая модификация поверхности // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 99. – № 5. – С. 66–78.
6. Deep modification of materials by thermal stress wave generated by irradiation of high-current pulsed electron beams / Y. Qin, C. Dong, Z. Song, S. Hao, X. Me, J. Li, X. Wang, J. Zou, T. Grosdidier // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2009. – V. 27. – P. 430–435.
7. Evolution of residual stress states in surface layers of an AISI D2 steel treated by low energy high current pulsed electron beam / K. Zhang, J. Zou, B. Bolle, T. Grosdidier // Vacuum. – 2013. – V. 87. – P. 60–68.
8. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment / K.M. Zhang, D.Z. Yang, J.X. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 201 (6). – P. 3096–3102.
9. Microstructure evolution occurring in the modified surface of 316L stainless steel under high current pulsed electron beam treatment / S. Hao, P. Wu, J. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Applied surface science. – 2007. – V. 253 (12). – P. 5349–5354.
10. Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment / J.X. Zou, K.M. Zhang, S.Z. Hao, C. Dong, T. Grosdidier // Thin Solid Films. – 2010. – V. 519 (4). – P. 1404–1415.
11. Microstructure and property modifications of an AISI H13 (4Cr5MoSiV) steel induced by pulsed electron beam treatment / K. Zhang, J. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2010. – V. 28. – P. 1349–1355.
12. Анализ методами рентгеновской дифрактометрии градиента внутренних напряжений в никелиде титана после электронно-пучковой обработки поверхности / Л.Л. Мейснер, А.А. Лотков, М.Г. Остапенко, Е.Ю. Гудимова // Физическая мезомеханика. – 2012. – № 3. – С. 79–89.
13. XRD study of residual elastic stress and microstructure of near-surface layers in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams / L.L. Meisner, A.A. Lotkov, M.G. Ostapenko, E.Yu. Gudimova // Applied Surface Science. – 2013. – V. 280. – P. 398–404.
14. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: МИР, 1972. – 384 с.
15. Ягодкин Ю.Д. Рентгенографическое исследование структуры поверхностного слоя материалов методом скользящего отраженного пучка // Заводская лаборатория. – 1989. – Т. 55. – № 2. – С. 72–73.
16. Гришков В.Н., Лотков А.И. Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида TiNi // ФММ. – 1985. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 351–355.

Поступила 03.02.2014 г.

UDC 548.73;539.211

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF STRUCTURAL PHASE STATES IN TiNi NEAR-SURFACE LAYERS IRRADIATED WITH PULSED ELECTRON BEAMS

Marina G. Ostapenko,

Cand. Sc., Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskij avenue, 2/4; Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: artifakt@ispms.tsc.ru

Lyudmila L. Meisner,

Dr. Sc., Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskij avenue, 2/4; Research Tomsk State University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: llm@ispms.tsc.ru

Aleksandr I. Lotkov,

Dr. Sc., Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskij avenue, 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Ekaterina Yu. Gudimova,

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskij avenue, 2/4. E-mail: egu@ispms.tsc.ru

Margarita A. Zakharova,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: tibiboreth@gmail.com

The relevance of the research is caused by the increasing interest to application of electron-beam treatment as a means of precise changes of structural and phase states, and the properties of the surface and the surface layers of metallic materials.

The aim of the work is to study the changes of structural-phase states in the TiNi surface layers depending on the parameters of electron-beam treatment.

The methods used in the study: XRD analysis was carried out on a DRON-7 and Shimadzu XRD-6000 diffractometers. The phase composition and the structure of surface and deeper layers were analyzed using X-ray diffraction in symmetric Bragg diffraction geometry (θ - 2θ mode) and grazing incidence X-ray diffraction in asymmetric Bragg diffraction geometry with a varying incidence angle α , which is the angle between the specimen surface plane and the direction of a primary incident X-ray beam. The microstructure of the TiNi surface layers were examined by transmission electron microscopy on a microscope JEM 2100.

The results: It was found that in a TiNi specimen irradiated by a low-energy high-current electron beam with energy densities $E_1=15$, $E_2=20$ and $E_3=30$ J/cm², except the reflections from B2 phase on the diffraction patterns, one can observe the reflections corresponding to the martensitic phase B19' and no reflections from the phase Ti₂Ni which were observed on the diffraction patterns of the initial samples. It is shown that the B2 phase formed in the modified layer was enriched by titanium, as compared to its initial concentration in that phase before treatment. It has been established that in a TiNi specimen irradiated by a low-energy high-current electron beam with energy densities $E_1=15$ and $E_2=20$ J/cm² there is no martensitic phase B19' in the modified surface layer. In the TiNi specimen irradiated by a low-energy high-current electron beam with energy densities $E_3=30$ J/cm² the coating thickness containing martensitic phase increases considerably.

Key words:

TiNi, electron beam treatment, surface layers, structural-phase states, high-temperature B2-phase, B19' martensite phase.

REFERENCES

1. Boyko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D. Modifikatsiya metallicheskih materialov impulsnymi moshchnymi puchkami chastits [The modification of metals by high-current pulsed electron beams]. *Phys. Usp.*, 1999, vol. 169, no. 11, pp. 1243–1271.
2. Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Ruskov V.S., Turkebaev T. *Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya modifikatsiya materialov* [Ion-beam and ion-plasma modification of materials]. Moscow, MSU Publ., 2005. 640 p.
3. Lotkov A.I., Psakhie S.G., Sergeev V.P. *Nanoinzheneriya povverkhnosti. Formirovanie neravnovesnykh sostoyaniy v povverkhnostnykh sloyakh materialov metodami elektronno-ionno-plazmennyykh tekhnologiy* [Surface Nanoengineering. Formation of nonequilibrium states in surface layers of materials by electron-ion plasma technologies]. Novosibirsk, Publishing house of SB RAS, 2008. 276 p.
4. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B. *Review in book: Materials surface processing by directed energy techniques*. Ed. Y. Pauleau. Amsterdam, Elsevier, 2006. pp. 205–240.

5. Lotkov A., Meysner L., Grishkov V. Splavy na osnove nikelida titana: ionno-luchevaya, plazmennaya i khimicheskaya modifikatsiya poverkhnosti [Titanium nickelide-based alloys: surface modifications with ion beam, plasma flows and chemical treatment]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2005, vol. 99, no. 5, pp. 66–78.
6. Qin Y., Dong C., Song Z., Hao S., Me X., Li J., Wang X., Zou J., Grosdidier T. Deep modification of materials by thermal stress wave generated by irradiation of high-current pulsed electron beams. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2009, vol. 27, pp. 430–435.
7. Zhang K., Zou J., Bolle B., Grosdidier T. Evolution of residual stress states in surface layers of an AISI D2 steel treated by low energy high current pulsed electron beam. *Vacuum*, 2013, vol. 87, pp. 60–68.
8. Zhang K.M., Yang D.Z., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201 (6), pp. 3096–3102.
9. Hao S., Wu P., Zou J., Grosdidier T., Dong C. Microstructure evolution occurring in the modified surface of 316L stainless steel under high current pulsed electron beam treatment. *Applied surface science*, 2007, vol. 253 (12), pp. 5349–5354.
10. Zou J.X., Zhang K.M., Hao S.Z., Dong C., Grosdidier T. Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment. *Thin Solid Films*, 2010, vol. 519 (4), pp. 1404–1415.
11. Zhang K., Zou J., Grosdidier T., Dong C. Microstructure and property modifications of an AISI H13 (4Cr5MoSiV) steel induced by pulsed electron beam treatment. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2010, vol. 28, pp. 1349–1355.
12. Meysner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. Analis metodami rentgenovskoy diffractometrii gradienta vnutrennikh napryazheniy v nikelide titana posle electronno-puchkovoy obrabotki poverkhnosti [X-ray analysis of gradient of residual stress in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams]. *Fizicheskaya mezomekhanika – Physical Mesomechanics*, 2012, no. 3, pp. 79–89.
13. Meysner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. XRD study of residual elastic stress and microstructure of near-surface layers in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 280, pp. 398–404.
14. Lipson H., Steeple H. *Interpretatsiya poroshkovykh rentgenogramm* [Interpretation of powder X-ray diffraction patterns]. Moscow, Mir, 1972. 384 p.
15. Yagodkin Yu.D. Rentgenograficheskoe issledovanie struktury poverkhnostnogo sloya materialov metodom skolzyashchego otrazhennogo puchka [Glancing-angle X-ray diffraction study of surface layer structure of materials]. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1989, vol. 55, no. 2, pp. 72–73.
16. Grishkov V.N., Lotkov A.I. Martensitnye prevrashcheniya v oblasti gomogenosti intermetallida TiNi [Martensite transformations in the homogeneity region of TiNi intermetallic compound]. *Fiz. Met. Metalloved.*, 1985, vol. 60, no. 2, pp. 351–355.

УДК 543.38 (571.620)

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ТЕРМАЛЬНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ РАЙОНА ТУМНИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ

Потурай Валерий Алексеевич,

мл. науч. сотр. лаборатории Генетики и эволюции Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Россия, 679000, Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4. E-mail: poturay85@yandex.ru; wap8585@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью определения состава органических соединений в термальных водах, что имеет важное значение для региональной экологии, бальнеологии, определения генезиса нефти и решения вопроса происхождения жизни на Земле.

Цель работы: определение полного индивидуального состава умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод и попытка определения их генезиса.

Методы исследования: общий ионный состав был определен титриметрическим, фотометрическим, турбидиметрическим и потенциометрическим методами. Концентрат умеренно летучих органических соединений был получен методом твердофазной экстракции. Качественный состав умеренно летучих органических соединений определялся газовой хроматомакс-спектрометрией на приборе Shimadzu GCMS-QP2010S.

Результаты: в ходе проведенного исследования впервые установлен качественный состав умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах Тумнинского района. Преимущественно установленные соединения органической природы имеют биогенное происхождение. Однако для алканов и полициклических ароматических углеводородов, которые установлены в наиболее высокотемпературной воде Тумнинского месторождения, не исключается наличие вклада абиогенной составляющей в их образовании. Кроме того, присутствие некоторых соединений может указывать на слабое загрязнение изученных вод Тумнинского района.

Ключевые слова:

Термальная вода, органические соединения, алканы, ароматические углеводороды, генезис.

Введение

Органические соединения, содержащиеся в природных средах, в последнее время вызывают у исследователей повышенный интерес. Благодаря развитию аналитических методов, в частности хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, стало возможным определение индивидуальных органических микропримесей в объектах окружающей среды. Прежде всего, это связано с вопросами региональной экологии. Исследование органических соединений в термальных водах, кроме изучения степени их загрязненности, направлено также на определение генезиса нефти, решение вопроса происхождения жизни на Земле и оценку влияния растворенного органического вещества на здоровье человека (последнее направление наименее изучено, хотя очень актуально, поскольку термальные источники часто используются в целях бальнеологии). В основном органические соединения изучаются в гидротермальных системах на дне океанов. Такие работы проводятся также в водах наземных термальных полей и в лабораториях, моделирующих гидротермальные условия. На сегодняшний день проведен ряд экспериментов, касающихся изучения поведения органического вещества в природных и модельных гидротермальных условиях, результаты этих исследований изложены в обзорных работах [1, 2]. Согласно этим работам, некоторые органические соединения (углеводороды, липиды и простые аминокислоты) могут синтезироваться в высокотемпературных водных условиях.

Данные об органическом веществе в подземных водах России изложены в основном в [3–10]. В работах [11–16] сообщается о возможности абиогенного синтеза некоторых соединений органической природы в гидротермальных системах под действием высоких температур.

Органические соединения в термальных водах внутриматериковой части Дальнего Востока практически не изучались вплоть до 2007 г., когда наша группа начала проводить исследования органического вещества в водах Кульдурского термального месторождения [13, 17, 18]. Целью настоящего исследования является определение полного индивидуального состава умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод и попытка определения их генезиса.

Общая характеристика района исследования

Тумнинское месторождение термальных вод располагается в Хабаровском крае, примерно в 30 км от Татарского пролива, северо-западнее г. Советская Гавань (рис. 1). Выходы источников приурочены к левобережной части долины горного ручья Чопэ, правого притока р. Тумнин. Тумнинские источники принадлежат Буреинско-Охотской области распространения азотных терм. Здесь функционируют три бальнеологических санатория, а главным лечебным фактором являются естественные азотно-кремнистые термальные воды.

Тумнинские термы связаны с крупной зоной тектонического контакта гранитов и андезито-ба-

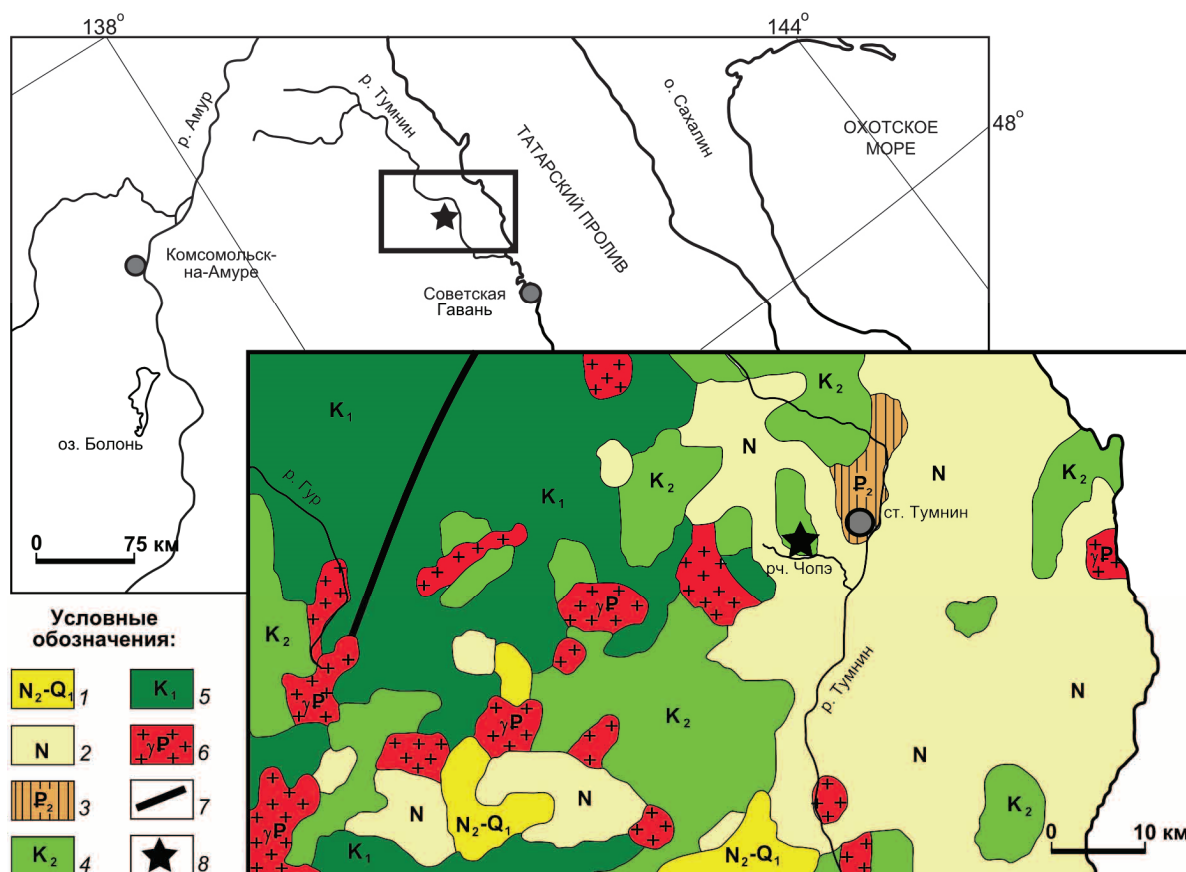


Рис. 1. Обзорная карта с местоположением Тумнинского термального поля и схематическая геологическая карта района Тумнинского месторождения термальных вод по [22]. 1 – плиоцен–нижний неоплейстоцен; 2 – неогеновые отложения; 3 – палеогеновые нерасчлененные отложения; 4 – верхнемеловые отложения; 5 – нижнемеловые отложения; 6 – палеогеновые интрузии: граниты, лейкограниты, гранит-порфиры, гранодиориты, гранодиорит-порфиры, граносиенит-порфиры, щелочные граниты; 7 – разломы; 8 – Тумнинское месторождение термальных вод

зальтов кузнецовской свиты эоцена [19] (рис. 1). Это типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся с глубин порядка 1–3 км. Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента. В процессе производственных работ на Тумнинском термальном поле было пробурено несколько скважин, из которых наиболее стабильные и приемлемые для курортологии характеристики дали скважины № 8 и 9, с температурой воды 46 и 43 °С и глубиной 532 и 300 м соответственно, которые в настоящее время эксплуатируются [19, 20]. Скважины располагаются в санитарной зоне строгого режима, выше поселка Тумнин и инфраструктуры санаториев по течению ручья. Рассчитанная базовая температура по кварцу 110 °С [21]. Дебит эксплуатационных скважин Тумнинского месторождения около 700 м³/сут.

Значительный вклад в изучение различных аспектов геологии Тумнинского термального поля, определения макрокомпонентного, микрокомпонентного, газового и изотопного состава внесли работы [19–21, 23–26]. Данные по общему ионному составу Тумнинских терм представлены на рис. 2. Тер-

мальные воды Тумнинского района слабominерализованные, щелочные, кремнистые, сульфатно-гидрокарбонатные натриевые. Растворенная газовая составляющая терм представлена преимущественно азотом воздушного происхождения, с незначительной примесью других газов (O₂, CO₂, CH₄) [21, 25]. Данные по изотопным отношениям кислорода и водорода указывают на метеорное происхождение водной компоненты в Тумнинских термах [21].

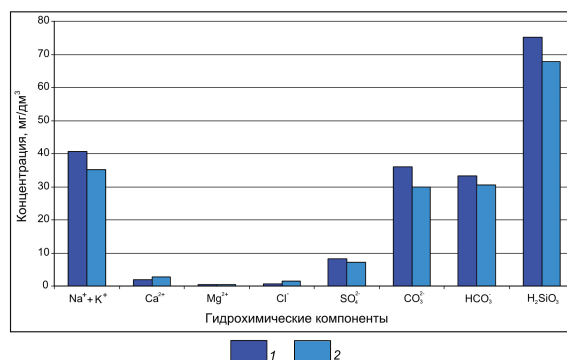


Рис. 2. Содержание основных гидрохимических компонентов в термальных водах Тумнинского месторождения. 1 – скважина № 8; 2 – скважина № 9

Методика проведения исследования

Исследование термальных и поверхностных вод Тумнинского района проводилось в 2010–2011 гг. Отбор проб воды для анализа ионного состава производился в специально подготовленную тару из двух скважин Тумнинских терм (скважины № 8 и 9) осенью 2011 г. Нестабильные параметры (рН и температура) замерялись непосредственно на месте отбора проб. Определение магния, кальция, хлора, карбонатов и гидрокарбонатов осуществлялось титриметрическим методом. Ионы аммония, железа, нитратов, нитритов, фтора и кремниевая кислота определялись фотометрическим методом. Сульфаты были определены турбидиметрическим методом. Натрий и калий рассчитывались в сумме исходя из разности суммы эквивалентов анионов и катионов. рН воды определялся потенциометрическим методом. Химический анализ проводился в лаборатории гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции санатория «Кульдур» (аналитик – Е.Г. Семушкина) в соответствии с нормами [27].

Пробы воды для определения качественного состава умеренно-летучих органических соединений отбирали в бутылки из темного стекла с пришлифованной пробкой емкостью 250 мл весной 2010 г. из скважин, вскрывающих термальные воды Тумнинского месторождения (скважины № 8 и 9), и осенью 2011 г. из рч. Чопэ. До анализа в лаборатории пробы воды хранились в холодном месте не более 2-х суток. Концентрат органических соединений получали методом твердофазной экстракции. Через патрон с сорбентом ODS-C18 пропускали 200 мл анализируемой воды. После высушивания патрона в токе аргона экстракт органических соединений получали путем промывки сорбента 1 см³ хлористого метилена и последующим упариванием до 100 мкл. Качественный анализ органических соединений проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S. Разделение осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 (неподвижная фаза: 5 % – фенил, 95 % – диметил-полисилоксан), внутренний диаметр 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Скорость потока газа-носителя (гелий марки 70 (99,99999)) 1 мл/мин. Для ввода пробы в хроматограф использовался автоматический дозатор Shimadzu AOC-5000. Анализ проводился в режиме полного ионного тока, значения m/z от 50 до 350, частота сканирования 0,2 с. Температура инжектора 320 °С, температура ионного источника 250 °С, температура интерфейса 310 °С. Время задержки включения катода после ввода пробы образца в прибор 3 мин. Начальная температура термостата колонки 40 °С, выдержка в течение 2 мин с последующим подъемом температуры со скоростью 10 °С/мин до 100 °С, подъем температуры со скоростью 15 °С/мин до 280 °С, выдержка при температуре 280 °С в течение 10 мин. Были получены хроматограммы полного ионного тока (ПИТ). Идентификация пиков осуществля-

лась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача). Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Для более надежной идентификации спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по характеристическим ионам (m/z 57; 73; 91; 120; 128; 134; 142; 178; 192). Для каждого соединения была рассчитана относительная площадь в процентах, сумма всех соединений установленных в пробе равнялась 100 %. Твердофазная экстракция и хромато-масс-спектрометрический анализ проводились в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций (КЦЭМП), аналитик – В.Л. Рапопорт.

Результаты и обсуждение

Установленные органические соединения в исследуемых водах были отнесены к соответствующим гомологическим рядам согласно классификации [28]. Всего в изученных водах Тумнинского района установлено 65 органических соединений 12 гомологических рядов (табл. 1). Наиболее распространенными являются алканы, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), терпены и изопреноиды (стероиды). Наименее распространенными – алкены, изоалканы и кетоны (алкены установлены только в скважине № 8, а кетоны и изоалканы еще и в скважине № 9). Кроме того, на хроматограммах также были отмечены пики фталатов, присутствие которых связано, вероятно, с инструментальным загрязнением, поэтому при дальнейшем обсуждении результатов эфиры фталевой кислоты упоминаться не будут. На рис. 3 приведена гистограмма гомологических рядов органических соединений, установленных в исследуемых водах Тумнинского района.

Алканы или парафиновые углеводороды присутствуют во всех типах изученных вод. В наших исследованиях были рассмотрены алканы нормального строения. Их хроматограммы приведены на рис. 4. Для парафинов возможны несколько источников образования: *n*-алканы, синтезируемые в живых организмах; высокомолекулярные алифатические одноатомные спирты, входящие в состав восков живого вещества, и высшие одноосновные предельные жирные кислоты [29, 30]. Следует отметить, что механизм декарбоксилирования жирных кислот с образованием алканов на один атом углерода меньше является наиболее распространенным в природе. В живых организмах преобладают парафины с нечетным числом атомов углерода над соединениями четного ряда (отношение алканов с нечетным числом атомов углерода к алканам четного ряда более 1). Однако в хемосинтезирующих бактериях найдены алифатические углеводороды состава C₁₂–C₃₁, имеющие примерно одинаковое число четных и нечетных атомов углерода (отношение нечетных к четным равно 1) с преобладанием короткоцепочечных гомологов (отношение низкомолекулярных алканов к высокомо-

лекулярным значительно более 1). Для высших растений характерны более высокомолекулярные алканы (C_{23} – C_{35}) с максимумом, приходящемся на C_{25} , C_{27} и C_{29} , при массовом отношении нечетных углеводородов к четным более 10 [29–32].

Таблица 1. Умеренно летучие органические соединения в исследуемых водах Тумнинского месторождения

Компонент	Место отбора пробы*	Компонент	Место отбора пробы*
н-алканы			
нонан	3	7-изопропил-1,1диметил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен	1
декан	2, 3		
ундекан	1–3		
додекан	1–3	нафталин	2
тридекан	1–3	2-метилнафталин	2
тетрадекан	1–3	1-метилнафталин	2
пентадекан	1–3	Серосодержащие углеводороды	
гексадекан	1–3	додекантиол (тиоспирт)	1
гептадекан	1–3	додецил-меркаптан (тиоспирт)	1
октадекан	1–3	Терпены	
нонадекан	1	сквален (2 изомера)	1, 3
эйкозан	1, 2	Альдегиды	
генэйкозан	1,2	нонаналь	1–3
доказан	1, 2	деканаль	1–3
трикозан	1–3	Алкены	
тетракозан	1–3	додецен	1
пентакозан	1–3	Кетоны	
гексакозан	1–3	геранилацетон	1
гептакозан	1–3	Эфиры	
октакозан	1, 2	метил дегидроабиетат	1
нонакозан	1, 2	2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират	1
триаконтан	1, 2	2-гидроксиметилловый эфир тетрадекановой кислоты	1
гептриаконтан	1, 2		
Изоалканы			
Изоалкан (3 изомера)	1, 2	миристил-миристат	1, 2
Ароматические углеводороды			
метил-2-гидрокситетрадеканонат	1	2,6-дигретбутил-п-крезол	1, 2
изопропил-тетрадеканонат	1	2,4,6-три-трет-бутилфенол	1, 2
3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират	3	толуол	3
этилбензол	1–3	Карбоновые кислоты	
м+п-килолы	1–3	тетрадекановая кислота	1
о-килолы	1–3	октановая кислота	1
бензолы С9 (3 изомера)	1, 2	нонановая кислота	1
ПАУ**			
4b,8диметил-2-изопропил-4b,5,6,7,8,8а,9,10-октагидро фенантрен	1	додекановая кислота	1
		гексадекановая кислота	1, 3
7-изопропил-1-метил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен	1	Изопреноиды	
		стероид (3 изомера)	1, 3

Примечание: *1 – вода из скважины № 8; 2 – вода из скважины № 9; 3 – вода из рч. Чопэ. ** Полициклические ароматические углеводороды.

Индекс СРІ (Carbon Preference Index), рассчитываемый как отношение суммы алифатических углеводородов с нечетным числом атомов углерода к сумме алканов четного ряда в высокомолекулярной области (C_{24} – C_{34}), показывает долю парафинов, образованных при деструкции высших растений ($СРІ>1$) [31, 33–35]. В табл. 2 приведены данные по распределению углеводородов парафинового ряда в изученных водах. Индекс СРІ колеблется в пределах 0,76–1, причем максимальные его значения наблюдаются в скважине № 9. Это говорит о том, что доля алканов, образованных в результате деструкции высших растений, незначительна даже в рч. Чопэ, где можно было бы ожидать наличие резкой дискриминации (индекс СРІ значительно более 1) по четности–нечетности атомов углерода в составе алифатических углеводородов в высокомолекулярной области. Отношение нечетных алканов к четным во всей фракции парафинов также близко к единице. Это, вероятно, связано с деятельностью хемосинтезирующих термофильных бактерий, наличие которых можно предполагать в термальных водах, учитывая благоприятную температуру воды (43...46 °С). В рч. Чопэ, по видимому, также присутствуют хемосинтезирующие бактерии или водоросли, так как здесь отмечается резкое преобладание низкомолекулярных алканов над алканами высокомолекулярной фракции (C_9 – C_{23}/C_{24} – C_{31} – 8,38).

Обращает на себя внимание значительное преобладание высокомолекулярных алканов (C_9 – C_{23}/C_{24} – C_{31} – 0,58) в наиболее высокотемпературной воде из скважины № 8, однако значение индекса СРІ и отношение нечетных алканов к четным во всей области насыщенных углеводородов в воде из этой скважины близки к единице (0,76 и 0,88 соответственно) со слабым преобладанием четных алканов, поэтому образование парафинов здесь нельзя связывать только с деятельностью хемосинтезирующих бактерий, при которой образовывались бы в основном короткоцепочечные алканы и деструкцией высших растений, в результате которой алифатические углеводороды в высокомолекулярной области имели бы четкую дифференциацию по четности–нечетности атомов углерода в них (индекс СРІ>1). Вероятно, в наиболее высокотемпературных водах Тумнинского месторождения возможно наличие вклада абиогенной составляющей в образование насыщенных углеводородов. На это также указывает тот факт, что алканы, соответствующие наиболее распространенным в живом мире жирным кислотам (образующиеся в результате декарбоксилирования карбоновых кислот) – тридекан и пентадекан, имеют низкие относительные содержания (1,3 и 5,6 % от всей фракции алканов соответственно), что свидетельствует о наличии другого механизма их образования в этих водах. Сходная картина наблюдалась в наиболее высокотемпературных водах Кульдурского месторождения [17], где также отсутствовала какая-либо дискриминация алканов по четности–нечетно-

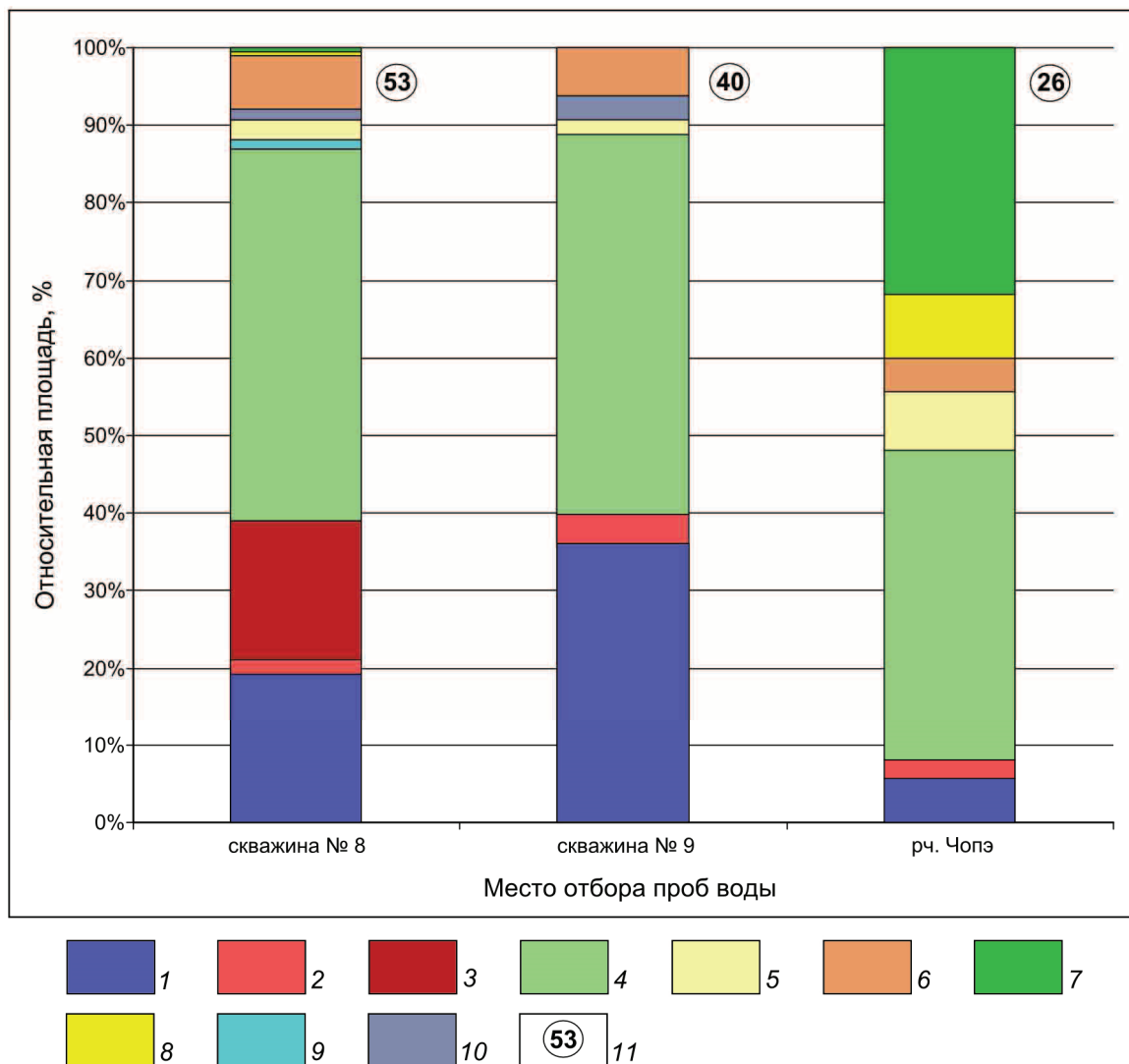


Рис. 3. Процентное соотношение гомологических рядов органических соединений в исследуемых водах района Тумнинского месторождения термальных вод. 1 – алканы; 2 – ароматические углеводороды; 3 – полициклические ароматические углеводороды; 4 – терпены; 5 – альдегиды; 6 – эфиры; 7 – изопреноиды (стероиды); 8 – карбоновые кислоты; 9 – серосодержащие углеводороды; 10 – кетоны; 11 – количество органических соединений, установленных в исследуемых водах. Алкены и изоалканы на гистограмме не показаны, так как имеют очень низкое относительное содержание (0,49 и 0,23 % соответственно)

сти атомов углерода (индекс CPI – 0,84), при значительном преобладании углеводородов в высокомолекулярной области (отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным – 0,58).

Таблица 2. Распределение алканов в исследуемых водах Тумнинского района

Место отбора проб	C_{max}	CPI $C_{24}-C_{31}$	$C_9-C_{31}/C_{10}-C_{30}$	$C_9-C_{23}/C_{24}-C_{31}$
скважина № 8	C_{24}	0,76	0,88	0,58
скважина № 9	C_{16}	1	0,98	1,13
рч. Чопэ	C_{11}	0,97	1,07	8,38

Ароматические углеводороды для организмов нехарактерны, однако ароматические структуры содержатся в лигнине, некоторых аминокислотах,

а также гидрохинонах (витамины E, K) в виде отдельных ароматических колец [29, 30]. В изученных водах ароматические углеводороды имеют незначительное распространение (около 2 %). Исключение представляет термальная вода из скважины № 8, где ПАУ занимают до 17 % содержания от всех органических соединений. Ряд соединений здесь, помеченные курсивом в табл. 1, – производные смоляных кислот, образовавшиеся путем гидрирования при высокой температуре. Смоляные кислоты присутствуют во всех хвойных деревьях семейства сосновых, именно хвойных деревьях являются породообразующими в растительности Тумнинского района. Вероятно, исходные соединения были в атмосферных водах, а высокую температуру обеспечила рециркуляция воды в глубокие горизонты земной коры. Таким образом, в

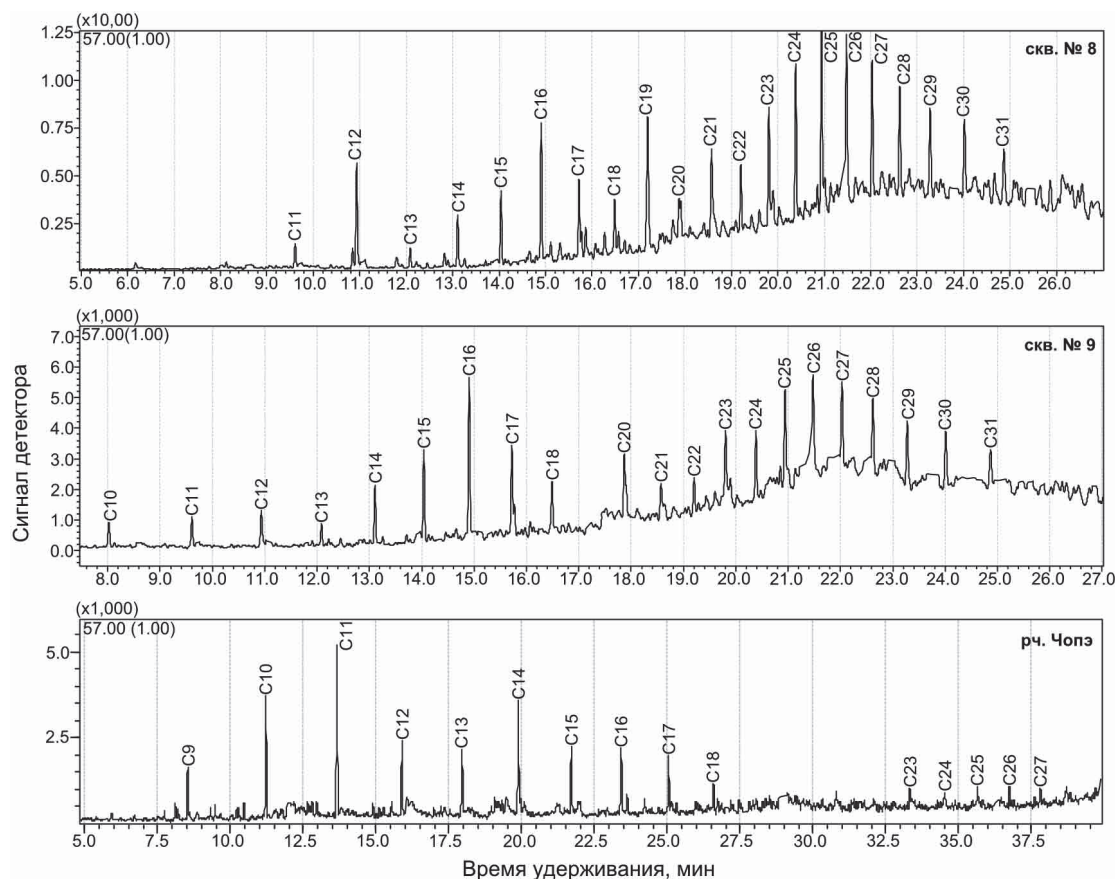


Рис. 4. Хроматограммы СИМ n -алканов по m/z 57 исследуемых вод Тумнинского термального поля

наиболее высокотемпературной воде из скважины № 8, вероятно, возможен частично абиогенный генезис не только в составе нормальных алканов, но и в составе ПАУ (для ПАУ принимая во внимание, что исходные соединения (смоляные кислоты) имеют биогенное происхождение). Интересным является тот факт, что в пароводяной смеси на устье скважины 4Э Мутновской геотермальной станции на Камчатке при температуре 175 °С и давлении 8 бар установлены только алканы и полициклические ароматические углеводороды [15]. Вероятно, эти соединения имеют частично абиогенный генезис, учитывая отсутствие здесь микроорганизмов и большую глубину, с которой поднимаются эти флюиды (1600...2000 м), при этом допускается, что большая часть органического материала могла быть извлечена из захороненных остатков организмов в глубокозалегающих породах (хотя Мутновское месторождение сложено главным образом вулканическими породами, содержащими незначительное количество органики).

Карбоновые кислоты весьма характерны для живых организмов. Наиболее широко распространены в живом мире миристиновая (тетрадекановая) и пальмитиновая (гексадекановая) кислоты. В изученных водах карбоновые кислоты имеют широкое распространение только в рч. Чопэ, причем здесь установлена только пальмитиновая ки-

слота, занимающая до 8 % всех органических соединений. Карбоновые кислоты в термальных водах установлены только в скважине № 8 и достигают 0,52 %.

Наряду с алканами, карбоновыми кислотами и ароматическими углеводородами в изученных водах установлены альдегиды, кетоны, эфиры, алкены, терпены, серосодержащие углеводороды и стероиды. Эти соединения широко продуцируются в биосфере и, вероятно, их присутствие в изученных водах связано с деятельностью живых организмов и их деструкцией. Однако 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират, установленный в воде из скважины № 8, и 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират, обнаруженный в рч. Чопэ, могут указывать на наличие загрязнения этих вод, так как эти соединения широко используются в качестве антиокислителей в пищевых продуктах и пластмассовых изделиях, хотя их содержания относительно невелики (0,26 % в скважине № 8 и 0,24 % в рч. Чопэ).

Заключение

В результате проведенного исследования впервые установлен качественный состав умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах Тумнинского района. Здесь обнаружено 65 органических соединений, относя-

щихся к 12 гомологическим рядам. Характерными гомологами здесь являются алканы, достигающие в термах 36 % от всех органических соединений, полициклические ароматические углеводороды (до 17 %), терпены (до 50 %) и изопреноиды (до 30 % в рч. Чопэ). Преимущественно установленные соединения органической природы имеют биогенное происхождение. Однако для алканов и ПАУ, которые установлены в наиболее высокотемпературной воде Тумнинского месторождения, исходя из приведенных данных, не исключается наличие вклада абиогенной составляющей в их обра-

зование (индекс CPI – 0,76, отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным – 0,58). Кроме того, присутствие некоторых соединений (изобутираты) может указывать на слабое загрязнение изученных вод Тумнинского района.

Автор выражает глубокую благодарность директору санатория-профилактория «Горячий ключ» К.В. Журавлеву, лаборанту Кульдурской гидрогеологической станции санатория «Кульдур» Е.Г. Семушкиной и ведущему инженеру лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций В.Л. Рапопорту за помощь при проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holm N.G., Andersson E. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies for the origin of life on Earth and other terrestrial planets: a review // *Astrobiology*. – 2005. – V. 5. – № 4. – P. 444–460.
- Simoneit B.R.T. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview // *Advances in Space Research*. – 2004. – V. 33. – № 1. – P. 88–94.
- Козлов В.Ф. Формирование органической составляющей подземных вод // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Труды ВНИГРИ. Вып. 396. – Л.: ВНИГРИ, 1977. – С. 143–154.
- Органические микропримеси в пресных природных водах бассейнов Томи и Верхней Оби / А.Э. Конторович, С.Л. Шварцев, В.А. Зуев, Н.М. Рассказов, Ю.П. Туров // *Геохимия*. – 2000. – № 5. – С. 533–544.
- Мухин Л.М., Пономарев В.В. Синтез и эволюция органического вещества в вулканах и гидротермах // Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. – М.: Наука, 1977. – С. 104–110.
- Огнетова П.М., Домрочева Е.В. Содержание органических микропримесей в водах зоны активного водообмена юга Кузбасса // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: ИрГТУ, 2006. – С. 93–97.
- Органические примеси в природных водах в районе г. Стрельцового / Ю.П. Туров, И.Д. Пирогова, М.Ю. Гузняка, Н.А. Ермашова // *Водные ресурсы*. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 455–461.
- Швец В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюллетень МОИП, отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
- Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей Центральной Азии / Г.М. Шпейзер, Ю.К. Васильева, Л.А. Минеева и др. // *Геохимия*. – 1999. – № 3. – С. 302–311.
- Новые данные о составе органических веществ в минеральных водах / Г.М. Шпейзер, А.И. Смирнов, В.А. Хуторянский и др. // *Современные проблемы науки и образования*. – 2006. – № 2. – С. 62–64.
- Бескровный Н.С., Кудрявцева Т.П. Особенности органического вещества гидротермальных систем геодинамических поясов на примере Камчатки // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Труды ВНИГРИ. Вып. 396. – Л.: ВНИГРИ, 1977. – С. 121–136.
- Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки // *Вулканология и сейсмология*. – 1991. – № 3. – С. 19–25.
- Компанichenko В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // *Региональные проблемы*. – 2009. – № 12. – С. 20–25.
- Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки / Л.М. Мухин, В.Б. Бондарев, Е.А. Вакин и др. // *Доклады академии наук СССР*. – 1979. – Т. 244. – № 4. – С. 974–977.
- Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Organic Matter in Hydrothermal Systems on the Russian Far East in the Context of Prebiotic Chemistry // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 2010. – V. 40. – № 6. – P. 516–517.
- Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // *Applied Geochemistry*. – 2009. – V. 24. – № 2. – P. 303–309.
- Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. – 2013. – № 1. – Вып. № 21. – С. 169–182.
- Потурай В.А. Умеренно летучие органические соединения в термальных, поверхностных и холодных подземных водах Кульдурского района // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. – С. 232–236.
- Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область / гл. ред. А.В. Сидоренко. – М.: Недра, 1971. – 514 с.
- Завгородуко В.Н., Завгородуко Г.В., Завгородуко Т.И. Тумнинский минеральный источник. Изд. 3-е, перераб. и доп. – Хабаровск: Изд-во Дальневосточного государственного медицинского университета, 1999. – 138 с.
- Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня // *Тихоокеанская геология*. – 2008. – Т. 27. – № 6. – С. 73–81.
- Геологическая карта Хабаровского края и Амурской области. Масштаб 1:5000000 / гл. ред. Л.И. Красный. – Л.: ВСЕГЕИ, 1986. – 1 с.
- Архинов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня // *Тихоокеанская геология*. – 2009. – Т. 28. – № 4. – С. 116–122.
- Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Геоминвод, 1968. – 119 с.
- Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // *Вестник ДВО РАН*. – 2009. – № 4. – С. 147–151.
- Кирюхин В.А., Резников А.А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга дальнего Востока // *Вопр. Специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока*. – Иркутск: СО РАН, 1962. – С. 71–83.
- Бахман В.И., Крапивина С.С., Флоренский К.П. Анализ минеральных вод. 2-е изд. – М.: ГНИИКиФ, 1960. – 224 с.
- Артеменко А.И. Органическая химия. 5-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2002. – 559 с.
- Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Ч. I. – СПб.: СПбГИ (ТУ), 2010. – 156 с.
- Сваровская Н.А. Химия нефти и газа. – Томск: ТПУ. 2006. – 111 с.
- Распределение n-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениих болота Темное / М.А. Дучко, Е.В. Гулая, О.В. Се-

- ребренникова, Е.Б. Стрельникова, Ю.И. Прейс // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 40–44.
32. Генезис нефтей месторождения Белый тигр (Вьетнам) по данным о составе насыщенных ациклических углеводородов / О.В. Серебренникова, Ву Ван Хай, Ю.В. Савиных, Н.А. Красноярова // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 134–137.
33. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды / М.Г. Кульков, Ю.В. Коржов, В.Ю. Артамонов и др. // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 193–199.
34. Osuji L.C., Iechukwu I.P., Onyema M.O. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons (AHCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the vicinity of a hot mix asphalt (HMA) plant in Port Harcourt, Nigeria // International journal of environmental sciences. – 2012. – V. 3. – № 1. – P. 697–706.
35. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution // Environmental science and pollution research international. – 1999. – V. 6. – № 3. – P. 159–169.

Поступила 14.02.2014 г.

UDC 543.38 (571.620)

THE ORGANIC MATTER IN THERMAL AND SURFACE WATERS OF TUMNIN DEPOSIT OF THERMAL WATERS, THE FAR EAST OF RUSSIA

Valery A. Poturay,

Institute for Complex Analysis of Regional Problems of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Science, Russia, 679000, Birobidzhan, Sholom Aleyhem Street, 4. E-mail: poturay85@yandex.ru; wap8585@mail.ru

The work deals with the study of organic compounds composition in thermal waters, which is topical for regional ecology, balneology, determination of oil genesis, and study of the origin of life problem.

The main aim of the study: definition of moderately volatile organic compounds in the Tumnin thermal and surface waters, and determination of their genesis.

The methods: the titrimetric, photometric, turbidimetric and potentiometric methods were used to define the total ion composition. The organic compounds concentrate has been obtained by solid-phase extraction. The Shimadzu GCMS-QP2010S device was used to define a qualitative composition of moderately volatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry.

The results: for the first time the author has been established a qualitative composition of moderately volatile organic compounds in the Tumnin thermal and surface waters. The found compounds for the most part have biogenic origination. However, alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in high temperature thermal water in Tumnin may include a non-biogenic forming component. The presence of some compounds may indicate a slight pollution of water in the Tumnin area.

Key words:

Thermal water, organic compounds, alkanes, aromatic hydrocarbons, genesis.

REFERENCES

- Holm N.G., Andersson E. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies for the origin of life on Earth and other terrestrial planets: a review. *Astrobiology*, 2005, vol. 5, no. 4, pp. 444–460.
- Simoneit B.R.T. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Advances in Space Research*, 2004, vol. 33, no. 1, pp. 88–94.
- Kozlov V.F. Formirovanie organicheskoy sostavlyayushchey podzemnykh vod [Formation of groundwater organic component]. Formirovanie vodorastvorenogo kompleksa podzemnykh vod neftegazonosnykh basseynov [The formation a water-soluble complex of groundwater petroleum basins]. *Trudy VNIGRI*. Leningrad, VNIGRI, 1977. Iss. 396, pp. 143–154.
- Kontorovich A.E., Shvartsev S.L., Zuev V.A., Rasskazov N.M., Turov Yu.P. Organicheskie mikroprimesi v presnykh prirodnykh vodakh basseynov Tomi i Verkhney Obi [Organic microimpurities in fresh natural water in Tom and Upper Ob basins]. *Geokhimiya*, 2000, no. 5, pp. 533–544.
- Mukhin L.M., Ponomarev V.V. Sintez i evolyutsiya organicheskogo veshchestva v vulkanakh i gidrotermakh [Synthesis and evolution of organic matter in volcanoes and thermal springs]. *Gidrotermalny protses v oblastiakh tektono-magmaticheskoy aktivnosti* [Hydrothermal process in the areas of tectonic and magmatic activity]. Moscow, Nauka Publ., 1977. pp. 104–110.
- Ognetova P.M., Domrocheva E.V. Soderzhanie organicheskikh mikroprimesey v vodakh zony aktivnogo vodoobmena yuga Kuzbassa [Organic microimpurities in active water exchange zones of the south area of Kuzbass]. *Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya po podzemnym vodam vostoka Rossii* [Materials of All-Russian meeting on groundwater in eastern Russia]. Irkutsk, IrGTU, 2006. pp. 93–97.
- Turov Yu.P., Pirogova I.D., Guznayeva M.Yu., Ermashova N.A. Organicheskie primesi v prirodnykh vodakh v rayone goroda Strezhevogo [Organic matter in natural waters near Strezhevoy]. *Vodnye resursy*, 1998, vol. 25, no. 4, pp. 455–461.
- Shvets V.M., Kiryukhin V.K. Organicheskie veshchestva v mineralnykh lechebnykh vodakh [Organic substances in medicinal mineral waters]. *Byulleten MOIP, otделение geologii – Bulletin of MOIP, Department of Geology*, 1974, vol. 6, pp. 83–96.
- Shpeizer G.M., Vasileva Yu.K., Mineeva L.A. Organicheskie veshchestva v mineralnykh vodakh gornokladchatykh oblastey Tsentralnoy Azii [Organic matter in mineral waters of mining folded regions of Central Asia]. *Geokhimiya*, 1999, no. 3, pp. 302–311.
- Shpeizer G.M., Smirnov A.I., Hutoryanskiy V.A. Novye dannye o sostave organicheskikh veshchestv v mineralnykh vodakh [New

- data on the composition of organic substances in mineral waters]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2006, no. 2, pp. 62–64.
11. Beskrovny N.S., Kudryavtseva T.P. Osobennosti organicheskogo veshchestva gidrotermalnykh sistem geodinamicheskikh pojasov na primere Kamchatki [Features of organic matter of hydrothermal systems in geodynamic zones by the example of Kamchatka]. Formirovanie vodorastvorenogo kompleksa podzemnykh vod neftegazonosnykh basseynov [The formation of a water-soluble complex of groundwater of petroleum basins]. *Trudy VNIGRI*. Leningrad, VNIGRI, 1977. Iss. 396, pp. 121–136.
 12. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Karpov G.A. Letuchie organicheskie soedineniya v parogazovykh vykhodakh nekotorykh vulkanov i gidrotermalnykh sistem Kamchatki [Volatile organic compounds in vapor-gas outputs of some volcanoes and hydrothermal systems of Kamchatka]. *Vulkanologiya i seismologiya – Journal of Volcanology and Seismology*, 1991, no. 3, pp. 19–25.
 13. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Osobennosti khimicheskogo sostava vod Kuldurskogo termalnogo polya [Chemical composition of thermal waters of Kuldur field]. *Regionalnye problemy – Regionalnye problem*, 2009, no. 12, pp. 20–25.
 14. Mukhin L.M., Bondarev V.B., Vakin E.A. Aminokisloty v gidrotermakh Yuzhnoy Kamchatki [Aminoacids in the fluid of Southern Kamchatka]. *Doklady akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1979, vol. 244, no. 4, pp. 974–977.
 15. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Organic Matter in Hydrothermal Systems on the Russian Far East in the Context of Prebiotic Chemistry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2010, vol. 40, no. 6, pp. 516–517.
 16. Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Applied Geochemistry*, 2009, vol. 24, no. 2, pp. 303–309.
 17. Poturay V.A. Organicheskoe veshchestvo v podzemnykh i poverkhnostnykh vodakh rayona Kuldurskogo mestorozhdeniya termalnykh vod, Dalniy Vostok Rossii [Organic matter in ground and surface waters of the thermal waters Kuldur deposit, Far East Russia]. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle*, 2013, no. 1, Iss. 21, pp. 169–182.
 18. Poturay V.A. Umerenno letuchie organicheskie soedineniya v termalnykh, poverkhnostnykh i kholodnykh podzemnykh vodakh Kuldurskogo rayona [Moderately volatile organic compounds in the thermal, surface and groundwater of Kuldur area]. *Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya po podzemnym vodam vostoka Rossii* [Materials of All-Russian meeting on groundwater in eastern Russia]. Irkutsk, Geograf, 2012. pp. 232–236.
 19. *Gidrogeologiya SSSR* [Hydrogeology of the USSR]. Khabarovskiy kray i Amurskaya oblast [Khabarovsk Krai and Amur Oblast]. Moscow, Nedra Publ., 1971. Vol. 23, 514 p.
 20. Zavgorudko V.N., Zavgorudko G.V., Zavgorudko T.I. *Tumnniskiy mineralnyy istochnik* [Tumnin mineral source]. Khabarovsk, Dalnevostochny gosudarstvenny meditsinsky universitet Publ., 1999. 138 p.
 21. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Bragin I.V. Geokhimiya termalnykh vod Sikhote-Alinya [Geochemistry of thermal waters of the Sikhote-Alin]. *Tikhookeanskaya geologiya – Russian Journal of Pacific Geology*, 2008, vol. 27, no. 6, pp. 73–81.
 22. *Geologicheskaya karta Khabarovskogo kraya i Amurskoy oblasti* [Geological map of Khabarovsk Krai and Amur Oblast]. 1:5000000. Ed. by L.I. Krasny. Leningrad, VSEGEI, 1986.
 23. Arkhipov B.S. Khimichesky sostav i metallonosnost termalnykh vod severo-vostochnogo Sikhote-Alinya [Chemical composition and metal contents of the thermal waters of the northeast of the Sikhote-Alin]. *Tikhookeanskaya geologiya – Russian Journal of Pacific Geology*, 2009, vol. 28, no. 4, pp. 116–122.
 24. Barabanov L.N., Disler V.N. *Azotnye termy SSSR* [Nitric terms of the USSR]. Moscow, Geominvod Publ., 1968. 119 p.
 25. Bragin I.V., Chelnokov G.A. Geokhimiya termalnykh vod Sikhote-Alinya. Gazovy aspekt [Geochemistry of thermal waters of the Sikhote-Alin. Gas aspect]. *Vestnik DVO RAN*, 2009, no. 4, pp. 147–151.
 26. Kiryukhin V.A., Reznikov A.A. Novye dannye po khimicheskomu sostavu azotnykh term yuga dalnego Vostoka [New data on the chemical composition of nitric term of the south part of the Far East]. *Voprosy Spetsialnoy gidrogeologii Sibiri i Dalnego Vostoka* [Issues of Special hydrogeology of Siberia and the Far East]. Irkutsk, SO RAN Publ., 1962. pp. 71–83.
 27. Bakhman V.I., Krapivina S.S., Florenskiy K.P. *Analiz mineralnykh vod* [Analysis of mineral waters]. Moscow, GNIKIIF Publ., 1960. 224 p.
 28. Artemenko A.I. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. Moscow, Vysshaya Shkola publ., 2002. 559 p.
 29. Potekhin V.M., Syroezhko A.M., Pekarevsky B.V. *Teoreticheskie osnovy protsessov pererabotki prirodnykh energonositeley* [Theoretical foundations of natural energy treatment]. Saint Petersburg, SPbGTI (TU) Publ., 2010. P. I, 156 p.
 30. Svarovskaya N.A. *Khimiya nefti i gaza* [Oil and Gas Chemistry]. Tomsk, TPU Publ. House, 2006. 111 p.
 31. Duchko M.A., Gulaya E.V., Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I. Raspreделение n-alkanov, steroidov i triterpenoidov v torfe i rasteniyakh bolota Temnoe [Distribution of n-alkanes, steroids and triterpenoids in the peat and plants of swamp Temnoe]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 40–44.
 32. Serebrennikova O.V., Vu Van Hay, Savinykh Yu.V., Krasnoyarskaya N.A. Genezis neftey mestorozhdeniya Bely Tigr (Vetnam) po dannym o sostave nasyshchennykh atsiklicheskikh uglevodородов [Genesis of oil of the White Tiger deposit (Vietnam) by the data on composition of saturated acyclic hydrocarbons]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 134–137.
 33. Kulkov M.G., Korzhov Yu.V., Artamonov V.Yu. Sostav i osobennosti izmeneniya so vremenem vodorastvorimogo kompleksa organicheskikh veshchestv neftezagryaznennoy vodnoy sredy [Structure and features of changing in time of organic substances water-soluble complex of in oil polluted water environment]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 193–199.
 34. Osuji L.C., Ilechukwu I.P., Onyema M.O. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons (AHCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the vicinity of a hot mix asphalt (HMA) plant in Port Harcourt, Nigeria. *International journal of environmental sciences*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 697–706.
 35. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental science and pollution research international*, 1999, vol. 6, no. 3, pp. 159–169.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ УПОРНЫХ УРАНОСОДЕРЖАЩИХ РУД АММОНИЙНО-ФТОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Гулюта Михаил Александрович,

соискатель кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Факультета технологий и автоматизации атомной промышленности Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65.
E-mail: sciencesti@yandex.ru

Андреев Владимир Александрович,

канд. техн. наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65. E-mail: vaandreev@mephi.ru

Буйновский Александр Сергеевич,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65; заслуженный деятель науки РФ. E-mail: bas@ssti.ru

Макаеев Юрий Николаевич,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65. E-mail: myn@ssti.ru

Молоков Петр Борисович,

канд. техн. наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65. E-mail: mpb@ssti.ru

Софронов Владимир Леонидович,

д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65. E-mail: vlsofronov@mephi.ru

Иванов Захар Сергеевич,

аспирант кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Факультета технологий и автоматизации атомной промышленности Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65.
E-mail: sciencesti@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания промышленной технологии переработки упорных урансодержащих руд Эльконского месторождения.

Цель работы: исследование процесса активации упорных урансодержащих руд растворами гидрофторида аммония.

Методы исследования: нейтронно-активационный, фотоколориметрический, а также рентгенофазовый.

Результаты: предварительная обработка измельченной руды Эльконского рудного района растворами гидрофторида аммония позволяет разрыхлить и даже разрушить («активировать») прочные структуры минералов полевого шпата, кварца, силикатов с включениями браннерита, за счет удаления части силикатов в раствор (изменение массы руды, после обработки ее растворами гидрофторида аммония, достигает 30...50 %), делая минералы урана более доступными для выщелачивания кислотами. Степень извлечения урана из руды, активированной растворами гидрофторида аммония, увеличилась с 50...70 до 96 %.

Ключевые слова:

Руда, месторождение, браннерит, уран, гидрофторид аммония.

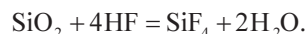
Из литературных источников [1–4] известно, что урановые руды Эльконского района являются малокарбонатными алюмосиликатными рудами, в которых уран представлен упорным минералом – браннеритом, образующим в руде мелкие включения размером 0,01...0,1 мм.

Данные руды на ~40...60 % сложены очень мелким минералом, не характерным для урановых руд – полевым шпатом, в котором рассеяны мелкие кристаллы пирита, содержащие золото в виде мельчайших выделений. В том же агрегате полевого шпата и золотоносного пирита присутствуют карбонаты (кальцит и др.).

Предварительно проведенные исследования процесса выщелачивания урана растворами серной и азотной кислот различных концентраций, в присутствии ионов Fe^{3+} с концентрациями (0,5...0,7 г·л⁻¹) и пиролюзита (10...20 г·кг⁻¹) при температуре 70...80 °С показали, что степень выщелачивания урана достигает 40...60 % при продолжительности выщелачивания равной 2–4 часа. Введение окислителей в растворы кислот увеличивает степень выщелачивания урана, но незначительно, до 60...70 %, что экономически нецелесообразно.

По всей видимости, трудность переработки руд Эльконского месторождения заключается в том, что в них содержатся значительные количества полевого шпата, кварца и силикатов, которые образуют прочные структуры с включениями минералов урана. Данные соединения практически не разрушаются минеральными кислотами, поэтому извлечение урана и золота из руд Эльконского месторождения требует нетрадиционных приемов и методов переработки. Видимо, необходимо разрушить силикатную структуру руды, чтобы сделать уран более доступным для выщелачивания.

Существует множество способов вскрытия руд и минералов. В частности, в работе [5] описаны кислотный, основной, аммиачный, карбонатный и др. способы вскрытия или разложения минералов. Однако они не подходят для разрушения кварцевой составляющей руды, поскольку SiO_2 инертен к большинству кислот, за исключением плавиковой, а со щелочами реагирует лишь при автоклавной обработке. Применение фтороводородной кислоты для удаления SiO_2 («обескремнивания» кварцевых руд) неизбежно приведет к образованию большого количества токсичного газа SiF_4 , который необходимо будет утилизировать



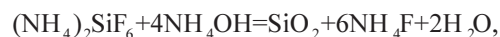
Известен способ [6] переработки кремнийсодержащих руд с использованием гидрофторида аммония (ГДФА) с образованием гексафторосиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ по реакции



Образовавшийся в результате реакции гексафторосиликат аммония (ГФСА) является хорошо растворимым соединением, и может быть удален из системы в виде раствора.

Гидрофторид аммония обладает следующими преимуществами перед фтороводородной кислотой:

- 1) при фторировании кварцевых руд позволяет избежать образования значительных количеств токсичного газа SiF_4 ;
- 2) возможность регенерации для его повторного использования:



Исследования процесса фторирования различного вида минерального сырья гидрофторидом аммония проводились и ранее. В частности, в работе [7] исследовано взаимодействие кремнийсодержащих минералов разных структурных типов и составов с гидрофторидом аммония, проведена термодинамическая оценка возможных реакций. Установлено, что в условиях перемешивания исходных реагентов при комнатной температуре происходит частичное (до 40 %) разложение силикатов и активирование оставшейся части, облегчающее завершение процесса разложения за счет высушивания смеси при температуре 110 °С. При этом сделан вывод, что $NH_4F \cdot HF$ является перспективным реагентом для разложения силикатных горных пород.

Взаимодействие чистого кварца с гидрофторидом аммония изучалось неоднократно [8, 9]. В работе [9] авторы заявляют, что для полного фторирования SiO_2 необходим избыток гидрофторида аммония (108...110 %) от стехиометрии, в то время как в работе [8] установлено, что полное взаимодействие реагентов имеет место при мольном соотношении $SiO_2:NH_4F \cdot HF=1:3,5$ и сопровождается экзотермическим эффектом выше 100 °С, при этом в газовую фазу выделяется аммиак. В процессе фторирования образуются

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, сублимирующийся при температуре 319 °С. В работе [10] предполагается, что образование $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ по реакции SiO_2 с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ более вероятно, чем образование SiF_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Фторидной переработке руд посвящен ряд работ Института геологии и природопользования ДВО РАН [10–12], экспериментально изучены процессы фторирования рутила, циркона, ильменита и ряда других руд с применением фторидов аммония. Кроме того, исследовались процессы разложения таких минералов, как кварц, волластанит, ларнит, каолинит, хлорит, диопсид и др. Показано, что все они хорошо фторируются гидрофторидом аммония с образованием и удалением гексафторосиликата аммония и других фторометаллатов металлов, входящих в структуру минералов. Таким образом, гидрофторид аммония является эффективным реагентом для фторирования кварцсодержащих руд и может быть использован для частичного или полного удаления избыточного кварца из исходного концентрата.

Для переработки урановых руд Эльконского месторождения нет необходимости полностью извлекать кварцевую составляющую, достаточно лишь частично разрушить («расплатать») прочные силикатные структуры и сделать полезные компоненты более доступными для выщелачивающих агентов, т. е. «активировать» руду.

В данной работе приведены результаты исследований, проведенных нами по фтораммонийному методу активации упорных урансодержащих руд растворами $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, а также результаты последующего выщелачивания из них урана.

Исследование процесса разложения руды бифторидом аммония

Химический состав исходной руды

Для установления химического состава опытной партии руды образцы в количестве 5 штук из представительной партии были переданы для проведения нейтронно-активационного анализа, который осуществлялся силами сотрудников аккредитованной лаборатории на исследовательском реакторе НИ ТПУ (г. Томск).

Таблица 1. Результаты определения некоторых матричных и примесных элементов

Проба	Al	Ti	Mg	Ca	K	Mn	Sm	La	U	Au	V
	%						г·т ⁻¹				
1	7,06	0,295	0,927	3,08	5,11	0,0357	149,6	50,6	2803	1,17	499,5
2	6,99	0,305	1,020	3,20	5,34	0,0360	170,1	53,6	2785	1,18	523,5
3	7,14	0,281	0,900	3,15	5,21	0,0345	134,3	50,4	2743	1,16	520,6
4	7,08	0,304	0,930	3,04	5,30	0,0351	135,8	49,4	2796	1,08	485,3
5	7,03	0,287	0,852	3,08	5,06	0,0358	150,4	62,5	2703	1,20	481,1
6*	6,51	0,213	1,075	2,15	5,56	0,131	18,7	28,1	277	1,21	95,7

Примечание: проба * представляла собой нерастворимый остаток, полученный после обработки руды гидрофторидом аммония и последующего выщелачивания из нее урана и других элементов серной кислотой.

Результаты анализа представлены в табл. 1, а в табл. 2 приведены результаты анализа химического состава пробы.

Таблица 2. Химический состав исходной руды

Соединение/элемент	Содержание, %	Соединение/элемент	Содержание, %
SiO_2	57,55	Na_2O	1,08
TiO_2	1,50	K_2O	7,03
Al_2O_3	12,12	CaCO_3	7,65
Fe_2O_4	4,34	CaF_2	1,22
FeO	1,15	U	0,265
MnO	0,03	Au, г/т	0,96
CaO	5,16	Mo	<0,002

Из приведенных в таблицах данных видно, что руда включает до 60 % SiO_2 , при этом содержание (г·т⁻¹) урана в руде варьируется от 2703 до 2803, самария – от 134,3 до 170,1, лантана – от 49,4 до 62,5, золота – от 1,08 до 1,20.

Обработка руды растворами гидрофторида аммония

В работе применяли порошки руды фракции – 0,315...+0,2 мм. Обработку руды осуществляли по следующей методике.

Навески порошка руды заданной массы заливали водными 40 % растворами гидрофторида аммония. Отношение массы руды к объему раствора составляло Т: Ж=1:(1,5–2,5). Смеси нагревали при интенсивном перемешивании до 75...80 °С и выдерживали 2 часа, после чего перемешивание прекращали и смеси охлаждали до комнатной температуры. Для проведения процесса «активации» использовали стаканы из полиэтилена, погруженные в водяную баню. После охлаждения водные растворы ГФСА отделяли от оставшейся массы руды – нерастворимых осадков (НО) фильтрованием на фильтре «красная лента». НО промывали дистиллированной водой и направляли на выщелачивание урана.

Анализы на содержание в растворах урана и примесей осуществляли по аттестованным методикам, принятым в Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) «ОАО СХК» (г. Северск). Качественный анализ на содержание примесей в руде и нерастворимых остатках проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на приборе Spectroscan-V.

На первом этапе исследовали влияние содержания ГДФА в растворах на выход кремния и урана в растворы ГФСА. Масса порошка руды составляла по 10 г в каждом опыте. Отношение массы порошка руды к объему раствора ГДФА Т: Ж=1:2. Обработку порошков руды осуществляли при периодическом перемешивании в течение 2 часов.

Полученные результаты показали, что содержания кремния и урана в растворах ГФСА практически не зависят от содержания ГДФА в исходных растворах (табл. 3).

Таблица 3. Содержание урана и кремния в растворах ГФСА

Исходный раствор ГДФА, мас. %	Содержание Si, г·л ⁻¹	Содержание Si, % к навеске	Содержание U, мг·л ⁻¹	Содержание U, в % от массы навески	Содержание U, в % от массы U в навеске
20	10,22	1,94	58,9	0,0119	3,96
40	15,40	2,99	40,8	0,0079	3,63
60	13,22	2,25	54,4	0,0092	3,10

Содержание кремния в растворах ГФСА, определенное фотоколориметрическим методом, составило 1,9...3 % от массы руды, содержание урана – 3,1...3,96 % от массы урана в руде при содержании урана в руде 0,3 %.

Данные по содержанию кремния в растворах, по всей видимости, занижены. Возможно, причина заключается в образовании в растворах ГФСА полимерных соединений кремния, не определяемых фотоколориметрическим методом. Методика определения кремния в растворах, использованная нами, основана на способности кремниевой кислоты в кислом растворе образовывать с ионами молибдата комплексную гетерополикислоту, окрашенную в желтый цвет. Методика применима для определения кремния, находящегося в растворах в виде мономера или димера кремниевой кислоты. Полимеризованные соединения кремния (золи, гели) не образуют с молибдатом соответствующую гетерополикислоту, вследствие чего данный метод, вероятно, занижает содержание кремния в коллоидных растворах урана.

В следующей серии экспериментов навески руды по 50 г обрабатывали 40 % растворами ГДФА при Т:Ж=1:(1,5–2,5) при температуре 80 °С в течение 1 ч при перемешивании с помощью мешалки ПЭ-8000 (150 об./мин), табл. 4.

Таблица 4. Содержание урана и кремния в растворах ГФСА

№ опыта	Т:Ж	Седиментационный объем осадка, % от общего объема смеси	Содержание Si, % к навеске	Содержание U, % к U в навеске
1	1:2,5	86	3,8	0,5
2	1:1,8	93	2,0	0,8
3	1:1,8	79	1,8	1,2
4	1:1,8	92	2,2	1,6
5	1:1,8	70	2,1	1,4

Полученные результаты показали, что при обработке руды растворами ГДФА получались осадки с частицами черного и серого цвета с низкими седиментационными и фильтрационными характеристиками (седиментационный объем через сутки выдержки смеси составил от 65 до 92 % от общего объема смеси). При фильтровании через лавсановый фильтр большая часть осадка переходила в раствор, в результате чего растворы ГФСА становились мутными.

Содержание урана в растворах ГФСА изменяется от 0,5 до 1,6 % от массы урана в руде. Среднее содержание урана в растворах ГФСА составило ~1,2 %. Среднее содержание кремния в растворах ГФСА, равное ~2,2 %, занижено по указанной выше причине.

Растворы ГФСА отделили от осадка фильтрованием через бумажный фильтр «красная лента», после чего обрабатывали 25 % раствором аммиака с целью выделения из них оксидов кремния и растворимого в воде фторида аммония. Осадки промывали на фильтре водой, после чего выщелачивали из них уран растворами кислот.

Количество кремния, переходящего в раствор в виде ГФСА, определяли массовым методом по следующей методике. Растворы ГФСА обрабатывали 25 % раствором NH₄OH при комнатной температуре и температуре 60 °С. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин, после чего осадок диоксида кремния отделяли от раствора фильтрованием через фильтр «красная лента», промывали 50 мл воды и сушили до постоянной массы при температуре 100 °С.

В ходе проведения экспериментов отмечено, что осаждение диоксида кремния из растворов начиналось при pH=8. При pH=10 диоксид кремния полностью выделялся из растворов в виде белых аморфных частиц осадка, взвешенных в объеме раствора. Седиментационный объем осадка, через сутки выдержки растворов, составил от 46 до 75 % от общего объема смеси.

Масса осадка диоксида кремния после промывки водой и высушивания составила 25...30 % от массы навесок исходной руды, что существенно отличается от результатов, полученных фотоколориметрическим методом, и, по-видимому, подтверждает неприменимость фотоколориметрической методики для определения полимерного кремния в растворах.

Выщелачивание урана из активированной руды

Выщелачивание урана из активированной руды проводили на установке, представленной на рисунке, по следующей методике.

Руду после фторирования растворами ГДФА обрабатывали растворами минеральных кислот с окислителями и без окислителей при температуре 80 °С, Т:Ж=1:2 и перемешивании в течение 4 часов с помощью мешалки ПЭ-8000 ч (150 об./мин).

По окончании процесса выщелачивания растворы отделяли от НО фильтрованием через бумажный фильтр «красная лента», осадки промывали водой, высушили и качественно, методом РФА, определяли в них содержание примесей. Растворы анализировали на содержание урана и примесей по аттестованным методикам, принятым в ЦЗЛ ОАО «СХК» (г. Северск).

В первой серии опытов исследовали влияние содержания окислителей – пероксида водорода и нитрита натрия в сернокислых растворах на извлечение урана из руды. Концентрация серной кислоты в исходных растворах составляла 150 г·л⁻¹. В сернокислые растворы вводили по 0,075 г диоксида марганца (15 кг на 1 т руды) и 0,035 г соли мора (FeSO₄·(NH₄)₂SO₄) из расчета содержания железа в растворах 0,5 г·л⁻¹ (1 кг·т⁻¹ руды). После чего добавляли в раствор пероксид водорода с концентрацией 1,0 г·л⁻¹ (20 кг·т⁻¹ руды) или нитрит натрия,

концентрация которого также составляла $1,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ($20 \text{ кг}\cdot\text{т}^{-1}$ руды). Для сравнения проводили эксперимент без добавки нитрита натрия и пероксида водорода в исходный раствор.

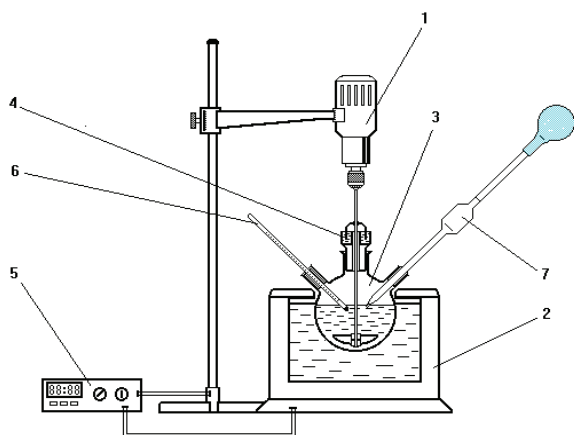


Рисунок. Схема лабораторной установки: 1) электродвигатель механической мешалки; 2) электрический термостат; 3) реактор растворения; 4) гидрозатвор; 5) регулятор числа оборотов мешалки; 6) термометр; 7) пробоотборник

Во второй серии опытов исследовали влияние содержания пероксида водорода и нитрита натрия в азотнокислых растворах на извлечение урана из руды. Концентрация азотной кислоты в исходных растворах составляла $150 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

В азотнокислые растворы вводили пероксид водорода с концентрацией $1,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ($20 \text{ кг}\cdot\text{т}^{-1}$ руды) или нитрит натрия, концентрация которого также составляет $1,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ($20 \text{ кг}\cdot\text{т}^{-1}$ руды).

Результаты проведенных исследований (табл. 5, 6) показывают, что предварительная обработка руды ГДФА с последующим выщелачиванием урана из пробы серной или азотной кислотой в сочетании с пероксидом водорода и нитритом натрия позволяет достигать высоких степеней извлечения урана в растворы ($94\text{...}98\%$).

Таблица 5. Влияние содержания окислителя на извлечение урана в сернокислых растворах

Проба	Окислитель	Концентрация окислителя, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Остаточное содержание U в HNO_3 , % к U в навеске	Суммарное извлечение урана, % к U в навеске	Изменение массы руды после обработки, мас. %
1*	–	–	56	44,0	23,6
2*	NaNO_2	1	44	56,0	26
3*	H_2O_2	1	27,3	62,7	28,2
4	–	–	2,2	97,8	30
5	H_2O_2	1	2,2	97,8	30
6	NaNO_2	1	1,7	98,3	35,4

Примечание: пробы * показывают результаты выщелачивания урана из не активированной руды.

Следует отметить, что достаточно высокие показатели по извлечению урана в растворы достигаются и без применения нитрита натрия и пероксида водорода (табл. 1, проба 6*). Как следует из этих данных, часть примесных элементов вместе с ура-

ном переходят в раствор, в частности Sm на $87,5\%$, V – 81% , в то же время La извлекается на 50% . Увеличивается содержание Mn из-за того, что в качестве окислителя добавляли MnO_2 . Эти факты также следует учитывать при разработке комплексной технологии переработки руд Эльконского месторождения.

Таблица 6. Влияние содержания окислителя на извлечение урана в азотнокислых растворах

Проба	Окислитель	Концентрация окислителя, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Остаточное содержание U в HNO_3 , % к U в навеске	Суммарное извлечение урана, % к U в навеске	Изменение массы руды после обработки, мас. %
1*	H_2O_2	1	21,7	78,3	42,1
2*	NaNO_2	1	31,4	68,6	44,3
3	H_2O_2	1	3,9	96,1	51,4
4	NaNO_2	1	6,1	93,9	41,8

Примечание: пробы * показывают результаты выщелачивания урана из не активированной руды.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что предварительная обработка измельченной руды Эльконского рудного района растворами ГДФА позволяет увеличить степень выщелачивания урана из руды с $50\text{...}70$ до 96% , по всей видимости, благодаря разрушению прочных структур минералов полевого шпата, кварца, силикатов с включениями браннерита, за счет удаления кремния в раствор (изменение массы руды, после обработки ее растворами ГДФА, достигает $30\text{...}50\%$), делая минералы урана более доступными для выщелачивания.

При обработке руды растворами ГДФА $0,5\text{...}1,6\%$ от массы урана в руде переходит в растворы ГФСА. Обработка растворов ГФСА 25% раствором аммиака приводит, по-видимому, к осаждению полиуранатов аммония совместно с аморфным диоксидом кремния. Установление оптимальных условий обработки ГДФА руды, уменьшение содержания урана в растворах ГФСА и подготовка твердых остатков для захоронения требует дополнительных исследований (уменьшение температуры, концентрации реагентов, продолжительности процесса, использование окислителей, аппаратное оформление процессов и т. д.).

Выводы

Для переработки урановых руд Эльконского месторождения предложено использовать дополнительную операцию по «активации» руд растворами ГДФА. При этом степень выщелачивания урана возрастает с $50\text{...}70$ до 96% .

Установление оптимальных условий обработки руды бифторидом аммония, уменьшения содержания урана в растворах ГФСА и подготовки твердых остатков для захоронения требует дополнительных исследований (уменьшение температуры, концентрации реагентов, продолжительности процесса, использование окислителей, аппаратное оформление процессов и т. д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковцев Г.А. Геолого-промышленные типы урановых месторождений стран СНГ. – М.: ВИМС, 2008. – 72 с.
2. Шумилкин С.В. Научно-методическое руководство по гидрометаллургической оценке урановых руд при разведке месторождений. – М.: ВИМС, 1979. – 98 с.
3. Геотехнология металлов / В.Г. Язиков, Е.И. Рогов, В.Л. Забазнов, А.Е. Рогов. – Алматы: Фортресс, 2005. – 394 с.
4. Уран России: Сборник докладов научно-технического совещания. – М., 20–21 ноября 2007. – М.: ФГУП «ЦНИИ-АТОМИН-ФОРМ», 2008. – 228 с.
5. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975. – 505 с.
6. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Менделеева, 1990. – 162 с.
7. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидродифторидом аммония / Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапаш, Е.Б. Меркулов, В.Ю. Глущенко // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2002. – Т. 5. – С. 1465–1471. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/130.pdf> (дата обращения: 28.01.2014).
8. Исследование взаимодействия двуокси кремния с бифторидом аммония / В.Д. Братишко, Э.Г. Раков, Б.Н. Судариков, В.А. Черкасов, Ю.М. Куляко // Тр. МХТИ им. Менделеева. – 1969. – Вып. 60. – С. 111–115.
9. Михайлов М.А., Складнев Ю.Н., Эпов Д.Г. Сухие методы синтеза некоторых комплексных фторидов // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. Химических наук. – 1968. – № 4. – С. 64–66.
10. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 267 с.
11. Демьянова Л.П. Фторидный способ переработки кварцсодержащего сырья Приамурья с получением высококремнистых продуктов: дисс. ... канд. техн. наук. – Томск, 2009. – 121 с.
12. Экспериментальное изучение физико-химических условий переработки силикатных и алюмосиликатных пород методом фторидной металлургии / В.С. Римкевич, Е.И. Мельниченко, Ю.Н. Маловицкий, Д.Г. Эпов, Л.П. Демьянова // Материалы XV Росс. совещания по экспериментальной минералогии. – Сыктывкар, 2005. – С. 494–496.

Поступила 06.02.2014 г.

UDC 622.778

RESEARCH OF ACTIVATION OF PERSISTENT URANIUM ORES BY AMMONIUM FLUORIDE SOLUTIONS

Mikhail A. Gulyuta,

Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: sciencesti@yandex.ru

Vladimir A. Andreev,

Cand. Sc., Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: vaandreev@mephi.ru

Aleksandr S. Buynovskiy,

Dr. Sc., Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: bas@ssti.ru

Yury N. Makaseev,

Cand. Sc., Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: myn@ssti.ru

Petr B. Molokov,

Cand. Sc., Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: mpb@ssti.ru

Vladimir L. Sofronov,

Dr. Sc., Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: vlsofronov@mephi.ru

Zakhar S. Ivanov,

Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI,
Russia, 636036, Seversk, Communistic prospectus, 65. E-mail: sciencesti@yandex.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to develop the technology of industrial processing of persistent uranium ores.

The main aim of the study: to research the activation of persistent uranium ores by ammonium bifluoride solutions.

The methods used in the study: neutron activation analysis, photocolorimetric analysis and X-ray diffraction analysis.

The results: preliminary processing of grinded uranium ore of Elkon uranium district by ammonium bifluoride solutions allows loosening and even disrupting («activate») persistent structure of minerals such as feldspar, quartz, other silicates containing brannerite, due to the removal part of silicates to a soluble form, making uranium minerals more accessible to leaching by acids. The uranium leaching degree from activated ore increased from 50...70 to 96 %.

Key words:

Ore, deposit, brannerite, uranium, ammonium bifluoride.

REFERENCES

1. Mashkovtsev G.A. *Geologo-promyshlennyye tipy uranovykh mestorozhdeniy stran SNG* [Geological and industrial types of uranium deposits of the CIS countries]. Moscow, VIMS Publ., 2008. 72 p.
2. Shumilkin S.V. *Nauchno-metodicheskoe rukovodstvo po gidrometallurgicheskoy otsenke uranovykh rud pri razvedke mestorozhdeniy* [Research and methodological guide on assessment of uranium ores by hydrometallurgical exploration]. Moscow, VIMS Publ., 2008. 98 p.
3. Yazikov V.G., Rogov E.I., Zabaznov V.L., Rogov A.E. *Geotekhnologiya metallov* [Geotechnology of metals]. Almaty, Fortress, 2005. 394 p.
4. Uran Rossii [Uranium of Russia]. *Sbornik dokladov nauchno-tekhnicheskogo soveshchaniya*. Moscow, FGUP «TSNII-ATOMINFORM», 2008. 228 p.
5. Zelikman A.N., Voldman G.M., Belyaevskaya L.V. *Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov* [Theory of hydrometallurgical processes]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 505 p.
6. Rakov E.G. *Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh ftoridov* [Chemistry and technology of inorganic fluorides]. Moscow, MKHTI im. Mendeleeva Publ., 1990. 162 p.
7. Kurilenko L.N., Laptash N.M., Merkulov E.B., Glushchenko V.Yu. [On fluorination of siliceous minerals ammonium hydrogen bifluoride]. *Elektronnyy Zhurnal «Issledovano v Rossii»*, 2002, vol. 5, pp. 1465–1471. Available at: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/130.pdf> (accessed 28.01.2014).
8. Bratishko V.D., Rakov E.G., Sudarikov B.N., Cherkasov V.A., Kulyako Yu.M. *Issledovanie vzaimodeystviya dnuokisi kremniya s biftoridom ammoniya* [Research of silicon dioxide and ammonium bifluoride interaction]. *Tr. MKHTI im. Mendeleeva*, 1969, Iss. 60, pp. 111–115.
9. Mikhaylov E.T., Sklyadnev Yu.N., Epov D.G. *Sukhie metody sinteza nekotorykh kompleksnykh ftoridov* [Dry synthesis methods of some complex fluorides]. *Izv. Sib. otd. AN SSSR Ser. Khimicheskikh nauk*, 1968, no. 4, pp. 64–66.
10. Melnichenko E.I. *Ftoridnaya pererabotka redkometalnykh rud Dalnego Vostoka* [Fluoride processing of rare-metal ores in the Far East]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2002. 267 p.
11. Demyanova L.P. *Ftoridnyy sposob pererabotki kvartso-derzhashchego syrya*. *Diss. Kand. nauk* [Fluoride method for processing quartz-bearing raw materials to produce high-silicon Amur products. Cand. Diss.]. Tomsk, 2009. 121 p.
12. Rimkevich V.S., Melnichenko E.I., Malovitsky Yu.N., Epov D.G., Demyanova L.P. *Eksperimentalnoe izuchenie fiziko-khimicheskikh uslovy peperabotki silikatnykh i alyumosilikatnykh porod metodom ftoridnoy metallurgii* [Experimental study of physical and chemical conditions of processing silicate and aluminium silicate rocks by the fluoride metallurgy method]. *Materialy XV Ross. soveshchaniya po eksperimentalnoy mineralogii* [Materials of the XV Russian meeting on experimental mineralogy]. Syktyvkar, 2005. pp. 494–496.

УДК 678.724.23:66.095.262.002.51

ОСОБЕННОСТИ ПОДВОДНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ТРУБЧАТЫМИ РЕАКТОРАМИ

Коваль Евгений Олегович,

канд. хим. наук, начальник Научно-технического центра
ООО «Томскнефтехим», Россия, 634067, г. Томск,
Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 202. E-mail: keo@tnhk.ru

Трофимова Алла Семеновна,

канд. хим. наук, начальник методико-аналитической лаборатории ЦЗЛ
ООО «Томскнефтехим», Россия, 634067, г. Томск,
Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 202. E-mail: tas@tnhk.ru

Мацько Михаил Александрович,

канд. хим. наук, ст. научн. сотр. Института катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.
E-mail: matsko@catalysis.ru

Майер Эдуард Александрович,

канд. хим. наук, докторант кафедры технологии основного органического
синтеза и высокомолекулярных соединений Института природных ресурсов
ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mea@tnhk.ru

Актуальность исследования обусловлена периодическим ухудшением работы узла подводной грануляции в виде спонтанного увеличения количества слипшихся гранул полиэтилена, а также невозможностью регулирования данного явления.

Цель работы: определение фракций полиэтилена в системах рецикла высокого и низкого давления по физико-химическим свойствам способных инициировать процесс слипания гранул, установление структуры данных полимеров для прогнозирования условий синтеза с целью последующей минимизации.

Методы исследования: ИК-Фурье и ЯМР ¹³C-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, селективная экстракция, флотационное определение плотности.

Результаты: на основании данных физико-химических анализов отложений полиэтилена в отделителях высокого давления предположено, что причиной слипания гранул может являться неконтролируемое попадание полимера с такими характеристиками в расплав. Смоделировано образование смеси аморфизированного полимера отложения с низкими температурами плавления и кристаллизации с полиэтиленами базовой 153 марки, проведено сравнение с материалом слипшихся гранул в точке контакта. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа показано подобие характеристик материалов.

Ключевые слова:

Полиэтилен высокого давления, слипание гранул, полимерные отложения, отделитель высокого давления, полиэтилен очень низкой плотности.

Введение

Установка полимеризации этилена в трубчатых реакторах, описанная в работе [1], находится в эксплуатации двадцать лет, и в результате проведенного комплекса работ по модернизации процесса проектная мощность увеличена в 1,6 раза. Повышение производительности достигнуто в основном за счет внедрения совместного применения кислорода и органических пероксидов в качестве инициаторов полимеризации этилена, а также в результате оптимизации работы реакторного блока при использовании эффективных составов иницирующих смесей на основе органических пероксидов [2, 3]. На установке [1] проведены исследования по разработке технологических режимов производства высокоиндексных марок полиэтилена на стадиях полимеризации и гранулирования. Отработаны технологии производства полиэтилен

на (ПЭ) специального назначения, например, для ламинирования [4]. Большое внимание уделяется качеству получаемого продукта. Показаны технологические операции, способствующие увеличению выпуска пленочного полиэтилена [5]. Тем не менее, не всегда удается оперативно объяснить причины отклонения в свойствах продукта от стандарта (желаемого) и дать рекомендации по их устранению. Таким примером является спонтанное увеличение количества слипшихся гранул при подводной грануляции ПЭ, нерегулируемое ни изменением режимов работы фильерной пары, ни расходом охлаждающей воды. Аппаратурное оформление технологического процесса производства полиэтилена с использованием высоких температур и давления практически не позволяет анализировать реакционную среду и полимер во всех зонах реактора. Возникающие производственные

проблемы решаются на основе совокупности анализов структуры и свойств синтезированных полимеров и режимов работы технологических узлов в данный период. Для поиска причин возникновения производственных проблем, в частности появления агломерированных гранул на узле подводной грануляции, исследуются оставшиеся в технологических аппаратах рабочие среды, доступные в период проведения ремонтных работ.

Экспериментальная часть

Производство полиэтилена высокого давления на предприятии организовано на двух технологических линиях. На линии «А» производится 158 марка полиэтилена с показателем текучести расплава (ПТР) 2 г/10 мин, на линии «Б» – 153 марка полиэтилена с ПТР 0,3 г/10 мин. Во время остановочного ремонта обследовались отделители высокого давления (ОВД), которые представляют собой цилиндрические аппараты объемом 5 м³, работающие при температуре 220...230 °С и давлении 28...30 МПа. Степень заполнения аппарата до 25 %. Ситуация в обоих аппаратах однотипна – наличие неоднородного слоя отложений на стенках и крышках толщиной в несколько сантиметров (рис. 1). Образцы, отобранные на исследования, промаркированы как «А» и «Б» в соответствии с технологической линией полимеризации и представляют собой каучуко-подобные материалы естественного цвета. В других технологических аппаратах особенностей обнаружено не было.

Для исследований готовили модельную смесь товарного полиэтилена марки 153 с 10 % материала отложений «Б» в смесителе Brabender при 170 °С. Образцами сравнения служили промышленные марки ПЭ с ПТР, равным 2 и 0,3 г/10 мин, и тройной этилен-пропилен-диеновый сополимер (СКЭПТ) Royalene 697 производства Lion Copolymer с молярным соотношением этилен/пропилен 70/30.

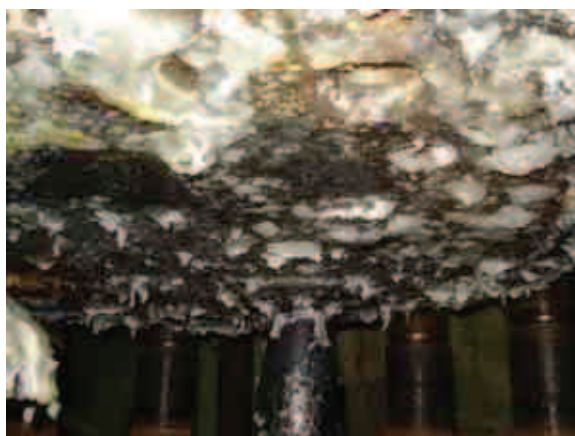


Рис. 1. Полимерные отложения на крышке ОВД линии полимеризации «А»

Плотность образцов анализировали флотационным методом по ГОСТ 15139–69 при 25 °С, содержание гель-фракции – селективной экстракцией о-ксилолом в аппарате Сокслета в атмосфере азота.

Значения ПТР определяли по ГОСТ 11645–73 на пластометре Modular Melt Flow Tester при 190 °С. ИК-спектры записывали с использованием спектрометра Avatar 370. Образцы готовили в виде пленок толщиной порядка 100 мкм. Калориметрические характеристики регистрировали с применением дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) 204 F1 Phoenix, в области температур от –60 до +200 °С при скоростях сканирования нагрев–охлаждение 10 °С/мин. Спектры ЯМР ¹³C регистрировали с использованием прибора Bruker 400, растворитель – трихлорбензол. Степень кристалличности определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с применением рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения возможного влияния отложений, отобранных из ОВД, на слипаемость гранул полиэтилена выполнен качественный экспресс-анализ образцов «А» и «Б» нарабатываемого гранулята и полимера из области контакта слипшихся гранул (табл. 1) с целью выбора индикаторного метода для исследования. Анализ материалов отложений приведен в сравнении со СКЭПТ для проверки версии образования этилен-пропиленовых сополимеров, подобных «DOWLEX» фирмы Dow Chemical, синтезируемых в условиях растворной сополимеризации [6]. Образование таких сополимеров в нашем случае не исключено вследствие использования пропилена в качестве агента передачи цепи при определенных неконтролируемых технологических условиях.

Плотности материалов отложений более соответствует значению ρ для СКЭПТ, чем для товарного ПЭ, или отложений в ОВД, а по абсолютным значениям соответствуют ПЭ ультра низкой и очень низкой плотности, которые являются сополимерами этилена с высшими альфа-олефинами, при высоком содержании последних [7]. При этом ПТР материалов имеет относительно высокие значения, но определить вязкость по методу «шар–кольцо» при 160 °С (ГОСТ 11.506–73) не удастся из-за отсутствия падения шара, как и в случае СКЭПТ Royalene 697, что свидетельствует о частичном структурировании образцов «А» и «Б» с образованием пространственной сетки. Данное предположение подтверждается результатами анализа на содержание гель-фракции.

Инфракрасные спектры поглощения образцов «А» и «Б» (рис. 2) свидетельствуют об очень высоком суммарном содержании метильных групп. Интенсивность полосы поглощения деформационных колебаний связи С–Н в группе СН₃ при 1378 см⁻¹ больше интенсивности полосы поглощения в области 720 см⁻¹, характеризующей содержание этиленовых звеньев. Полуколичественная оценка показывает более 100 концевых и боковых СН₃ групп на 1000 атомов углерода полимерной цепи (100 СН₃/1000 С), тогда как по литературным данным и ранее изученным нами образцам

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследованных полимеров

Показатели качества	Значения показателей качества в исследованных полимерах				
	ПЭ марки 158	Отлож. в ОНД	Образ. «А» из ОВД	Образ. «Б» из ОВД	СКЭПТ Royalene 697
Плотность (ρ), г/см ³	0,920	0,917	0,864	0,896	0,865
Степень кристалличности (расчетная по ρ), %	49,4	47,1	14,5	32	15,1
Энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$), Дж/г	123,3	106,8	34,2	53,9	0,7
Степень кристалличности (расчетная по $\Delta H_{пл}$), %	42,5	36,8	11,8	18,6	0,24
Степень кристалличности (по данным РФА), %	35,0	Нет данных	Аморфное гало	Аморфное гало	Аморфное гало
Температура плавления, °С	108,6	109,0	21,4/44,1	19,2/43,9	-19,0
Энтальпия кристаллизации ($\Delta H_{кр}$), Дж/г	-117,8	101,7	30,6	15,6	7,3
Температура кристаллизации, °С	90,3	85,8	27,4	42,8	-27,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1,9	–	1,2	4,1	0,02
Содержание растворимых в о-ксилоле, %	100,0	66,0	74,9	81,0	Нет данных

ПЭВД [8, 9] показано, что типичное значение составляет порядка 30 CH₃/1000 С.

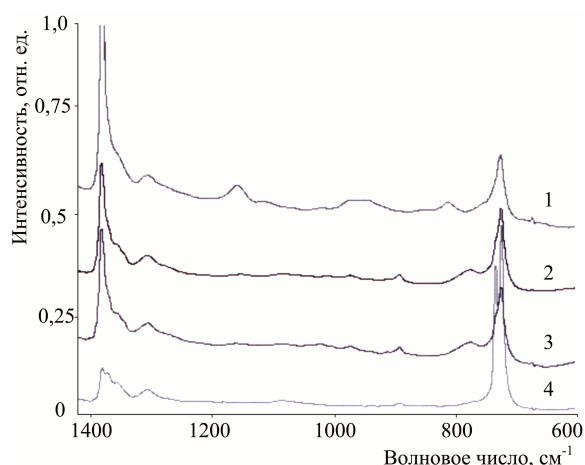


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров образцов: 1) СКЭПТ Royalene 697; 2) образец «А»; 3) образец «Б»; 4) полиэтилен 153 марки

В работе [10] методом моделирования показано, что для получения полностью аморфного полиэтилена достаточно 6–7 равномерно внедренных пропиленовых звеньев на 100 атомов С цепи. На практике при производстве СКЭПТ вводят 30 и более процентов пропилена для получения аморфного продукта из-за отсутствия идеального статистического распределения сомомера – наличия микроблоков пропилена в цепи. ИК-спектр такого образца (рис. 2, образец 1) значительно отличается интенсивностью поглощения в области 1378 см⁻¹ от полиэтилена марки 153 (рис. 2, образец 4).

Рентгенограммы образцов «А», «Б» и СКЭПТ с 30 % содержанием пропиленовых звеньев (рис. 3) действительно подобны, показывают остаточную кристалличность в виде интенсивного аморфного гало в области рефлексов 110 и 200 орторомбических кристаллов ПЭ и отличаются от рентгенограмм ПЭ базовых марок наличием широких дополнительных аморфных рефлексов с максимумами при $2\theta \approx 40^\circ$. При увеличении содержания про-

пиленовых звеньев в этилен-пропиленовых каучуках до 44 % данные сигналы отсутствуют [11].

Результаты анализов образцов «А» и «Б» методом ЯМР ¹³C показывают наличие сигналов незначительной интенсивности в области 20 ppm [12], характерных для различных стереоконфигураций метильных групп пропилена в полиэтилене. По оценкам, сделанным в работе [13], это составляет не более 2...3 % от общего количества ответвлений в полиэтилене, синтезируемом в аналогичных условиях, с использованием пропилена в качестве агента передачи цепи.

Для образцов «А» и «Б» наблюдается незначительная интенсивность поглощения в ИК-спектрах в области 1720 и 1740 см⁻¹, относящегося к поглощению карбонильной группы, и незначительная степень «сшивки», в отличие от исследованных ранее отложений в ОНД. Данные факты позволяют предположить короткое время пребывания материала «А» и «Б» в аппаратах, можно также предположить, что параллельно с процессом сепарации идет процесс удаления материала «А» и «Б» с расплавом полимера в ОНД и далее он поступает на грануляцию. В процессе кристаллизации полиолефинов некристаллизующиеся примеси, какими являются отложения «А» и «Б», вытесняются в аморфные области полимера и способны «выпотевать» на поверхность из горячего материала, что должно приводить к снижению степени кристалличности в данных областях или изменению калориметрических характеристик.

Для доказательства данного предположения были приготовлены тонкие срезы материала в точках контакта слипшихся гранул ПЭ 158 марки и отобрана проба из объема гранулы. Выполнен цикл «плавление–кристаллизация» данных образцов в одинаковом режиме и записаны дифрактограммы полимерных пленок из аналитических чашек калориметра. Аналогичным образом проанализированы образцы отложений «А» и «Б». Несмотря на специфичную дифрактограмму отложений (рис. 3), дифрактограммы материала контакта и полимера из гранулы идентичны, отмечено толь-

ко незначительное понижение степени кристалличности с 32,8 до 31,2 % для полимера в месте контакта.

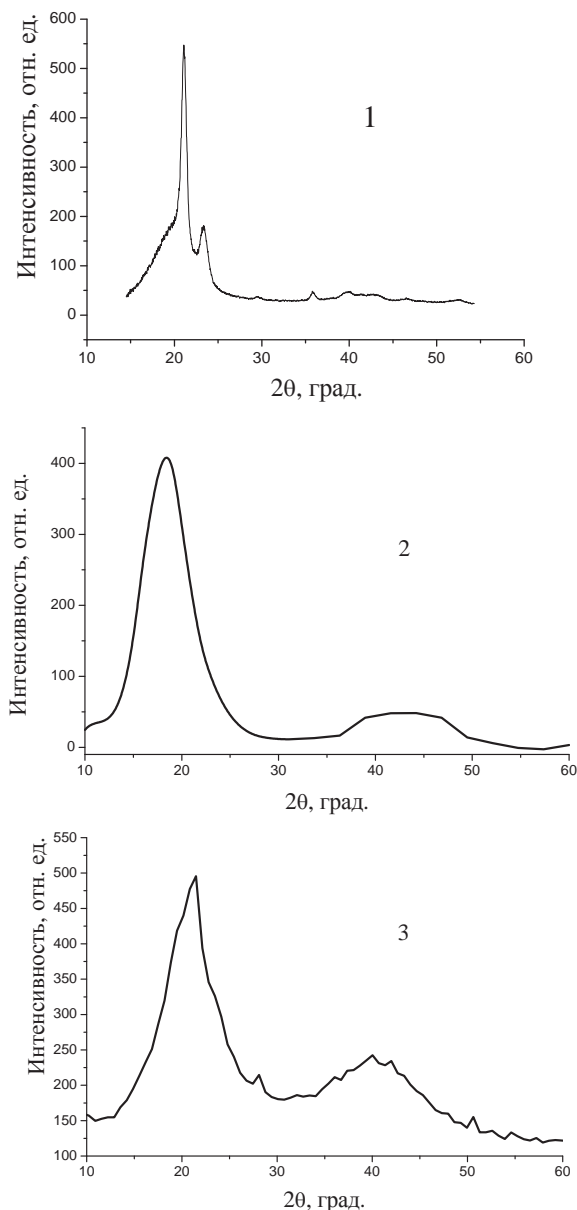


Рис. 3. Дифрактограммы образцов полиэтилена: 1) PE 153; 2) R 697; 3) Образец «Б»

Более информативны калориметрические характеристики отложений. На термограмме плавления образца отложения «А» имеется два эндотермических сигнала с максимумами 21,4 и 44,1 °С, а при охлаждении наблюдается фазовый переход с максимумом 27,4 °С (начало процесса кристаллизации при 34,2 °С) и последующая монотонная кристаллизация. Следы этих максимумов проявляются в виде незначительных эндотермических эффектов на аналогичных эндотермах плавления материала в точках контакта с незначительным смещением температур, что не наблюдается на термограмме образца ПЭ, отобранного из объема гранулы. При анализе образца отложения

«Б» максимумы температур плавления находятся при 19,2 и 43,9 °С, а фазовый переход кристаллизации имеет максимум при 42,8 °С (начало процесса при 49,6 °С), также с последующей монотонной кристаллизацией. Данное обстоятельство может косвенно объяснять тот факт, что количество слипшихся гранул на линии «Б» наблюдается в меньших количествах по сравнению с линией «А», учитывая, что температура охлаждающей воды, подаваемой на гранголовки, не менее 35 °С.

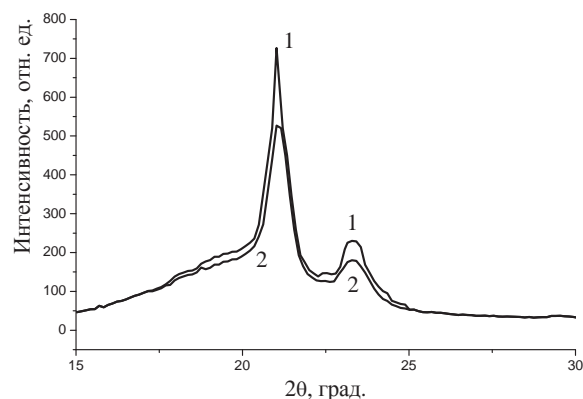


Рис. 4. Дифрактограммы образцов полиэтилена: 1) PE 153; 2) Модельная смесь

Результаты анализов базового ПЭ и модельной смеси, приготовленной из ПЭ 153 марки с 10 % материала образца отложения «Б», позволяют отметить следующее: дифрактограммы образцов базового полимера и модельной смеси идентичны (рис. 4), степень кристалличности уменьшилась незначительно, на 2 %, как и в случае исследованных промышленных образцов; данные ДСК, приведенные в табл. 2 и на рис. 5, заслуживают более детального рассмотрения.

Таблица 2. Сравнительные характеристики полиэтилена марки 153 и модельной смеси

Показатели качества	Значения показателей качества	
	153 марка ПЭ	Модельная смесь
Температура второго плавления, °С	109,1	108,8
Энтальпия плавления, Дж/г	-119	-106
Температура кристаллизации, °С	94,3	93,9
Дополнительный пик с максимумом, °С	-	57,5
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	126	109
Степень кристалличности по ДСК, %	40,5	36,3
Степень кристалличности по РФА, %	35	33

Зафиксирована отдельная эндограмма первого плавления с максимумом в области 40 °С образца модельной смеси, которая явно не регистрируется при повторном плавлении вследствие недостаточного времени для кристаллизации между циклами кристаллизация–плавление. Для завершения кристаллизации таких несовершенных кристаллов требуются сотни часов [14]. Это также отчетливо проявляется при сравнении тепловых эффектов в

полном цикле анализа: чуть меньшее значение для образца модельной смеси при первом плавлении (существует вклад ΔH образца отложения) и снижение более 10 % ΔH при кристаллизации и втором плавлении, в результате чего и степень кристалличности, рассчитанная по ДСК, уменьшилась более чем на 4 %.

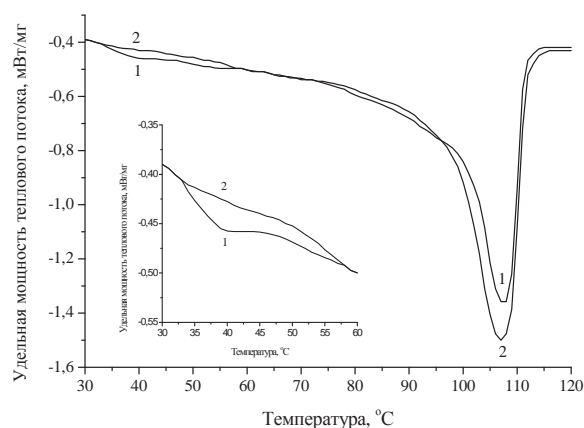


Рис. 5. Термограммы фазовых переходов образцов: 1) модельная смесь; 2) образец ПЭ 153

Теоретически для устранения данного негативного фактора существует две возможности: снижение температуры охлаждающей воды на стадии грануляции либо доскональное изучение структуры отложений, понимание механизма образования полимеров такой структуры, корректировка технологических режимов процесса с целью минимизации причин образования данных побочных продуктов. Понятно, что попадание таких эластомерных материалов в товарный ПЭ приводит к существенному снижению его физико-механических свойств.

Возможность синтеза ПЭ плотностью порядка 0,90 г/см³ полимеризацией при высоком давлении с использованием в качестве инициатора 3,4-диметил-3,4-дифенил гексана была показана ранее в

лабораторных экспериментах [15], но температура полимеризации при этом составляла 350...360 °С, что нереализуемо в промышленных процессах из-за термического разложения этилена. Синтезируемые полимеры при этом имели очень низкую молекулярную массу, значительно ниже, чем описано в данной работе.

Полиэтилены с аналогичными свойствами, классифицируемые как VLDPE или ULDPE, получают сополимеризацией этилена с высшими альфа-олефинами на каталитических системах в условиях растворной полимеризации. Продукт коммерциализуется в течение последнего времени в качестве легкоплавких клеящих компонентов [7]. Таким образом, есть основания полагать, что возможной причиной увеличения количества слипшихся гранул является сепарация некристаллизующихся полимеров в ОВД и их интенсивный «смыв» со стенок и крышек в расплав ПЭ, например, в результате повышения уровней в ОВД или температуры входящих потоков газа и расплава полимера. При стабильных условиях проведения процесса эффект менее выражен и его относят на счет неоптимальной работы фильерной пары, как и в других полиолефиновых производствах.

Выводы

1. Впервые показано, что при производстве полиэтилена высокого давления в трубчатых реакторах возможно образование примесных количеств полиэтилена с плотностью менее 0,90 г/см³, по структуре являющегося сверхразветленным гомополимером.
 2. Полиэтилен очень низкой плотности сепарируется в отделителе высокого давления на стенках и крышке аппарата. Данный продукт в результате изменения уровня или температуры в отделителе высокого давления попадает в товарный полиэтилен и служит причиной слипания гранул.
6. Andrew J. Peacock. Handbook of Polyethylene. Structures, Properties, and Application. – New-York: Marcel Dekker, 2000. – 537 p.
 7. Nexant. PolyOlefins Planning service (POPS). Technology Review. Multiclient report. London: Griffin House, June 2005. URL: <http://praetorian.nexant.com/reports/search/docs/toc/POPS04-Tech-toc.pdf> (дата обращения: 28.01.2014).
 8. Гольденберг А.Л., Любецкий С.Г. Сравнительное спектральное изучение ненасыщенности в полиэтилене // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – Т. 5. – № 6. – С. 905–909.
 9. Comparing the influence of the manufacturing process employed on the structure and properties of low-density polyethylene / I.G. Klimov, E.O. Koval, A.I. Agafonova, Yu.N. Kondratiev, E.A. Mayer // International Polymer Science and Technology. – 2011. – V. 38. – № 11. – P. 21–25.
 10. Калашников А.Д., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф. Структурные возмущения орторомбического кристалла полиэтилена с CH₃-разветвлениями в цепях // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 10. – С. 1767–1781.
 11. Koval Ye., Skvortsevitch Ye., Mayer E. VLDPE Synthesis by Radical Ethylene Polymerization in Tubular Reactors – Negative

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modernization of «Polimir» process of high-pressure polyethylene production at «Tomskneftekhim» Company / I.G. Klimov, E.O. Koval, A.N. Pstryakov, E.A. Mayer // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 560–561. – P. 842–845.
2. Positioning of HPPE Production on Post-Soviet Space by Technology Development and Output / I.G. Klimov, Yu.N. Kondratiev, A.V. Vlasov, E.O. Koval, E.A. Mayer // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 6. – P. 1109–1114.
3. Способ полимеризации этилена: пат. 2447088 Рос. Федерация. № 2010126994/04; заявл. 01.07.2010; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10. – 4 с.
4. Particularities of HPPE Production in Tubular Reactors at Mixed Initiation / I.G. Klimov, V.V. Kolyagin, E.O. Koval, N.V. Maksimova, E.A. Mayer // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 6. – P. 1121–1125.
5. Investigation of the Influence of Technological Factors on Quality Basic Brands of HPPE / E.O. Koval, V.V. Kolyagin, I.G. Klimov, E.A. Mayer // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 6. – P. 1115–1120.

- Factor or Unrealized Opportunities // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2013. – № 1. – P. 11–16.
12. James C., Randall A. Review of High Resolution Liquid ¹³ Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers // Jms-Rev. Macromol. Chem. Phys. – 1989. – V. 29. – № 2–3. – P. 297–303.
13. Takao Usami. Fine-Branching Structure in High-Pressure, Low-Density Polyethylenes by 50.10-MHz ¹³C NMR Analysis // Macromolecules. – 1984. – V. 17. – P. 1756–1761.
14. Изменение структуры и свойств сополимеров этилена с октен-1 и сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности под воздействием ионизирующего излучения / В.И. Селихова, В.М. Неверов, Е.А. Синевич, В.С. Тихомиров, С.Н. Чвалун // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 228–241.
15. Luft G., Fischer N., Dorn M. Radical High Pressure Polymerization of Ethylene with Stable Initiators // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1988. – № 2616. – P. 193–201.

Поступила 13.02.2014 г.

UDC 678.724.23:66.095.262.002.51

PARTICULAR ISSUES ASSOCIATED WITH UNDERWATER LOW DENSITY POLYETHYLENE PELLETIZING IN TUBULAR REACTOR PROCESSES

Evgeniy O. Koval,

Cand. Sc., Tomskneftekhim,
Russia, 634067, Tomsk, Kuzovlevsky trakt, 2, bd. 202. E-mail: keo@tnhk.ru

Alla S. Trofimova,

Cand. Sc., Tomskneftekhim,
Russia, 634067, Tomsk, Kuzovlevsky trakt, 2, bd. 202. E-mail: tas@tnhk.ru

Mikhail A. Matsko,

Cand. Sc., Institute of Catalysis, the PAS Siberian branch,
Russia, 630090, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5. E-mail: matsko@catalysis.ru

Eduard A. Mayer,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: mea@tnhk.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the periodic underwater pelletizing unit performance degradation in the form of spontaneous increase of number of polyethylene pellets stuck together as well as practical non-controllability of this phenomenon.

The main aim of the study: definition of polyethylene fractions in both high and low pressure recycling systems being able by physical and chemical properties to initiate pellet sticking process and determination of the structure of these polymers for predicting synthesis conditions for the purpose of the further minimization.

The methods used in the study: IR-Fourier and NMR ¹³C-spectroscopy, differential scanning calorimetry, X-ray phase analysis, selective extraction, flotation density determination.

The results: based on the data of physical and chemical polyethylene deposit analysis in high pressure systems the authors have made an assumption that the reason of pellet sticking is uncontrolled penetration of the polymer with such characteristics into the melt. Mixing of amorphized polymer deposit with low melting and crystallization temperatures with polyethylene of basic grade 153 was simulated; the comparison with stuck together pellets material in a contact point was made. Using the differential scanning calorimetry and X-ray phase analysis methods the material characteristic similarity was demonstrated.

Key words:

Low density polyethylene, pellet adhesion, polymeric depositions, high pressure product separator, very low density polyethylene.

REFERENCES

1. Klimov I.G., Koval E.O., Pestryakov A.N., Mayer E.A. Modernization of «Polimir» process of high-pressure polyethylene production at «Tomskneftekhim» Company. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 560–561, pp. 842–845.
2. Klimov I.G., Kondratiev Yu.N., Vlasov A.V., Koval E.O., Mayer E.A. Positioning of HPPE Production on Post-Soviet Space by Technology Development and Output. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 6, pp. 1109–1114.
3. Klimov I.G., Mayer E.A., Koval E.O., Petrenko R.V., Shtamm S.B., Kondratiev Yu.N., Vlasov A.V., Kim V.D. *Sposob polimerizatsii etilena* [Method of Ethylene Polymerization]. Patent RF, no. 2447088, 2010.
4. Klimov I.G., Kolyagin V.V., Koval E.O., Maksimova N.V., Mayer E.A. Particularities of HPPE Production in Tubular Reactors at Mixed Initiation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 6, pp. 1121–1125.
5. Koval E.O., Kolyagin V.V., Klimov I.G., Mayer E.A. Investigation of the Influence of Technological Factors on Quality Basic Brands of HPPE. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 6, pp. 1115–1120.
6. Andrew J. Peacock. *Handbook of Polyethylene. Structures, Properties, and Application*. New-York, Marcel Dekker, 2000. 537 p.
7. Nexant. *PolyOlefins Planning service (POPS). Technology Review. Multiclient report*. London: Griffin House, June 2005. Available at: <http://praetorian.nexant.com/reports/search/docs/toc/POPS04-Tech-toc.pdf> (accessed 28.01.2014).
8. Goldenberg A.L., Lyubetskiy S.G. Sravnitelnoe spektralnoe izuchenie nenasyshchennosti v polietilene [Comparative Spectral Study of the Degree of Unsaturation in the Polyethylene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1963, vol. 5, no. 6, pp. 905–909.
9. Klimov I.G., Koval E.O., Agafonova A.I., Kondratiev Yu.N., Mayer E.A. Comparing the influence of the manufacturing process employed on the structure and properties of low-density polyethylene. *International Polymer Science and Technology*, 2011, vol. 38, no. 11, pp. 21–25.
10. Kalashnikov A.D., Balabaev N.K., Oleynik E.F. Strukturnye voz-mushcheniya ortorombicheskogo polietilena s CH₃-razvetvleniya-mi v tsepyakh [Structural Distortion of the Orthorhombic Crystal of Polyethylene with CH₃ Branches in Chains]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, A series, 2005, vol. 47, no. 10, pp. 1767–1781.
11. Koval Ye., Skvortsevitch Ye., Mayer E. VLDPE Synthesis by Radical Ethylene Polymerization in Tubular Reactors – Negative Factor or Unrealized Opportunities. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2013, no. 1, pp. 11–16.
12. James C., Randall A. Review of High Resolution Liquid 13 Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers. *Jms-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1989, V. 29, no. 2–3, pp. 297–303.
13. Takao Usami. Fine-Branching Structure in High-Pressure, Low-Density Polyethylenes by 50.10-MHz 13C NMR Analysis. *Macromolecules*, 1984, vol. 17, pp. 1756–1761.
14. Selikhova V.I., Neverov V.M., Sinevich E.A., Tikhomirov V.S., Chvalun S.N. Izmeneniya struktury i svoystv sopolimerovetilena s oktenom-1 i sverkhrazvetvlennoogo polietilena nizkoy plotnosti pod vozdeystviem ioniziruyushchego izlucheniya [Effect of Ionization Irradiation on Structure and Properties of Ethylene 1-Octene Copolymers and Hyperbranched Low-Density Polyethylene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. Series A, 2005, vol. 47, no. 2, pp. 228–241.
15. Luft G., Fischer N., Dorn M. Radical High Pressure Polymerization of Ethylene with Stable Initiators. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1988, no. 2616, pp. 193–201.

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**Селюнина Лилия Александровна,**аспирант кафедры неорганической химии химического факультета
Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: SeluninaL@sibmail.com**Мишенина Людмила Николаевна,**канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического
факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: lnm@chem.tsu.ru**Кузнецова Екатерина Евгеньевна,**студентка химического факультета Томского государственного
университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.
E-mail: Katerina94_nsk@mail.ru**Козик Владимир Васильевич,**д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: vkozik@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых экономически выгодных методов получения алюмината бария.

Цель работы: заключалась в получении алюмината бария с применением жидкой фазы такими способами, как горение растворов, комплексоплатная гомогенизация, золь-гель метод с использованием в качестве полимеризующего агента лимонной кислоты, и определении наиболее оптимальных условий, позволяющих получать однофазный продукт.

Методы исследования: термический анализ, прибор для термического анализа NETZCH STA 449C: интервал температур 25...1000 °С, атмосфера воздух; рентгенофазовый анализ, дифрактометр Rigaku MiniFlex: CuK_α -излучение, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин, идентификация продуктов синтеза проведена с использованием международного банка стандартов JSPDS; ИК-спектроскопия, спектрометр NICOLET 6700.

Результаты: исследованы процессы синтеза алюмината бария, полученного по золь-гель технологии с использованием комплексоплатной гомогенизации, цитратного способа и метода горения растворов. Предложена схема синтеза однофазного гексагонального алюмината бария, включающая получение цитратных комплексов алюминия и бария, их последующую поликонденсацию, высушивание с образованием ксерогеля и формирование конечного продукта в результате термической обработки.

Ключевые слова:

Алюминат бария, золь-гель, цитратный метод, комплексоплатная гомогенизация, горение растворов.

В последнее время большое значение уделяется получению материалов на основе алюминатов магния, кальция, стронция и бария, которые привлекают внимание материаловедов благодаря их экологической безопасности, химической инертности, термической стабильности, высокой интенсивности излучения и длительному времени послесвечения [1–3]. Наиболее распространенным методом получения алюминатов щелочно-земельных металлов в промышленности является твердофазный синтез с использованием в качестве исходных веществ оксидов, гидроксидов или карбонатов металлов. Недостатки данного способа получения заключаются в необходимости поддержания высокой температуры, приводящей к агрегированию частиц в процессе отжига прекурсоров, а также получении многофазных, а часто и нестехиометрических продуктов [4]. Для увеличения фазовой однородности продукта широко используют методы синтеза из жидкой фазы, такие как соосаждение, горение растворов, различные разновидности

золь-гель технологии. Введение органической компоненты позволяет снизить температуру синтеза и не дает развиваться процессу спекания гранул, что способствует уменьшению размера частиц целевого продукта.

Цель данной работы заключалась в получении алюмината бария из жидкой фазы такими способами, как горение растворов, комплексоплатная гомогенизация, золь-гель метод с использованием в качестве полимеризующего агента лимонной кислоты, и определении наиболее оптимальных условий, позволяющих получать однофазный продукт.

Для синтеза алюмината бария, в качестве источников бария и алюминия использовали соответствующие соединения (нонагидрат нитрата алюминия, свежееосажденный гидроксид алюминия, гексагидрат нитрата бария, карбонат бария) и поликарбоновые кислоты (моногидрат лимонной кислоты ($\text{H}_4\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента (все реактивы марки х.ч.).

При выборе соотношения исходных реагентов основывались на данных фазовой диаграммы системы BaO–Al₂O₃ (рис. 1), в которой наблюдается три химических соединения BaAl₁₁O₁₉, BaAl₂O₄, Ba₃Al₂O₆, плавящихся конгруэнтно при 2188, 2088 и 1893 °С, соответственно, и четыре эвтектических точки при 2148, 1893, 1753, 1698 °С. Моноалюминат бария образуется при мольном соотношении оксидов BaO: Al₂O₃, равном 1:1 [5].

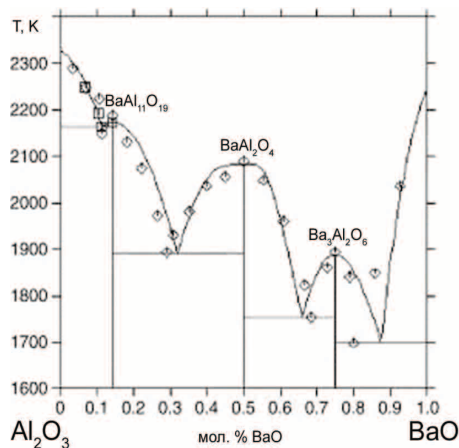
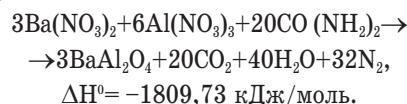


Рис. 1. Диаграмма состояния Al₂O₃–BaO

Термическую обработку проводили в сушильном шкафу SNOL 58/350 при 130 °С и в муфельной печи SNOL 6/1300 при 900 °С. Деструкцию прекурсора исследовали методом термического анализа с использованием прибора NETZCH STA 449C с приставкой для масс-спектрометрии, интервал температур 25...1000 °С, атмосфера воздух. Фазовый состав конечного продукта определяли методом рентгенофазового анализа с применением дифрактометра Rigaku MiniFlex: CuK_α-излучение, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин. Идентификацию продуктов синтеза проводили с использованием международного банка стандартов JSPDS.

Одним из способов синтеза алюмината бария, получивших распространение в последние годы, является горение реакционных смесей, полученных растворением химических компонентов в жидких средах (метод горения растворов) [6–9]. Его преимуществом являются: возможность смешивания реагентов на молекулярном уровне; отсутствие спекания кристаллитов твердой фазы, благодаря наличию большого количества газообразных продуктов; кратковременная продолжительность и низкая температура синтеза, за счет наличия компонентов, обеспечивающих необходимое количество энергии, достаточной для самоподдерживающего распространения химической реакции. В качестве горючего компонента могут быть использованы такие органические соединения, как карбамид (CH₄N₂O), аминокислотная кислота (C₂H₅NO₂), карбогидразид (CH₆N₄O) и другие.

В данной работе в качестве источников катионов и окислителя применяли нитраты бария и алюминия, роль горючего выполняла мочевины. Синтез проводили при стехиометрическом соотношении веществ, рассчитанном по уравнению горения нитрата бария и алюминия с органическим горючим:



Ряд последовательных превращений мочевины, протекающих в реакционном объеме, при повышении температуры приводит к образованию циануровой кислоты, дальнейшие превращения которой сопровождаются большим тепловым эффектом. Это позволяет снизить температуру формирования алюмината бария до 500 °С. Рассчитанное фактическое значение температуры реакционной смеси по термодинамическим данным и зависимости теплоемкости от температуры [10] составляет 1820 °С.

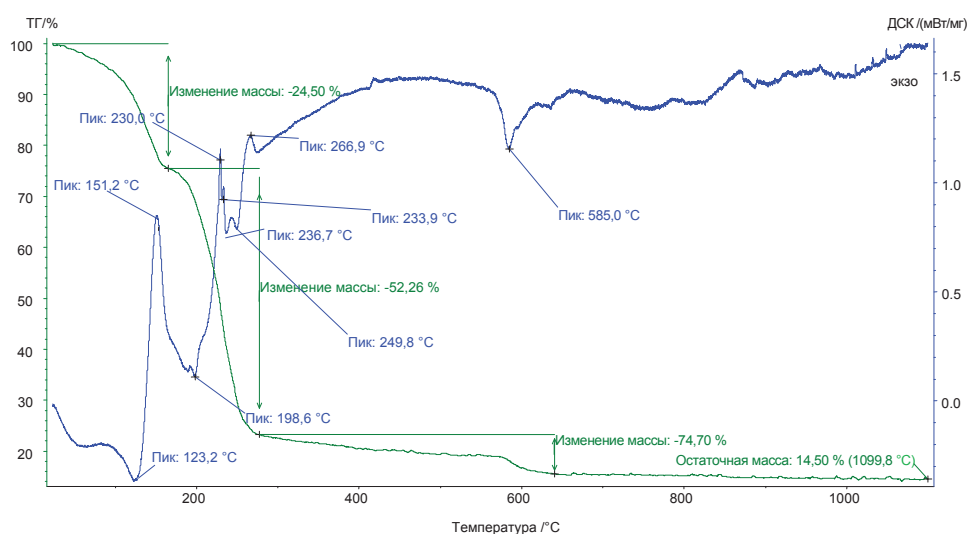


Рис. 2. Термограмма прекурсора, полученного из нитрата алюминия, нитрата бария и мочевины, высушенного при 80 °С

Таблица 1. Данные термического и масс-спектрометрического анализов

Метод получения	Температурный интервал, °С	Процесс	Молекулярные массы осколков	Соединения [11]
Горение нитратных прекурсоров	1 стадия (125...190)	Образование цианата аммония и его дальнейшее разложение с образованием биурета	32 28, 29, 14 18, 17, 16	O ₂ N ₂ H ₂ O
	2 стадия (220...275)	Образование циануровой кислоты и её дальнейшее окисление	32 28, 29, 14 18, 17, 16	O ₂ N ₂ H ₂ O
	3 стадия (выше 560)	Формирование алюмината бария	Масс-спектры отсутствуют	
Комплексоновая гомогенизация	1 стадия (200...269)	Удаление воды, разложение нитратов	48, 44, 22, 15 32 28, 29, 14, 18, 17, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON O ₂ N ₂ H ₂ O
	2 стадия (360...420)	Разложение органических комплексов	48, 44, 22, 15 32 28, 29, 14 18, 17, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON O ₂ N ₂ H ₂ O
	3 стадия (420...520)	Дальнейшее разложение органических комплексов	44, 28, 16, 12 48, 44, 22, 15 32 28, 29, 14 18, 17, 16 44, 28, 16, 12	CO ₂ CH ₃ COOH, CH ₃ CON O ₂ N ₂ H ₂ O CO ₂
	4 стадия (выше 900)	Формирование алюмината бария	Масс-спектры отсутствуют	
Золь-гель синтез	1 стадия (130...180)	Удаление воды и летучих компонентов	44, 43, 42, 15 18, 17 32, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON H ₂ O O ₂
	2 стадия (400...520)	Разложение цитратного комплекса	42, 15 18, 17, 16 44, 28, 16, 12 32, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON H ₂ O CO ₂ O ₂
	3 стадия (выше 850)	Формирование алюмината бария	Масс-спектры отсутствуют	

Для определения динамики фазовых превращений исходный раствор высушили при 80 °С и подвергли термической обработке в интервале температур 25...1000 °С. Анализ ТГ и ДСК кривых (рис. 2) позволил выделить основные стадии формирования алюмината бария, налагающиеся друг на друга. По результатам термического анализа и данных масс-спектрометрии (табл. 1), очевидно, что все процессы, связанные с разложением прекурсора, протекают до 300 °С, на начальных стадиях синтеза происходит образование цианата аммония и его дальнейшее разложение с образованием биурета, переходящие в циануровую кислоту, окисление которой сопровождается достаточно большим тепловыделением. При 585 °С наблюдает-

ся эндоэффект, соответствующий формированию алюмината бария.

По данным РФА (табл. 2) конечный продукт, полученный при 500 °С, не содержит аморфной фазы, что подтверждает более высокую фактическую температуру синтеза и представляет собой смесь алюминатов бария. Увеличение температуры отжига до 900 °С приводит к увеличению доли моноалюмината бария, но не позволяет получать однофазную систему. Кроме этого, происходит увеличение размера частиц за счет спекания.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа

Метод получения	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
Горение нитратных прекурсоров, 500 °С	BaAl ₂ O ₄	36	a=10,52; c=8,87	25,0
	Ba _{0,75} Al ₁₁ O ₁₇	62	a=5,60; c=22,82	35,0
	другие алюминаты	2		
Горение нитратных прекурсоров, 900 °С	BaAl ₂ O ₄	56	a=10,41; c=8,74	67,0
	Ba _{0,75} Al ₁₁ O ₁₇	42	a=5,57; c=22,73	35,0
	другие алюминаты	2		
Комплексоновая гомогенизация	BaAl ₂ O ₄	96	a=10,47; c=8,82	0,5
	другие алюминаты	4		
Золь-гель метод	BaAl ₂ O ₄	100	a=10,43; c=8,79	41,4

Динамично развивающимся методом формирования оксидных керамических материалов различного назначения, позволяющим эффективно управлять параметрами процесса, и вследствие этого, заданными характеристиками получаемых веществ, является золь-гель технология. К одной из её разновидностей относится метод комплексоновой гомогенизации. В качестве источников катионов использовали нитраты металлов и ЭДТА в роли хелатообразующего и полимеризующего агента. Путем растворения нитратов в растворе ЭДТА и тщательного перемешивания получали устойчивый золь, за счет высокой устойчивости комплекса ЭДТА с ионом бария, который затем перешел в гель. Для удаления оставшегося растворителя его упарили на водяной бане и подвергли термической обработке в муфельной печи при 900 °С для получения кристаллического алюмината бария гексагональной модификации, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (табл. 2). Постадийное разрушение полимера сопровождается параллельным окислением органических продуктов (рис. 3, табл. 1). Эндоэффект при 130 °С связан с разложением нитратов металлов и выделением кристаллизационной воды. Из-за большой устойчивости комплексоната его разложение начинается выше 400 °С. По данным работы [12], сначала происходит отщепление ацетат-иона, затем при более высокой температуре протекает декарбосилирование промежуточных продуктов

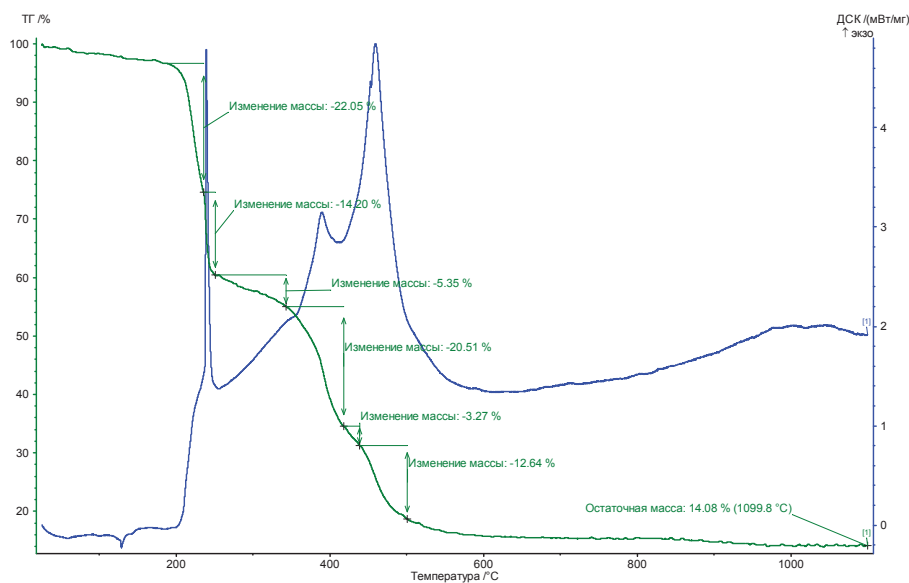


Рис. 3. Термограмма прекурсора, полученного из нитрата алюминия, нитрата бария и ЭДТА, высушенного при 80 °C

(N-(2-гидроксиэтил) аминодиуксета и аминодиуксета). В присутствии кислорода воздуха смесь органических компонентов окисляется затем до углекислого газа и воды, что подтверждается результатами проведенных экспериментов. Недостатками данного метода является получение неоднородного продукта с размером области когерентного рассеивания (ОКР) основной фазы 0,5 нм, а также относительная труднодоступность ЭДТА.

При использовании классической нитратной золь-гель технологии чаще всего в роли хелатообразующего и полимеризующего агента применяют оксикарбоновые кислоты, наиболее распространенной из них является лимонная кислота [13–15]. Экспериментальные данные показали, что применение в качестве комплексообразователя лимонной

кислоты приводит к выпадению нитрата бария в осадок при перемешивании в течение 1,5 часов, что подтверждают данные РФА. Вероятно, это связано с достаточно низкой устойчивостью цитратного комплекса бария в сильноокислых средах и низкой растворимостью нитрата бария в воде.

Для того чтобы стабилизировать комплекс бария с органическими реагентами и тем самым способствовать протеканию золь-гель процесса, необходимо снижать концентрацию нитрат-ионов. Для этого использовали в качестве исходных веществ карбонат бария и свежеосажденный гидроксид алюминия, не растворяющиеся в воде, но легко растворяющиеся в лимонной кислоте, что исключает внесение дополнительных ионов сильных кислот в реакционную смесь.

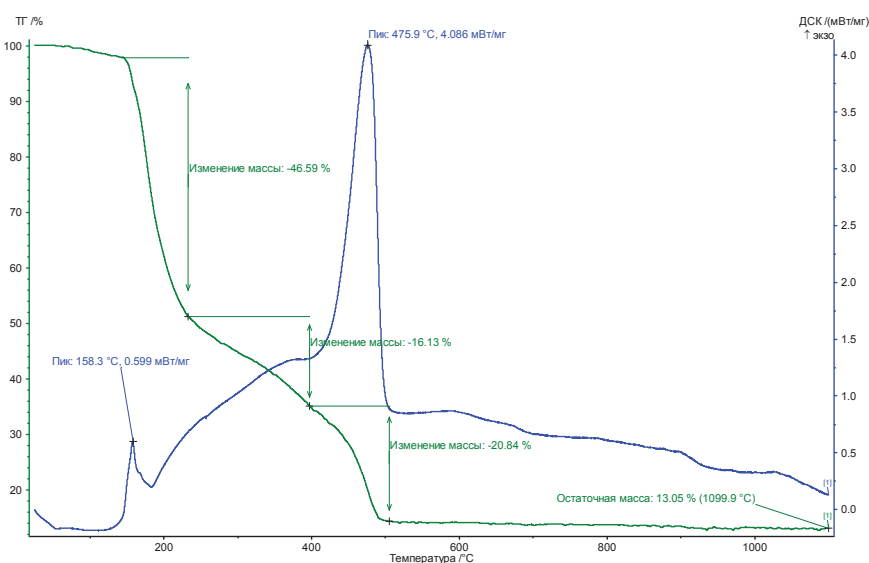


Рис. 4. Термограмма прекурсора, полученного из гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты, высушенного при 80 °C

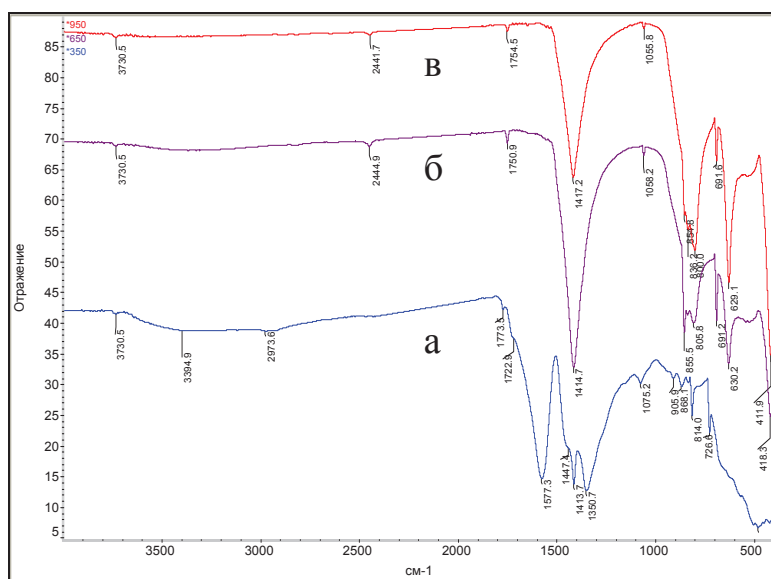


Рис. 5. ИК-спектры образцов, полученных из гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты, отожженных при: а) 350; б) 650; в) 950 °С

По данным термического, масс-спектрометрического анализов и ИК-спектроскопии, формирование алюмината бария протекает в несколько стадий, которые хорошо разделены между собой (рис. 4, табл. 1).

В процессе образования продукта наблюдается уменьшение массы в интервалах температур 130...80 °С, 400...250 °С, и эндотермический эффект в интервале 800... 850 °С без изменения массы. Первая стадия процесса формирования связана с удалением избыточного растворителя и других летучих компонентов, в дальнейшем начинается разрушение образовавшегося полимерного комплекса алюминия и бария с лимонной кислотой. Для подтверждения наличия связи органических реагентов с алюминием и барием применили ИК-спектроскопию для образцов, полученных при температуре, определенной по результатам термического анализа (рис. 5).

Для интерпретации ИК-спектров использованы литературные данные [16–20]. Большое число узких слабых полос в области 2770–1750 см⁻¹ вероятнее всего связаны с валентными колебаниями групп –CH₂ и –CH₃. Довольно интенсивные полосы с максимумами при 1417 (950 °С), 1414 (650 °С), 1413 (350 °С) см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям гидроксильной группы, принадлежащим кристаллизационной воде в гидратированных солях, а также гидроксиду алюминия. В образце, полученном при температуре 350 °С, обнаруживаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям групп –C=O, –C–O–C–, –C–C–, органических соединений (соли карбоновых кислот, сложные эфиры цитратных комплексов). Особый интерес вызывают полосы, соответствующие частотам 480, 423 см⁻¹, так как именно в этих областях наблюдается колебание связи М–О. Наличие этих колеба-

ний показывает, что связь между металлом и кислородом образуется на стадии формирования геля. В образце, отожженном при 650 °С, остаются колебания групп С=О и проявляются колебания соответствующие связям Al–O–Al в алюминате бария в областях 620–730 см⁻¹. При дальнейшем повышении температуры завершается разрушение органических веществ и в ИК-спектрах остаются только

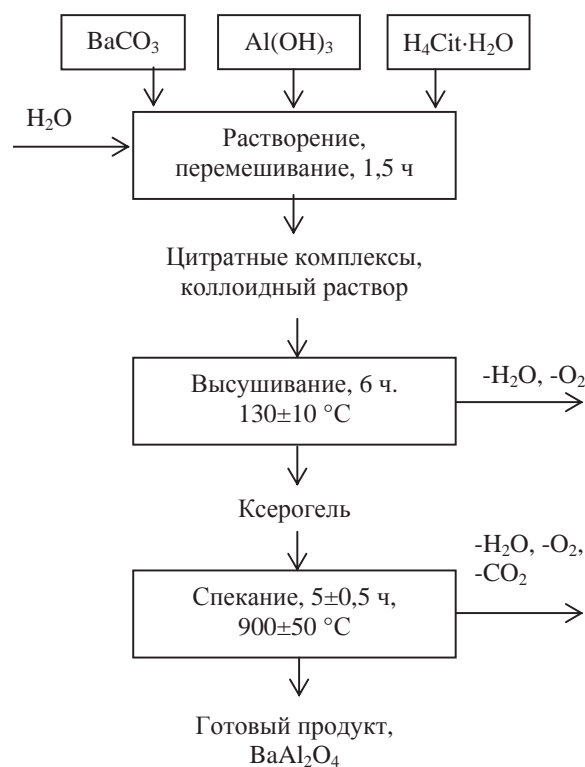


Рис. 6. Схема получения алюмината бария с использованием золь-гель технологии

полосы поглощения, характерные для алюмината бария. Алюминат бария образуется при температуре около 850 °С, о чем свидетельствует небольшой эндотермический эффект, не сопровождающийся изменением массы. Таким образом, выделяющаяся энергия способствует снижению температуры формирования алюмината бария.

По данным РФА (табл. 2) продукт синтеза является однофазным гексагональным алюминатом бария с размером ОКР 41,4 нм.

Таким образом, на основании приведенных исследований предложена схема формирования алюмината бария с использованием золь-гель технологии (рис. 6).

Выводы

Алюминат бария получен при использовании методов горения нитратных прекурсоров, комплексоной гомогенизации и по классической золь-гель технологии с использованием в качестве исходных веществ гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты.

Метод горения растворов способствует снижению температуры формирования кристаллическо-

го продукта до 500 °С, но не приводит к формированию однофазной системы. Увеличение температуры до 900 °С способствует увеличению доли моноалюмината бария, а также увеличению размера частиц за счет спекания.

Золь-гель технология при использовании в качестве источников катионов нитратов бария и алюминия, а также полимеризующего и хелатообразующего агента ЭДТА позволяет получить алюминат бария при 900 °С. Продукт синтеза содержит 96 об. % гексагонального моноалюмината бария и имеет размер ОКР порядка 0,5 нм.

Наиболее оптимальным методом, позволяющим получать однофазный целевой продукт с размером ОКР 41,4 нм при 900 °С, является золь-гель синтез с применением карбоната бария, гидроксида алюминия и лимонной кислоты в качестве исходных компонентов. Формирование алюмината бария представляет собой многостадийный процесс, включающий растворение исходных реагентов, образование золя, разложение прекурсора, формирование алюмината бария.

Работа выполнена по госзаданию № 1432 от 29 января 2014 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van den Eeckhout K., Smet P.F., Poelman D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review // *Materials*. – 2010. – V. 3. – Iss. 4. – P. 2536–2566.
2. Choi S.W., Hong S.H. Size and morphology control by planetary ball milling in CaAl₂O₄: Eu²⁺ phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2010. – V. 171. – Iss. 1–3. – P. 69–72.
3. Eu²⁺ doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes / T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, M. Parkkinen, R. Valtonen // *Opt. Mater.* – 2004. – V. 26. – Iss. 2. – P. 113–116.
4. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates / M. Mohapatra, D.M. Pattanaik, S. Anand, R.P. Das // *Ceramics International*. – 2007. – V. 33. – P. 531–535.
5. Thermodynamic investigation on the Al₂O₃–BaO binary system / X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, Z. Qiao // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2006. – V. 30. – P. 349–353.
6. Combustion synthesis of long-persistent luminescent MAI₂O₄: Eu²⁺, R³⁺ (M=Sr, Ba, Ca, R=Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research / Z. Qiu, Y. Zhou, M. Lu, A. Zhang, Q. Ma // *Acta Mater.* – 2007. – № 55. – V. 8. – P. 2615–2620.
7. Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C. Synthesis and characterization of CaAl₂O₄: Eu²⁺ phosphors prepared using solution-combustion method // *Journal of rare earths*. – 2010. – V. 28. – Spec. Issue. – P. 272–276.
8. Rodriguez M.A., Aguilar C.L., Aghayan M.A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl₂O₄ // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 395–399.
9. Горение растворов: динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля / С.И. Росляков, Д.Ю. Ковалев, А.С. Рогачев, Х. Манукян, А.С. Мукасян // *Доклады Академии Наук*. – 2013. – Т. 449. – № 3. – С. 313–316.
10. Мержанов А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии / под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка: Изд-во РИО ОИХФ АН СССР, 1978. – 289 с.
11. Larsson A.-K. et al. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl₂O₄ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – P. 1816–1823.
12. Chen J., Gao J., Wang X. Thermal Decomposition of Ethylenediaminetetraacetic Acid in the Presence of 1,2-Phenylenediamine and Hydrochloric Acid // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17. – № 5. – P. 880–885.
13. Влияние параметров золь-гель процесса на формирование поверхности алюмината кальция / Л.А. Селюнина, Т.М. Наливайко, К.П. Машкова, А.С. Арустамян, Л.Н. Мишенина // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 63–67.
14. The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of MgAl₂O₄ ultrafine powder by citrate sol-gel process / Z. Haijun, J. Xiaolin, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Y. Daoyuan, L. Zhenzhen // *Materials Research Bulletin*. – 2004. – V. 39. – P. 839–850.
15. Влияние лимонной кислоты и этиленгликоля на формирование алюмината кальция золь-гель методом / Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина, Ю.Г. Слизов, В.В. Козик // *Журнал неорганической химии*. – 2013. – Т. 58. – № 4. – С. 517–522.
16. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.
17. Effect of flux on the properties of CaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ long afterglow phosphor / X. Teng, W. Zhuang, Y. Hu, C. Zhao, H. He, X. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 458. – Iss. 1–2. – P. 446–449.
18. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form // *Ceramics International*. – 2005. – V. 31. – P. 831–838.
19. Mukhopadhyay S., Das G., Biswas I. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 1717–1724.
20. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications / M.F. Zawraha, A.B. Shehata, E.A. Kishar, N.R. Yamani // *C.R. Chimie*. – 2011. – V. 14. – P. 611–618.

Поступила 18.02.2014 г.

BARIUM ALUMINATE PREPARED BY SOL-GEL TECHNOLOGY

Liliya A. Selyunina,

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Lyudmila N. Mishenina,

Cand. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Ekaterina E. Kuznetsova,

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: Katerina94_nsk@mail.ru

Vladimir V. Kozik,

Dr. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: vkozik@mail.ru

Relevance of the work is caused by the need to develop new cost-effective methods for producing barium aluminate.

The main aim of the study was to obtain barium aluminate using liquid phase methods such as solution combustion synthesis, homogenization method of chelating agent, sol-gel method using citric acid as a polymerizing agent; to identify optimal conditions for a homogeneous product.

The methods used in the study: thermal analyses were run on a NETZCH STA 449C instrument. The sample was heated at a temperature range from 25 to 1000 in an atmosphere of air. Powder X-ray diffraction was carried out using a Rigaku MiniFlex diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Measurement range was from 3 to 80 2θ , the rate of capture $2^\circ/\text{min}$. Infrared spectra were measured on a Nicolet 6700 spectrophotometer.

The results: The authors have investigated the synthesis of barium aluminate prepared by the sol-gel technology using the homogenization method of chelating agent, citrate method and solution combustion synthesis and have proposed a scheme of the synthesis of single-phase hexagonal barium aluminate. It involves the preparation of citrate complexes of aluminum and barium, polycondensation, drying to form a xerogel, heat treatment to obtain the final product.

Key words:

Barium aluminate, sol-gel, citric method, homogenization method, combustion of solutions.

REFERENCES

1. Van den Eeckhout K., Smet P.F., Poelman D. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review. *Materials*, 2010, vol. 3, Iss. 4, pp. 2536–2566.
2. Choi S.W., Hong S.H. Size and morphology control by planetary ball milling in CaAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties. *Mater. Sci. Eng. B.*, 2010, vol. 171, Iss. 1–3, pp. 69–72.
3. Aitasalo T., Hölsä J., Jungner H., Lastusaari M., Niittykoski J., Parkkinen M., Valtonen R. Eu^{2+} doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes. *Opt. Mater.*, 2004, vol. 26, Iss. 2, pp. 113–116.
4. Mohapatra M., Pattanaik D.M., Anand S., Das R.P. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates. *Ceramics International*, 2007, vol. 33, pp. 531–535.
5. Ye X., Zhuang W., Deng C., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3 -BaO binary system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2006, vol. 30, pp. 349–353.
6. Qiu Z., Zhou Y., Lu M., Zhang A., Ma Q. Combustion synthesis of long-persistent luminescent MAl_2O_4 : Eu^{2+} , R^{3+} (M=Sr, Ba, Ca, R=Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research. *Acta Mater.*, 2007, vol. 8, no. 55, pp. 2615–2620.
7. Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C. Synthesis and characterization of CaAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphors prepared using solution-combustion method. *Journal of rare earths*, 2010, vol. 28, Spec. Iss., pp. 272–276.
8. Rodriguez M.A., Aguilar C.L., Aghayan M.A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl_2O_4 . *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 395–399.
9. Roslyakov S.I., Kovalev D.Y., Rogachev A.S., Manukyan K., Mukasyan A.S. Gorenje rastvorov: dinamika fazobrazovaniya pri sinteze vysokoporistogo nikelya [Solution combustion synthesis: Dynamics of phase formation for highly porous nickel]. *Doklady Akademii Nauk*, 2013, vol. 449, no. 1, pp. 48–51.
10. Merzhanov A.G. *Protsessy gorenija v khimicheskoy tekhnologii i metallurgii* [Combustion processes in chemical technology and metallurgy]. Ed. by A.G. Merzhanova. Chernogolovka, RIO OIKHF AN SSSR Publ., 1978. 289 p.
11. Larsson A.-K. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, pp. 1816–1823.
12. Chen J., Gao J., Wang X. Thermal Decomposition of Ethylenediaminetetraacetic Acid in the Presence of 1,2-Phenylenediamine and Hydrochloric Acid. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, vol. 17, no. 5, pp. 880–885.
13. Selyunina L.A., Nalivayko T.M., Mashkova K.P., Arustamyun A.S., Mishenina L.N. Vliyanie parametrov zol-gel protsessa na formirovanie poverkhnosti alyuminata kaltsiya [Influence of parameters of sol-gel process on formation of calcium aluminate surface]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 63–67.
14. Haijun Z., Xiaolin J., Yongjie Y., Zhanjie L., Daoyuan Y., Zhenzhen L. The effect of the concentration of citric acid and pH

- values on the preparation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder by citrate sol-gel process. *Materials Research Bulletin*, 2004, vol. 39, pp. 839–850.
15. Selyunina L.A., Mishenina L.N., Slizhov Yu.G., Kozik V.V. Vliyaniye limonnoy kisloty i etilenglikolya na formirovaniye alyuminatokal'tsiya zol-gel metodom [Effect of citric acid and ethylene glycol on of calcium aluminate formation via the sol-gel method]. *Russian Journal of inorganic chemistry*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 450–455.
 16. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF, IK- i YAMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of the UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971. 264 p.
 17. Teng X., Zhuang W., Hu Y., Zhao C., He H., Huang X. Effect of flux on the properties of $CaAl_2O_4: Eu^{2+}, Nd^{3+}$ long afterglow phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 458, Iss. 1–2, pp. 446–449.
 18. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form. *Ceramics International*, 2005, vol. 31, pp. 831–838.
 19. Mukhopadhyay S., Das G., Biswas I. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 1717–1724.
 20. Zawraha M.F., Shehata A.B., Kishar E.A., Yamani N.R. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. *C.R. Chimie*, 2011, vol. 14, pp. 611–618.

УДК 541.183

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И КОБАЛЬТА (II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э-10

Бобкова Людмила Александровна,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии
Химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: labobkova@rambler.ru

Жаркова Валентина Викторовна,

аспирант кафедры неорганической химии Химического факультета
Томского государственного университета, Россия, 634050,
г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Козик Владимир Васильевич,

д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
Химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: vkozik@mail.ru

Изучены условия формирования стационарного фронта сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их поглощении в динамическом режиме Na-формой катионита КБ-2Э-10. По данным выходных кривых механизм сорбции является смешаннодиффузионным с высоким вкладом внутренней диффузии. Рассчитаны значения коэффициентов внутренней диффузии Co^{2+} и Cu^{2+} по уравнению Тунцко-го, коэффициентов массопереноса в растворе и критерия Био (соотношения масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса) по модели динамики сорбции. Значение коэффициента внутренней диффузии ионов Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} , что согласуется с более медленной скоростью диффузии Cu^{2+} в сорбенте. Величина критерия Био для Cu^{2+} выше, чем для Co^{2+} . Сделан вывод о разной скорости диффузии ионов в сорбенте за счет различия в характере взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами.

Ключевые слова:

Макросетчатые карбоксильные катиониты, динамика, кинетика сорбции, выходная кривая, коэффициент диффузии.

Введение

Исследование процессов сорбции ионов металлов из водных растворов различными ионообменниками имеет большое научное и практическое значение. Повышение чувствительности и селективности анализа достигается сорбционным концентрированием и разделением ионов. Сочетание высокой чувствительности и скорости анализа обеспечивает динамический режим сорбции. При пропускании раствора через неподвижный слой сорбента происходит выделение, концентрирование и разделение ио-

нов. Динамика сорбции ионов меди (II) изучалась водородной формой карбоксильных катионитов КБ-2н-2, КБ-2Т-2, КБ-2Э-16, ионов РЗЭ – натриевой формой катионита КБ-2Э [1, 2].

В работе [3] показано эффективное выделение и концентрирование Co^{2+} и Cu^{2+} Na-формой макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э в статических условиях. Катионит синтезирован Кемеровским ЗАО «Токем» на основе полиметакрилата и длинноцепного сшивающего агента дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Для ионита

КБ-2Э с различным содержанием сшивающего агента получены данные по сорбционной емкости и избирательности поглощения Co^{2+} и Cu^{2+} из разбавленных растворов. Коэффициент разделения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} достигает значений 10^2 – 10^3 . Можно предположить, что высокий уровень коэффициента обеспечит в динамическом режиме разделение хроматографических зон ионов. В общем случае на разделение зон влияют условия проведения процесса, включая высоту слоя сорбента, скорость пропускания раствора, и свойства ионов – скорость их диффузии в растворе и сорбенте, механизм взаимодействия с активными группами сорбента. Для динамического режима предпочтительны более сшитые иониты, такие как КБ-2Э-10, поскольку они обеспечивают постоянство гидродинамических условий процесса за счет небольшого изменения объема при переходе из одной солевой формы в другую.

Цель настоящей работы – установление условий формирования стационарного фронта ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их поглощении в динамическом режиме Na-формой катионита КБ-2Э-10, оценка лимитирующей стадии диффузии ионов, кинетических характеристик процесса и возможности разделения зон ионов в колонке.

Результаты таких исследований важны для разработки методик анализа природных и сточных вод с использованием тестирующих средств – индикаторных трубок, сорбционных колонок, патронов, картриджей.

Экспериментальная часть

Динамику поглощения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} Na-формой катионита КБ-2Э-10 изучали методом фронтальной хроматографии путем построения выходных кривых сорбции. Колонку диаметром 0,5 см заполняли набухшим сорбентом на высоту слоя от 2,6 до 5,7 см. В эксперименте использовали фракцию катионита с диаметром зерен

0,025...0,05 см. Объемная скорость пропускания раствора через слой ионита составляла 1, 2, 3 мл/мин. Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса. Сорбцию проводили из растворов нитратов Co^{2+} или Cu^{2+} с начальной концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH=4,5, ионной силой 0,1 (NaNO_3). Содержание Co^{2+} и Cu^{2+} в порциях фильтрата определяли комплексометрически. Выходные кривые представляли в координатах $C/C_0=f(V_{\text{фильтрата}})$, где $V_{\text{фильтрата}}$ – объем раствора, прошедшего через колонку, C/C_0 – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе. По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамическую обменную емкость. Объемную ширину сорбционного фронта ΔV измеряли между точками $C/C_0=0,15$ и $C/C_0=0,85$. Степень использования слоя ионита определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ.

Результаты и обсуждение

Выходные кривые сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 в колонках различной длины представлены на рис. 1. Кривые характеризуются выраженной S-образной формой, которая практически не меняется при увеличении высоты слоя ионита.

Выходные кривые Co^{2+} имеют симметричную форму. В случае Cu^{2+} кривые менее симметричны, точка перегиба смещена в область низких времен (объемов пропущенного раствора), что говорит о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте. Оценки ширины хроматографического фронта ($\Delta V_{0,15-0,85}$) и скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$) в колонках различной высоты дают близкие значения (табл. 1). Можно сделать вывод о формировании стационарного фронта сорбции на минимальной в исследованном диапазоне высоте слоя ионита 2,6 см. Формирование стационарного фронта подтверждает высокую избирательность поглощения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} .

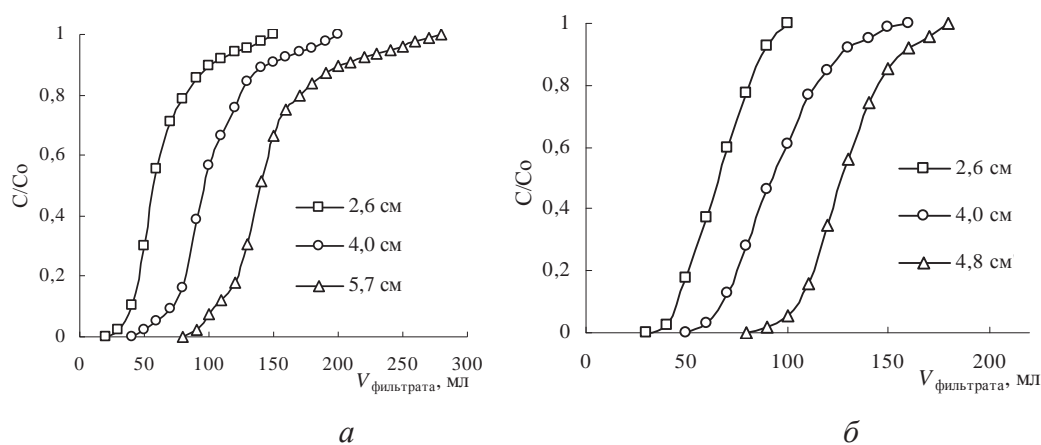


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) при различной высоте слоя катионита КБ-2Э-10. Скорость пропускания раствора 1 мл/мин

Таблица 1. Параметры выходных кривых сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} в колонках с различной высотой слоя ($l_{\text{и}}$) катионита КБ-2Э-10

$l_{\text{и}}$, см	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	$V_{\text{пр}}$, мл	$V_{\text{нас}}$, мл	$\omega_{0,5}$, см/мин	ДОЕ	ПДОЕ	η
					ммоль (экв)/г		
Cu^{2+}							
2,6	44	20	160	0,04	2,67	8,87	0,30
4,0	45	40	200	0,04	3,20	8,40	0,38
5,7	63	80	280	0,04	4,57	8,03	0,57
Co^{2+}							
2,6	36	35	100	0,04	4,66	8,17	0,57
4,0	41	60	160	0,04	4,80	7,35	0,66
4,8	47	90	180	0,04	6,00	8,33	0,72

В табл. 1 приведены данные о емкости до проскока (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) и степени использования слоя ионита $\eta = \text{ДОЕ}/\text{ПДОЕ}$. Сравнение показывает, что в близких условиях опыта значения ДОЕ и η для Co^{2+} почти в 2 раза выше, чем для Cu^{2+} . Это можно объяснить разной скоростью диффузии ионов в сорбенте вследствие отличий в характере взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами. Согласно данным ИК-спектроскопии [3] сорбция Co^{2+} катионитом КБ-2Э происходит в основном за счет ионного обмена. При поглощении Cu^{2+} наряду с ионным обменом реализуется координационное взаимодействие ионов с атомами кислорода карбоксильных групп. Методом ЭПР установлено несколько состояний ионов Cu^{2+} в зависимости от их концентрации в фазе ионита КБ-2Э [4]. При низком содержании (до 0,2 моль/г) ион меди (II) связывается с четырьмя атомами кислорода от двух карбоксильных групп. С увеличением концентрации Cu^{2+} в фазе ионита начинают формироваться биядерные карбоксилатные комплексы. Вероятно, уменьшение скорости внутренней диффузии ионов Cu^{2+} связано с формированием более плотной структуры зерен. Подтверждением низкой скорости внутренней диффузии ионов Cu^{2+} является ход выходных кривых в завершающей стадии процесса. Ко-

нечные участки выходных кривых Cu^{2+} имеют маленькую скорость насыщения. Стадия насыщения в случае Co^{2+} наступает быстрее.

Близкие значения как объемов до «проскока» Cu^{2+} и Co^{2+} , так и ширины хроматографического фронта при их мольном соотношении 1:1 в исходном растворе (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии разделения зон ионов в колонке.

Выходные кривые сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} на ионите КБ-2Э-10 при различных скоростях фильтрования раствора приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, для обоих ионов с ростом скорости от 1 до 3 мл/мин проскок наступает значительно раньше, увеличивается ширина хроматографического фронта, снижается полная динамическая обменная емкость и степень использования слоя ионита (табл. 2).

Таблица 2. Параметры выходных кривых сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} в колонках с катионитом КБ-2Э-10 при различных скоростях пропускания раствора

F , мл/мин	$\Delta V_{0,85-0,15}$, мл	$V_{\text{пр}}$, мл	$V_{\text{нас}}$, мл	ДОЕ	ПДОЕ	η
				ммоль (экв)/г		
Cu^{2+}						
1	52	60	210	4,00	13,25	0,30
2	65	50	200	3,33	12,20	0,27
3	85	40	210	2,67	13,18	0,20
Co^{2+}						
1	48	90	180	6,00	8,33	0,72
2	50	60	170	4,00	7,42	0,54
3	50	70	180	4,67	5,76	0,81

Такая зависимость параметров выходных кривых от скорости пропускания раствора свидетельствует о контролировании процесса сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} смешанной диффузией.

Скорость поглощения ионов определяется их коэффициентами диффузии, поэтому на основании результатов эксперимента были рассчитаны эффективные коэффициенты внутренней диффузии ($D_{\text{в}}$) Co^{2+} и Cu^{2+} с использованием уравнения Ту-

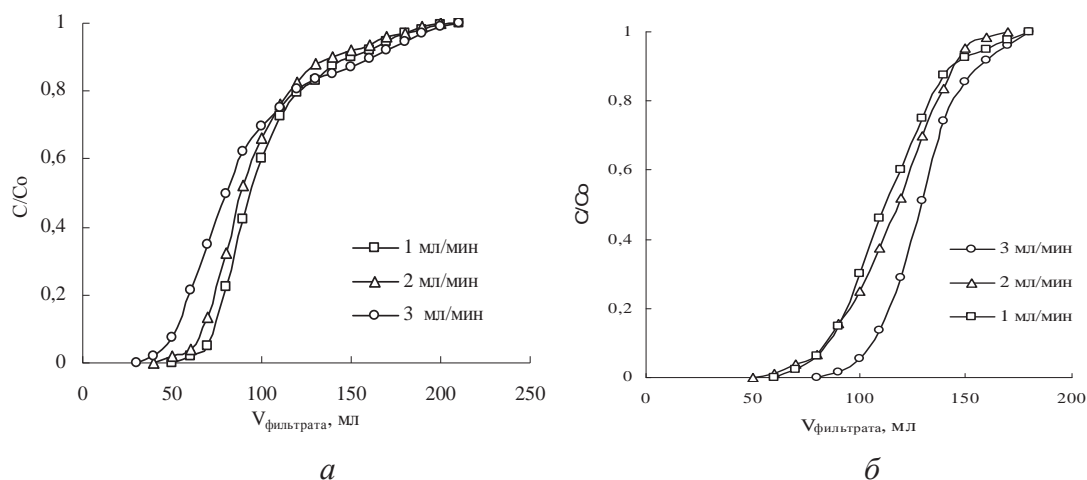


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) катионитом КБ-2Э-10 при различной скорости пропускания раствора. Высота слоя ионита 4,8 см

ницкого [5]. Применимость уравнения обоснована наличием стационарного фронта и выпуклостью изотермы сорбции. Ширина хроматографического фронта ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , в соответствии с данными табл. 2, линейно увеличивается с ростом скорости потока раствора (рис. 2).

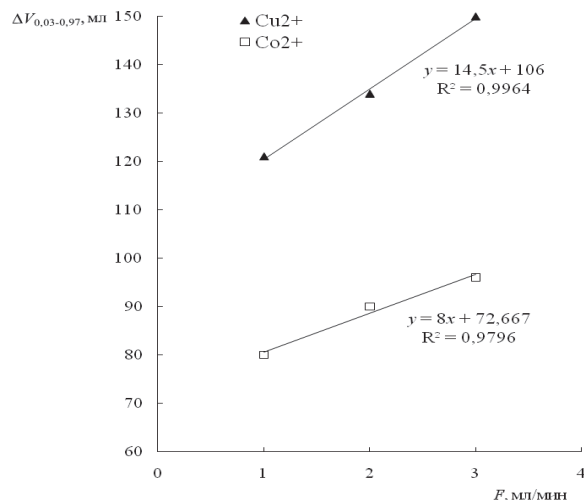


Рис. 3. Зависимость ширины хроматографического фронта Co^{2+} и Cu^{2+} от скорости фильтрации раствора (R – коэффициент корреляции; $x=F$, мл/мин; $y=\Delta V_{0,03-0,97}$, мл)

Согласно [5] отрезки, отсекаемые на оси ординат, можно интерпретировать как размытие фронта в условиях равновесной динамики. Предполагается, что эта часть фронта связана с влиянием эффективной продольной диффузии и пристеночными эффектами. Наклон прямых определяется влиянием скорости сорбции, главным образом, внутренней диффузии [5]. Экспериментально установленная зависимость ширины фронта (ΔV) от скорости фильтрования раствора может быть отражена уравнением:

$$\Delta V = a + bF. \quad (1)$$

В соответствии с уравнениями прямых (рис. 3) значения a (мл) и b (мин) составляют соответственно 106,0 и 14,5 (Cu^{2+}), 72,7 и 8,0 (Co^{2+}).

Время размытия фронта τ , с учетом соотношения (1), может быть представлено в виде:

$$\tau = \Delta V / F = (a/F) + b. \quad (2)$$

Первый член уравнения дает часть размытия фронта, связанную с эффективной продольной диффузией и пристеночными эффектами. Принимая, что в условиях эксперимента продольная диффузия мала ($\tau \sim 1/F^2$), получаем, что время размытия фронта определяет второе слагаемое – b , отражающее вклад скорости ионного обмена. Уравнение (2) согласуется с теоретическим уравнением Туницкого [5]:

$$b = \tau_0 = (r^2/D_a)(1/\pi^2)[\ln(C_0/\varepsilon) - \ln(\pi^2/6)], \quad (3)$$

где r – средний радиус зерна ионита, см; D_a – коэффициент диффузии иона в зерне, $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 – начальная концентрация раствора, моль/л; ε – минимальная «проскокная» концентрация поглощаемого иона, моль/л.

По условиям опыта $r=0,019$ см; $C_0=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\varepsilon=0,03C_0$, откуда $\varepsilon=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С учетом найденных значений b (рис. 3) по уравнению (3) рассчитаны коэффициенты диффузии ионов в катионите КБ-2Э-10. Результаты расчета D_a представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D_a) ионов Co^{2+} и Cu^{2+}

Ион	D_a , $\text{см}^2/\text{с}$		
	Расчет по уравнению Туницкого	Литературные данные	
		КБ-2Э-10	КБС-5,2 [6]
Cu^{2+}	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$ (NH_4 -форма)
Co^{2+}	$2,29 \cdot 10^{-7}$	–	–
Метод исследования	Фронтальная хроматография	Метод ограниченного объема раствора	

Полученные значения коэффициентов диффузии ионов Cu^{2+} удовлетворительно согласуются с литературными данными для карбоксильных катионитов макросетчатой – КБС, и макропористой – КБ-4П-2 структуры (табл. 3). Коэффициенты диффузии Cu^{2+} примерно вдвое меньше, чем Co^{2+} . Это подтверждает различие в скорости диффузии ионов в сорбенте, обусловленное характером взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами.

Соотношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса (критерий Био) при поглощении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 можно оценить в рамках модели динамики сорбции, разработанной авторами [8]. Математическая модель включает систему дифференциальных уравнений материального баланса, диффузии и равновесия при заданных начальных и граничных условиях. Решениями систем уравнений являются расчетные кривые сорбции, описывающие зависимость концентрации вещества во времени в растворе и в фазе сорбента от двух безразмерных параметров X и T . Параметры имеют смысл соответственно длины слоя сорбента и времени сорбции.

При внешнедиффузионном механизме массопереноса

$$T_{\text{внеш}} = \beta t / K_d. \quad (4)$$

В случае внутридиффузионного механизма

$$T_{\text{внут}} = D_a t / r^2. \quad (5)$$

Здесь K_d (мл/г) – коэффициент распределения; β (с^{-1}) – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели; D_a ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) – коэффициент диффузии сорбата внутри гранул сорбента; r (см) – радиус гранул сорбента, t – время. При смешаннодиффузионном механизме массопереноса скорости внешней и внутренней диффузии сопоставимы. Коэффициент массопереноса H (критерий Био), отражающий соотношение масштабов времени внутри- ($T_{\text{внут}}$) и внешнедиффузионной ($T_{\text{внеш}}$) стадий массопереноса, может быть рассчитан с учетом уравнений (4) и (5):

$$H = T_{\text{внеш}} / T_{\text{внут}}; \quad (6)$$

$$H = (\beta r^2) / (D_a, K_d). \quad (7)$$

Согласно (7) коэффициент H связан с равновесными и кинетическими параметрами сорбции. Величина H определяет механизм кинетики процесса [8]: если $H \gg 1$, кинетика лимитируется внутренней диффузией; при $H \ll 1$ скорость ионного обмена контролируется внешней диффузией.

Величина внешнедиффузионного кинетического коэффициента β отражает совместное действие факторов, определяющих внешнедиффузионный механизм сорбции. Эти факторы связаны со свойствами раствора (концентрацией, вязкостью, природой ионов и др.) и гидродинамическими характеристиками системы (скоростью пропускания раствора, размером и формой зерен, порозностью слоя и др.). Показано [8], что значение β в разбавленных растворах для сорбентов со сферической формой зерен (порозность $\varepsilon \sim 0,3$, диаметр зерен $d \sim 0,05 \dots 0,025$ см) можно рассчитать по уравнению:

$$\beta = 4,86 \cdot 10^{-4} \cdot [(1-\varepsilon)/\varepsilon]^{1,53} \times \\ \times 1 / [(z_1/\lambda_1) + (z_2/\lambda_2)]^{2/3} \cdot (v)^{0,47} / d^{1,53}, \quad (8)$$

где z_1 и z_2 – заряды обменивающихся ионов; λ_1 и λ_2 – эквивалентная электропроводность исследуемых ионов; v (см/с) – линейная скорость потока раствора; ε – порозность слоя; d (см) – диаметр зерен ионита. Данные для расчета β ионов Co^{2+} и Cu^{2+} по уравнению (8) приведены в табл. 4.

Для оценки величины критерия Био по уравнению (7) использовали коэффициенты распределения K_d ионов, найденные по результатам динамических опытов в области линейной зависимости C/C_0 от объема пропущенного раствора ($C_0 = 0,02$ моль/л). Значение K_d определяли как отношение концентрации ионов в сорбенте и в фильтрате. Концентрацию поглощенных ионов в сорбенте рассчитывали по разности концентраций исходного раствора и фильтрата (с учетом объема порции фильтрата), отнесенной к массе сорбента в колонке (в пересчете на сухой). Значения коэффициентов диффузии ионов приведены в табл. 2.

Данные для расчета и полученные значения кинетического коэффициента β и критерия Био H для Cu^{2+} и Co^{2+} при их сорбции катионитом КБ-2Э-10 представлены в табл. 4.

Таблица 4. Значения параметров модели динамического процесса массопереноса ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в системах с катионитом КБ-2Э-10 ($\varepsilon = 0,4$; $l_{\text{ст}} = 2,6$ см; $r_{\text{сред}} = 0,019$ см)

Ион	λ , Ом ⁻¹ ·ммоль ⁻¹ ·см ² [9. С. 709]	Скорость потока раствора v , см/с	β , с ⁻¹	D_a , см ² /с	K_d , мг/г	H
Na ⁺	36,4	–	–	–	–	–
Co ²⁺	52,8	0,043	0,188	$2,3 \cdot 10^{-7}$	645	0,46
Cu ²⁺	56,5		0,194	$1,3 \cdot 10^{-7}$	610	0,91

Видно, что значения внешнедиффузионного кинетического коэффициента β отличаются незна-

чительно для Cu^{2+} и Co^{2+} . Это указывает на близкую скорость движения ионов в растворе. Сходное поведение Cu^{2+} и Co^{2+} объясняется сопоставимыми размерами гидратированных ионов [3], значениями предельной эквивалентной электропроводности (табл. 4) и одинаковыми условиями опыта (концентрацией раствора, скоростью его пропускания, размером зерен, порозностью слоя). Рассчитанные значения H для ионов Cu^{2+} и Co^{2+} близки к 1, что соответствует критерию смешаннодиффузионного механизма кинетики сорбции. Согласно уравнению (6) критерий Био равен отношению масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса $H = T_{\text{внеш}} / T_{\text{внут}}$. Времена $T_{\text{внеш}}$ и $T_{\text{внут}}$ можно представить в виде обратных величин скорости внешней и внутренней диффузии соответственно. В этом случае получаем, что при сопоставимых скоростях внешней диффузии ионов скорость внутренней диффузии Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} .

Выводы

1. Установлено формирование стационарного фронта сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} натриевой формой катионита КБ-2Э-10. Необходимым условием его формирования является избирательность поглощения ионов.
2. Стадией, определяющей скорость процесса сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионитом КБ-2Э-10, является смешанная диффузия. Ширина хроматографического фронта ионов Cu^{2+} больше, чем Co^{2+} . Это обусловлено повышением вклада внутренней диффузии в процесс поглощения Cu^{2+} . Рассчитанный по уравнению Туницкого коэффициент внутренней диффузии ионов Cu^{2+} $\sim 1,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с меньше, чем Co^{2+} $\sim 2,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с более медленной скоростью диффузии Cu^{2+} в сорбенте.
3. Близкие значения коэффициентов массопереноса Co^{2+} и Cu^{2+} в растворе указывают на сопоставимую скорость движения ионов. Величина критерия Био (отношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий) для Cu^{2+} больше, чем для Co^{2+} , что соответствует возрастанию вклада внутренней диффузии при сорбции меди (II).
4. Катионит КБ-2Э-10 может быть использован для выделения и концентрирования ионов в сорбционных колонках с минимальной высотой слоя 2,6 см. Выбор оптимальных условий проведения процесса на практике (размер зерен ионита, высота слоя сорбента, состав и концентрация раствора по целевым ионам, скорость его пропускания) позволяет повысить эффективность разделения ионов методом фронтальной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (УМ.Н.И.К.), проект № 16926.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шепетюк Л.В., Кулагина Н.В., Духова Л.А. Исследование влияния различных факторов на сорбцию меди карбоксильными катионитами в динамических условиях // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей. – Воронеж, 1999. – Вып. 25. – С. 105–107.
2. Бобкова Л.А., Чащина О.В., Светлов А.К. Кинетика поглощения ионов неодима и иттербия макросетчатыми карбоксильными катионитами // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – № 5. – С. 1289–1290.
3. Избирательность сорбции ионов кобальта (II), никеля (II), меди (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов / Л.А. Бобкова, В.В. Козик, Т.В. Односторонцева, В.В. Петрова // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85. – Вып. 7. – С. 1084–1089.
4. Каталитическая активность ионитных комплексов меди (II) в воде / Л.Н. Скворцова, В.И. Волков, А.Н. Астанина, О.В. Чащина // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 6. – С. 1579–1581.
5. Туницкий Н.Н., Андреев В.И. К теории динамики сорбции и хроматографии // Журн. физ. химии. – 1954. – Т. 28. – Вып. 11. – С. 2007–2020.
6. Наумова Л.Б., Чащина О.В. Кинетика поглощения ионов меди (II) и кадмия на карбоксильном серосодержащем ионообменнике // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61. – № 9. – С. 2429–2433.
7. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4П-2 // Журн. фундамент. исслед. – 2008. – Т. 10. – Вып. 4. – С. 24–28.
8. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова В.Н. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. – М.: Наука, 1975. – 327 с.
9. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.; Л.: Хим. лит., 1964. – Т. 3. – 1002 с.

Поступила 21.02.2014 г.

UDC 541.183

SORPTION DYNAMICS OF Co^{2+} AND Cu^{2+} IONS BY MACRORETICULAR CARBOXYL CATION EXCHANGER KB-2E-10

Lyudmila A. Bobkova,

Cand. Sc., Tomsk State University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: labobkova@rambler.ru

Valentina V. Zharkova,

Tomsk State University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: petrovalentina2012@mail.ru

Vladimir V. Kozik,

Dr. Sc., Tomsk State University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: vkozik@mail.ru

The authors have studied the conditions for forming sorption stationary front of Co^{2+} and Cu^{2+} to be absorbed in the dynamic mode by Na-form of cation exchanger KB-2E-10. According to the output curves data the sorption mechanism is mixed diffusive with high contribution of internal diffusion. The values of the coefficient of internal diffusion of Co^{2+} and Cu^{2+} were calculated by the Turnitsky equation, coefficients of mass transfer in solution and Biot number (ratio of time scales internal and external diffusion stages of mass transfer) were calculated by the model of sorption dynamics. The value of internal diffusion coefficients for Cu^{2+} ions is lower than for Co^{2+} that corresponds to Cu^{2+} lower diffusion rate in sorbent. Biot value for Cu^{2+} is higher than for Co^{2+} . The conclusion was made on the difference in ions diffusion rate in the sorbent due to the difference in the nature of Cu^{2+} and Co^{2+} interaction with its carboxyl groups.

Key words:

Macroreticular carboxyl cation, dynamics, sorption kinetics, the output curve, the diffusion coefficient.

REFERENCES

1. Shepetyuk L.V., Kulagina N.V., Dukhova L.A. Issledovanie vliyaniya razlichnykh faktorov na sorbttsiyu medi karboksilnymi kationitami [Investigation of the influence of various factors on the sorption of copper carboxyl cation under dynamic conditions]. *Teoriya i praktika sorbtzionnykh protsessov* [Theory and practice of sorption processes]. Voronezh, 1999. Iss. 25, pp. 105–107.
2. Bobkova L.A., Chashchina O.V., Svetlov A.K. Kinetika pogloshcheniya ionov neodima i itterbiya makrosetchatymi karboksilnymi kationitami [The kinetics of absorption of neodymium and ytterbium ions by macroreticular carboxyl cation]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, vol. 60, no. 5, pp. 1289–1290.
3. Bobkova L.A., Kozik V.V., Odnostorontseva T.V., Petrova V.V. Izbiratel'nost' sorbttsii ionov kobalta (II), nikelya (II), medi (II) makrosetchatym karboksilnym kationitom KB-2E iz vodno-solevykh rastvorov shchelochnykh metallov [Selectivity of sorption of cobalt (II), nickel (II), copper (II) ions with macroreticular carboxylcationite KB-2E from aqueous salt solutions of alkali metals]. *Zhurnal prikladnoy khimii – Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, Iss. 7, pp. 1084–1089.
4. Skvortsova L.N., Volkov V.I., Astanina A.N., Chashchina O.V. Kataliticheskaya aktivnost' ionitnykh kompleksov medi (II) v vode [Catalytic activity of ionite copper (II) complexes in water]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*, 1990, vol. 64, no. 6, pp. 1579–1581.
5. Tumitskiy N.N., Andreev V.I. K teorii dinamiki sorbttsii i khromatografii [On the theory of sorption dynamics and chromatography]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*, 1954, vol. 28, Iss. 11, pp. 2007–2020.
6. Naumova L.B., Chashchina O.V. Kinetika pogloshcheniya ionov medi (II) i kadmiya na karboksilnom serosoderzhashchem ionoobmennike [Kinetics of absorption of ions of copper (II) and cadmium and sulfur-containing ion exchange at the carboxyl]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, vol. 61, no. 9, pp. 2429–2433.
7. Pimneva L.A., Nesterova E.L. Issledovanie kinetiki sorbttsii i mekhanizma vzaimodeystviya ionov medi, bariya i ittriya v faze karboksilnogo kationita KB-4P-2 [Investigation of sorption kinetics and mechanism of interaction of copper, barium and yttrium ions in the phase of carboxyl cation KB-4P-2]. *Journal of Basic Research*, 2008, vol. 10, Iss. 4, pp. 24–28.
8. Senyavin M.M., Rubinshteyn R.N., Komarova V.N. Teoreticheskie osnovy demineralizatsii presnykh vod [Theoretical fundamentals of freshwater demineralization]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 327 p.
9. Spravochnik khimika [Handbook of chemist]. Ed. B.P. Nikolsky. Moscow, Leningrad, Chem. lit. Publ., 1964. Vol. 3, 1002 p.

УДК 543.423.1

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД В ПРИСУТСТВИИ ЭФФЕКТИВНОГО КОАГУЛЯНТА НА ФЛОКУЛИРУЮЩЕМ СОРБЕНТЕ

Панова Светлана Михайловна,
аспирант кафедры физической и аналитической химии
Института природных ресурсов ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: svetym@sibmail.com

Петрова Елена Васильевна,
канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического
факультета Томского государственного университета, Россия, 634050,
г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: elena1207@sibmail.com

Отмахов Владимир Ильич,
д-р техн. наук, доцент кафедры аналитической химии химического
факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: otmahov2004@mail.ru

Кряжов Андрей Николаевич,
зав. лаб. кафедры геологии и разведки полезных ископаемых
Института природных ресурсов ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: kryazhov@tpu.ru

Актуальность работы: Исследования по созданию новых методик анализа, позволяющих существенно увеличить чувствительность инструментальных методов, являются актуальными, так как расширяют аналитические возможности последних. Классические спектральные методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии не для всех элементов обеспечивают уровень предельно допустимой концентрации при проведении экологического мониторинга. Для концентрирования микропримесей перспективным является применение полимерных микроволокнистых сорбентов, обладающих начальной сорбционной способностью, которая может быть усилена путем создания различных композиций и модификацией поверхности. Эффективность извлечения ионов металлов с помощью полимерных микроволокон может также быть значительно усилена добавлением в раствор коагулянтов.

Цель работы: повышение эффективности извлечения ионов металлов из водных сред в присутствии эффективного коагулянта на флокулирующем микроволокнистом сорбенте.

Методы исследования: использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров, позволяющий проводить анализ на уровне предельно допустимой концентрации широкого круга определяемых металлов. Для данного метода усовершенствована методика пробоподготовки, заключающаяся в устранении матричного влияния вводимых коагулянтов. Для оценки правильности и достоверности полученных результатов использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результаты: Введением эффективного коагулянта удалось значительно улучшить сорбцию из водных сред на флокулирующем полимерном микроволокнистом сорбенте ионов железа, меди, цинка, никеля, кадмия. Усовершенствована подготовка проб концентратов примесей токсичных металлов на основе полимерных сорбентов к анализу методом атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Предложен способ устранения матричных влияний коагулянтов при проведении спектрального анализа, путем введения специальных носителей. На основе усовершенствованного способа пробоподготовки и метрологической оценки спектрального анализа концентрата создана методика атомно-эмиссионного анализа вод с предварительным сорбционным концентрированием примесей ($K=5000$), позволяющая определять содержание меди, цинка, никеля, кадмия на уровне предельно допустимой концентрации и ниже с относительным стандартным отклонением, не превышающим 25 %.

Ключевые слова:

Адсорбция, соосаждение, коагулянт, титан, флокулянт, полимерный микроволокнистый сорбент.

Введение

Множество опасных компонентов, в том числе ионы металлов, органические вещества, радионуклиды, микроорганизмы и т. д., попадают со стоками в природные воды. Необходим контроль природных водных объектов на содержание примесей различной природы. Ионы металлов, обладая кумулятивными свойствами, вызывают наибольший интерес. Перераспределяясь между природными

средами и накапливаясь в различных организмах, они проявляют высокую токсичность даже в следовых количествах [1].

Создание новых методик количественного определения ионов металлов в природных водах [2] возможно, как в результате усовершенствования методов концентрирования примесей, так и в результате применения современных чувствительных методов анализа [1, 3–6].

Возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с анализатором МАЭС и программой «Атом» значительно расширились в плане наглядности, доступности, возможности сравнительно быстрого совершенствования методик анализа и оптимизации параметров приборного комплекса для решения конкретных аналитических задач [7].

В сочетании с методом АЭС предпочтительно использовать сорбционное концентрирование [8]. Большинство известных методов являются дорогостоящими, сложными в исполнении, требуют дефицитных реагентов, но основной их недостаток – ограничения по степени концентрирования (10–1000) [9]. Поэтому поиски новых методов концентрирования и новых сорбентов продолжаются.

В данной работе ионы металлов из вод извлекали с использованием коагулянтов (FeCl_3 , TiCl_4) в присутствии гидрофобного микроволоконистого материала на основе полипропилена [10], выполняющего роль флокулирующего сорбента.

Экспериментальная часть

В качестве сорбента использовали фильтровальный материал на основе полипропиленовых (ПП) микроволокон [11], хорошо зарекомендовавший себя при очистке воды от нефтепродуктов [12] и солей тяжелых металлов [13]. По сравнению с гранулированными сорбентами [14] он обладает высокими фильтрационными характеристиками благодаря развитой площади удельной поверхности, устойчив к действию кислот, щелочей, микроорганизмов и имеет небольшой удельный вес.

Степень извлечения ионов металлов ПП микроволоконистым сорбентом исследовали на модельных растворах, которые готовили упариванием досуха аликвоты государственных стандартных растворов металлов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) во фторопластовых стаканах под ИК-излучателем при температуре 60...80 °С. Сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде. Кислотность раствора контролировали рН-метром и устанавливали в интервале 6,5–7,0 добавлением 1 М раствора аммиака.

Сорбцию проводили в динамических условиях. Для этого 1 г ПП микроволокон (предварительно промытого и высушенного), изготовленного из изотактического полипропилена по описанной в [11] технологии, помещали в колонку. При помощи перистальтического насоса с использованием силиконовых шлангов раствор однократно пропустили через колонку со скоростью 1,5 мл/мин.

Содержание ионов металлов в растворе контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [15] на пламенном спектрометре «SOLAAR» (Thermoelectron, США) с усиленной дейтериевой коррекцией фона. Степень извлечения (X , %) рассчитывали по формуле (1):

$$X = (1 - c/c_0) \cdot 100, \quad (1)$$

где c_0 и c – концентрации контролируемых элементов во входящем и выходящем растворах, соответственно, мг/дм³.

Количественное определение примесей в ПП микроволоконистом сорбенте проводили с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд» с МАЭС (НПО «Оптоэлектроника») после его термической минерализации в присутствии графитового порошка (ОСЧ-6-4) в течение 30 мин в кварцевой печи, постепенно увеличивая ее температуру до 400...450 °С. В работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7-4. Навески гомогенизированного минерального остатка массой 0,015 г испаряли из канала анодного электрода формы «рюмка» (глубина, диаметр кратера и шейки – 0,004; 0,0045 и 0,002 м). Катодом служил электрод, заточенный на конус. Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0,003 м; ширина щели – $3,0 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма – 0,005 м; накоплений – 160; длительность накоплений – 125 мс; полная экспозиция – 20 с. Количественный анализ проводили относительно стандартных образцов (СО) состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003) [16].

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены данные степени извлечения ионов металлов из их индивидуальных водных растворов ПП микроволоконистым сорбентом при рН 6,5–7,0. Видно, что кальций извлекается меньше, чем ионы тяжелых металлов, для которых прослеживается явная зависимость степени извлечения ионов от констант произведения растворимости их гидроксидов [17, 18] (рис. 1). Это позволяет предположить, что ионы выделяются в виде нерастворимых гидроксидов или гидроксокомплексов.

Таблица 1. Степень извлечения (X , %) ионов металлов из их индивидуальных водных растворов (рН 6,5–7,0) ПП сорбентом ($n=3$, $P=0,95$)

Элемент	Введено	Найдено	X	$pK_s, M(\text{OH})_m$ [18]
Fe	1·10 ⁻³	$(0,042 \pm 0,003) \cdot 10^{-4}$	99,6	37,5
Cu		$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	55	19,66
Zn		$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	45	17,15
Ni		$(7,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	25	14,70
Cd		$(8,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	17	13,66
Ca		$(9,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	0	5,26

Ранее были исследованы особенности процесса извлечения ионов металлов из водных растворов при их пропускании через колонку, заполненную волоконистым полипропиленом [13]. Показано, что ионный обмен маловероятен вследствие недостаточного количества соответствующих функциональных групп на поверхности полимера, имеющей выраженные гидрофобные свойства; фильтрация растворов, не содержащих твердых включений, также не должна приводить к уменьшению концентрации ионов. Наиболее вероятен физический механизм сорбции, обусловленный наличием трехфазной границы «газ/жидкость/гидрофобный поли-

мер»: образующиеся в момент фильтрации или имеющиеся в растворе гидрофобные частицы малорастворимого соединения первоначально собираются на поверхности воздушных пузырьков, агрегируют и адсорбируются на волокнах полимера.

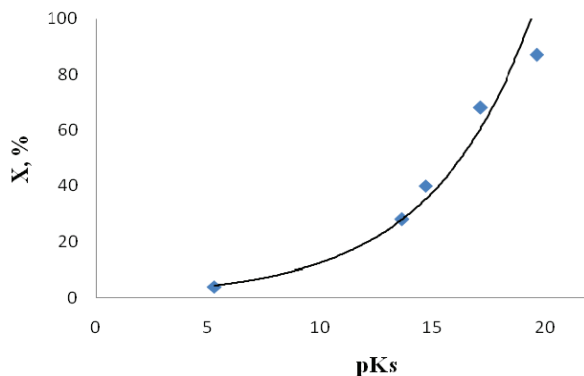


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов металлов (X, %) полипропиленовым сорбентом от показателя константы произведения растворимости их гидроксидов (pKs)

Расчет мольных долей элементов, находящихся в водных растворах при pH 7 в форме гидратированных ионов (α_0) и гидроксокомплексов (α_1 , α_2 , α_3) (табл. 2), показал, что гидроксокомплексы железа уже существуют в исходном растворе, хотя появление осадка не происходит, и отсутствует явление светорассеяния. Кроме того, концентрации растворов Fe (III) исходных и после фильтрации (размер пор фильтра 0,25 мкм) не отличаются, что указывает на отсутствие нерастворимых соединений размером более 0,25 мкм.

Таблица 2. Мольные доли элементов, находящихся в водном растворе при pH 7 в форме гидратированных ионов (α_0) и в форме гидроксокомплексов (α_1 , α_2 , α_3)

Элемент	α_0	α_1	α_2	α_3
Fe	0,2	0,3	0,3	99,2
Cu	80,0	8,0	12,0	—
Zn	83,0	16,9	0,1	—
Ni	99,0	0,9	0,1	—
Cd	89,0	10,8	0,2	—
Ca	99,5	0,2	0,3	—

Можно предположить, что если гидроксокомплексы металлов (как в случае Fe^{3+}) уже существуют в исходном растворе в виде наноразмерных частиц гидрофобного характера, они собираются на границе раздела раствор/воздух (на поверхности воздушных пузырьков), их концентрация локально увеличивается, что приводит к коагуляции с последующей адсорбцией грубодисперсных частиц малорастворимых соединений на поверхности волокон. По сути это процесс безреагентной флоатации [19], где гидрофобный ПП микроволокнистый сорбент выполняет флокулирующую функцию, удерживая частицы осадка; движущейся фазой является раствор, а пузырьки воздуха на волокнах сорбента остаются неподвижны.

Сорбция гидратированных ионов металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) из индивидуальных растворов мала и, вероятней всего, также связана с наличием границ раздела вода/гидрофобный полимер и вода/воздух. Гидратированные ионы вследствие отрицательной адсорбции стремятся переместиться от указанных границ вглубь раствора, что приводит к возникновению пересыщения и формированию наноразмерных зародышей, которые будучи гидрофобными по своей природе, собираются на границе раздела раствор/воздух, а затем, как описано выше, агрегируют и адсорбируются на поверхности полимера.

Из данных табл. 3 видно, что степень извлечения ПП микроволокнистым сорбентом ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из водного раствора (pH 6,5–7,0) их смеси с раствором Fe (III) выше, чем из индивидуальных растворов при тех же условиях, и увеличивается с увеличением концентрации Fe (III).

Таблица 3. Степень извлечения (X, %) ионов металлов из водного раствора их смеси при pH 6,5–7,0 ПП микроволокнистым сорбентом ($c_{\text{введ. пр.}}=1 \cdot 10^{-3}$ %, $n=3$, $P=0,95$)

Элемент	$c(Fe^{3+})=1 \cdot 10^{-3}$ %		$c(Fe^{3+})=1 \cdot 10^{-2}$ %	
	Найдено, %	X, %	Найдено, %	X, %
Cu	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	87	$(0,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	95
Zn	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	68	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	74
Ni	$(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	40	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	46
Cd	$(7,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	28	$(6,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	37
Ca	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	4	$(9,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	5

Повышение степени извлечения ряда элементов с увеличением концентрации Fe (III) в растворе связано с тем, что на поверхности полипропиленового волокна, выполняющего роль органического высокомолекулярного флокулянта, появляются затравки свежесозданного гидроксида железа (визуально заметная граница окраски передвигается по направлению движения раствора через колонку), что благоприятствует росту адсорбции новых частиц родственной фазы на поверхности этих затравок, и эффект сорбции примесей возрастает [20, 21]. Таким образом, более эффективная сорбция тяжелых металлов из водных сред наблюдается при совместном присутствии в системе высокомолекулярного флокулянта (ПП микроволокнистого материала) и соли Fe (III) в качестве коагулянта [22, 23].

Известно, что с ростом заряда катиона увеличивается его коагулирующая способность [20, 24]. В работе исследована эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред ПП сорбентом с добавлением в качестве коагулянта раствора $TiCl_4$ (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что количественное извлечение ионов тяжелых металлов из водных сред наблюдается при меньшей концентрации $TiCl_4$ в качестве коагулянта. Можно предположить, что образующиеся на поверхности ПП волокна частицы твердой фазы гидроксида титана имеют более развитую по-

верхность с широким набором активных адсорбционных центров и микропор, которые захватывают примеси контролируемых элементов [25].

Таблица 4. Степень извлечения (X , %) ионов металлов из водных сред (pH 6,5–7,0) ПП сорбентом в присутствии $TiCl_4$ ($c_{введ.пр.} = 1 \cdot 10^{-3}$ %, $c_{введ.тi} = 1 \cdot 10^{-3}$ %, $n=3$, $P=0,95$)

Элемент	Введено	Найдено	X
		%	
Fe	1·10 ⁻³	$(0,45 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	100
Cu		$(0,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	98
Zn		$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	89
Ni		$(0,49 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	95
Cd		$(0,31 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	97
Ca		$(9,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	5

Поскольку кальций, как основной элемент, обуславливающий жесткость водных сред, незначительно сорбируется ПП волокном, целесообразно использовать предложенный способ для концентрирования ионов тяжелых металлов из больших объемов различных вод ($K_{конц.} = 1000-5000$) с последующим анализом концентрата на полимерной основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Наиболее удобным способом перевода углеродной полимерной основы в форму, удобную для метода АЭС, является ее термическая деструкция при температуре 400...450 °C в присутствии 0,050–0,100 г графитового порошка в качестве коллектора примесей. При этом содержание в зольном остатке титана в виде оксида может достигать 4...5 мас. % и оказывать влияние на интенсивность спектральных линий определяемых элементов.

Выбор оптимальных условий спектрального анализа зольного остатка проводили на модельных смесях, полученных введением на графитовый порошок рассчитанных количеств TiO_2 (5 мас. %), оксидов контролируемых примесей ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ мас. %) и химически активных или инертных веществ – носителей (5 мас. %), которые, благодаря протеканию химических реакций, термохимических процессов и процессов массопереноса, способствуют

стабилизации условий формирования аналитического сигнала примесей [26]. В качестве носителей исследованы NaCl и BiF_3 . Выбор первого обусловлен способностью натрия (вследствие низкого потенциала ионизации) влиять на параметры плазмы дуги, изменяя условия возбуждения спектра [26]. Что касается висмута, то, благодаря большой атомной массе катиона и сравнительно низкой температуре кипения фторида, возможно его влияние на процессы переноса вещества в разряде [27].

Выбор носителя проводили на основании изучения условий поступления примесей в зону разряда с помощью зависимостей «испарения–возбуждения» $I(t)$, полученных регистрацией спектров каждые 3 с до полного выгорания пробы (рис. 2), и по величине относительной интенсивности ($I_{отн}$) примесей, которую определяли как отношение интенсивностей спектральных линий элемента в пробах с добавкой TiO_2 и носителя ($I_{сд}$) и без добавки ($I_{бд}$) (2) (табл. 5):

$$I_{отн} = \frac{I_{сд}}{I_{бд}} \quad (2)$$

Уровень интенсивности спектральных линий определяли в режиме вычитания фона с помощью программного пакета «АТОМ 3.2».

На рис. 2 показана динамика формирования аналитического сигнала примесей на примере Ni и Cu, испаряемых из графитового порошка без добавки и с добавкой оксида титана и носителей. В случае совместного действия TiO_2 (5 мас. %) и BiF_3 (5 мас. %) слабо выраженные вторичные максимумы интенсивности исчезают, а первичные увеличиваются с одновременным смещением к началу экспозиции. Это выражается в увеличении относительной интенсивности спектральных линий примесей (табл. 5), что, вероятно, обусловлено уменьшением доли атомов, участвующих в диффузионных процессах в нижние слои пробы, а также в дно и стенки электрода и усилением их поступления из канала.

Но окончательный выбор носителя возможен на основании результатов оценки правильности и воспроизводимости. Правильность оценивали ме-

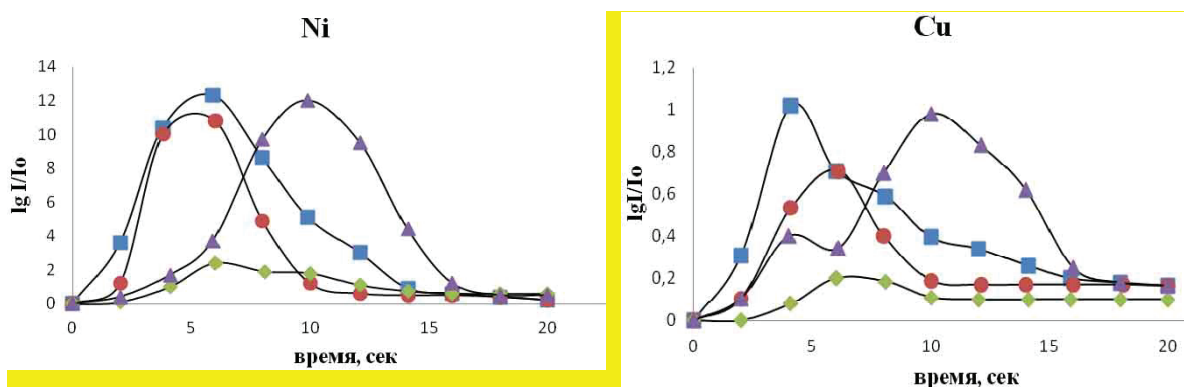


Рис. 2. Зависимости «испарения–возбуждения» примесей Ni и Cu из основ: \blacklozenge – графитовый порошок; \bullet – ПП + TiO_2 ; \blacktriangle – ПП + TiO_2 + NaCl; \blacksquare – ПП + TiO_2 + BiF_3

Таблица 5. Влияние состава пробы на величину относительной интенсивности ($I_{\text{отн}}$) примесей

Элемент	Ni	Zn	Cu
Состав пробы			
TiO ₂ +C	2,1	3,2	2,5
TiO ₂ +NaCl+C	2,7	3,3	3,1
TiO ₂ +BiF ₃ +C	4,0	6,1	3,8

Таблица 6. Результаты проверки правильности атомно-эмиссионного определения меди, цинка, никеля, кадмия в полимерных волокнистых материалах, содержащих 5 мас. % Ti в виде оксида, с использованием различных носителей ($n=5$, $P=0,95$, $t_{\text{теор}}=2,78$)

Элемент	Введено, мас. %	Найдено, мас. % при использовании носителя					
		NaCl	S_f	$t_{\text{экс}}$	BiF ₃	S_f	$t_{\text{экс}}$
Cu	0,050	0,060	0,16	2,33	0,055	0,20	1,02
Zn	0,010	0,014	0,20	3,2	0,007	0,19	1,66
Ni	0,010	0,012	0,19	1,96	0,013	0,21	2,46
Cd	0,030	0,037	0,11	2,92	0,039	0,18	1,49

тодом «введено–найденно» по t -критерию Стьюдента на основании значимости расхождений между «введенным» содержанием примесей в полимер-

ный волокнистый материал, содержащий 5 мас. % титана в виде оксида, и «найденным» в результате его спектрального анализа. В случае носителя NaCl (табл. 6) наблюдаемое расхождение результатов обусловлено наличием систематической составляющей погрешности. При использовании в качестве носителя BiF₃ расхождения между найденными и введенными значениями концентраций примесей незначимы на фоне случайного разброса.

Выводы

1. С использованием эффективного коагулянта TiCl₄ улучшена сорбция из водных растворов на фильтрующем полимерном микроволокнистом сорбенте ионов железа, меди, цинка, никеля, кадмия.
2. Оптимизированы условия подготовки полимерных сорбентов и концентратов примесей на их основе к атомно-эмиссионному анализу.
3. Создана методика атомно-эмиссионного анализа вод с предварительным сорбционным концентрированием примесей ($K=5000$), позволяющая определять содержание меди, цинка, никеля, кадмия на уровне ПДК и ниже с относительным стандартным отклонением, не превышающим 25 %.
10. Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления: пат. Рос. Федерация № 2117719; заявл. 1996; опубл. 26.06.97, Бюл. № 23. – 13 с.
11. Устройство для получения волокнистых материалов из расплава термопластов: пат. Рос. Федерация № 2174165; заявл. 04.12.2000; опубл. 27.09.01, Бюл. № 17. – 6 с.
12. Волокитин Г.Г., Отмахов В.И., Кузменко Н.И., Петрова Е.В., Гапеев В.А. Сорбенты на основе полимерных волокон и их использование на предприятиях химической, радиохимической и нефтеперерабатывающей промышленности // Ядерный топливный цикл: энергетика, технология, экология, безопасность. – 2006. – Вып. 2. – С. 78–82.
13. О возможном механизме извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью волокнистого полипропилена / Е.В. Петрова, Т.И. Изаак, Д.А. Филоненко, А.П. Асташкина, В.И. Отмахов, Г.Г. Волокитин // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 829–833.
14. Preparation and characteristic of triolein-embedded composite sorbents for water purification / Jinxian Huo, Huijuan Liu, Jiuhui Qu, Zijian Wang, Jiantuan Ge, Haining Liu // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 44. – № 1. – P. 37–43.
15. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте и их определение пламенным атомно-абсорбционным методом / Р.А. Алиева, С.З. Гамидов, Ф.М. Чырагов, А.А. Азизов // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. – № 12. – С. 1251–1254.
16. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2003. – 36 с.
17. Справочник химика. Т. 3. – М.: Химия, 1964. – 570 с.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 478 с.
19. Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С. Коагуляция и динамика тонких пленок. – Киев: Наукова думка, 1986. – 232 с.
20. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 355 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ласточкина К.О., Новиков Ю.В. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. – М.: Медицина, 1981. – 390 с.
2. Sunarso J., Ismadji S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 1. – P. 1–20.
3. Соломенцева Н.С., Шуваева О.В. Определение микроэлементов в природных водах методом атомно-эмиссионной спектрометрии сухих остатков на торцах графитовых электродов // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 7. – С. 719–723.
4. Шемшад Р.Ш. Определение кадмия и цинка в водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии после экстракции в точке помутнения // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 6. – С. 637–640.
5. Коробейникова И.А., Прочнев Г.Б., Ермаков А.Н. Об определении в водных растворах ионов железа (III) методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 8. – С. 854–858.
6. Большов М.А. Проточные методы определения элементов в растворах, основанные на сорбционном концентрировании и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 6. – С. 564–581.
7. Отмахов В.И. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 9. – С. 931–935.
8. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX. – Вып. 2. – С. 6–10.
9. Татаева С.Д. Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием модифицированных азосоединениями анионитов // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 4. – С. 373–377.

21. Characterization and coagulation–flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) / Guocheng Zhu, Huaili Zheng, Zhi Zhang, Tiroyaone Tshukudu, Peng Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 178. – P. 50–59.
22. Вейцер Ю.И., Лигиц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 201 с.
23. Sen Wang, Charles Liu, Qilin Li. Impact of polymer flocculants on coagulation-microfiltration of surface water // *Water Research*. – 2013. – V. 47. – № 13. – P. 4538–4546.
24. Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I. Preparation, characterization and application of novel composite coagulants for surface water treatment // *Water Research*. – 2011. – V. 45. – № 12. – P. 3614–3626.
25. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России: (1991–2010 гг.) // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66. – № 11. – С. 1135–1143.
26. *Спектральный анализ чистых веществ* / под ред. Х.И. Зильберштейна. – СПб.: Химия, 1994. – 336 с.
27. Захария Н.Ф., Оленович И.Л., Драницкая Р.М. Применение транспортирующих агентов в эмиссионном спектральном анализе // *Журнал аналитической химии*. – 1981. – Т. 36. – № 6. – С. 1090–1098.

Поступила 30.01.2014 г.

UDC 543.423.1

CONCOCTION OF IMPURITY FROM WATER ENVIRONMENTS WITH THE EFFECTIVE COAGULANT ON THE FLOCCULATING SORBENT

Svetlana M. Panova,

Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30.
E-mail: svetym@sibmail.com

Elena V. Petrova,

Cand. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.
E-mail: elena1207@sibmail.com

Vladimir I. Otmakhov,

Dr. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.
E-mail: otmahov2004@mail.ru

Andrey N. Kryazhov,

Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30.
E-mail: kryazhov@tpu.ru

The relevance of the work: *The research on development of new methods for analysis which allow increasing significantly the sensitivity of instrumental methods is relevant; it extends the analytical possibilities of the latter. Classical spectral methods of atomic-emission and absorbing spectrometry do not provide the level of maximum permissible concentration for all elements at environmental monitoring. Application of polymer microfibre sorbents with primary sorption capacity which can be strengthened by developing various surface compositions and modification is promising for concentration of trace contaminant. The efficiency of extracting metal ions when using polymer microfibrils can also be strengthened significantly by adding coagulants into solution.*

The aim of the work: *the increase of efficiency of extracting metal ions from water environments with the effective coagulant on a flocculating microfibril sorbent.*

Methods of the research: *The authors have applied the method of atomic-emission spectrometry with multichannel analyzer emission spectra which allows analyzing at the level of maximum concentration limit of a wide range of defined metals. For this method the technique of sample preparation was improved. It consists in elimination of matrix influence of the coagulants entered. To assess the correctness and the reliability of the results received the authors applied the nuclear and absorbing spectrometry method.*

Results: *introduction of an effective coagulant succeeded to improve considerably sorption of iron, copper, zinc, nickel, cadmium ions from water environments on a flocculating polymeric microfibril sorbent. The authors improved the preparation of tests of toxic metal impurity concentrates based on polymeric sorbents to the analysis by a method of atomic-emission spectrometry with multichannel analyzer emission spectra. The paper introduces the method to eliminate the coagulant matrix influences when carrying out the spectral analysis, by introduction of special carriers. Based on the improved method for sample preparation and metrological estimation of spectral analysis of a concentrate the authors developed the method of atomic-emission analysis of waters with preliminary sorption concentration of impurities ($K=5000$). The method allows determining the content of copper, zinc, nickel, cadmium at maximum permissible concentration level and lower with a relative standard deviation of not more than 25 %.*

Key words:

Adsorption, coprecipitation, coagulant, titan, flocculant, polymer microfibril sorbent.

REFERENCES

1. Lastochkina K.O., Novikov Yu.V. *Metody opredeleniya vrednykh veshchestv v vode vodoemov* [Methods for determining harmful substances in the water reservoirs]. Moscow, Meditsina Publ., 1981. 390 p.
2. Sunarso J., Ismadji S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, no. 1, pp. 1–20.
3. Solomentseva N.S., Shuvaeva O.V. Opredelenie mikroelementov v prirodnykh vodakh metodom atomno-emissionoy spektrometrii sukhikh ostatkov na tortsakh grafitovykh elektrodov [Determination of trace elements in natural waters by atomic emission spectrometry of dry residues at the ends of the graphite electrodes]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2007, vol. 62, no. 7, pp. 719–723.
4. Shemshadi R.Sh. Opredelenie kadmiya i tsinka v vodakh metodom plamennoy atomno-absorbtsionnoy spektrometrii posle ekstraktsii v toчке pomutneniya [Determination of cadmium and zinc in the water by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, no. 6, pp. 637–640.
5. Korobeynikova I.A., Prochnev G.B., Ermakov A.N. Ob opredelenii v vodnykh rastvorakh ionov zheleza (III) metodom vtorychno-emissionoy mass-spektrometrii [On determining iron (III) in aqueous solutions by secondary emission mass spectrometry]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 8, pp. 854–858.
6. Bolshov M.A. Protochye metody opredeleniya elementov v rastvorakh, osnovannyye na sorbtsionnom kontsentririrovaniy v mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoi [Flow methods for determining elements in solutions based on sorption concentration and mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 6, pp. 564–581.
7. Otmakhov V.I. Optimizatsiya usloviy atomno-emissionnogo analiza tsirkonievoy i korundovoy nanokeramik modelirovaniem fiziko-khimicheskikh protsessov v istochnikakh vzbuzhdeniya spektrov [Optimization of conditions for atomic emission analysis of zirconia and alumina nanoceramics modeling physical and chemical processes in the sources of excitation spectra]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 9, pp. 931–935.
8. Zolotov Yu.A. Razdelenie i kontsentririrovanie v khimicheskoy analize [Separation and concentration in chemical analysis]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Chemical Journal*, 2005, vol. XLIX, Iss. 2, pp. 6–10.
9. Tataeva Yu.A. Kontsentririrovanie i opredelenie medi, svintsya i kadmiya s ispolzovaniem modifitsirovannykh azosoyedineniyami anionitov [Concentration and determination of copper, lead and cadmium using modified azocompounds anion]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 373–377.
10. Bordunov V.V., Volokitin G.G. *Sposob polucheniya voloknistogo materiala iz termoplastov i ustanovka dlya ego ochushchestvleniya* [A method of producing a fibrous thermoplastic material and installation for its realization]. Patent RF, no. 2117719, 1996.
11. Volokitin G.G., Zotov S.N., Pronin V.V., Arabadzhiev I.P. *Ustroystvo dlya polucheniya voloknistykh materialov iz rasplava termoplastov* [The apparatus for producing fibrous materials from thermoplastic melt]. Patent RF, no. 2174165, 2000.
12. Volokitin G.G., Otmakhov V.I., Kuzmenko N.I., Petrova E.V., Gapeev V.A. Sorbenty na osnove polimernykh volokon i ikh ispolzovanie na predpriyatiyakh khimicheskoy, radiokhimicheskoy i neftepererabatyvayushchey promyshlennosti [Sorbents based on polymer fibers and their use in the chemical, radiochemical and petroleum industries]. *Yaderny toplivny tsikl: energetika, tekhnologiya, ekologiya, bezopasnost – The nuclear fuel cycle: energy, technology, ecology, safety*, 2006, Iss. 2, pp. 78–82.
13. Petrova E.V., Izaak T.I., Filomenko D.A., Astashkina A.P., Otmakhov V.I., Volokitin G.G. O vozmozhnom mekhanizme izvlecheniya ionov metallov iz vodnykh rastvorov s pomoshchyu voloknistogo polipropilena [A possible mechanism of extracting metal ions from aqueous solutions using polypropylene fiber]. *Kolloidny zhurnal – Colloid journal*, 2007, vol. 69, Iss. 6, pp. 829–833.
14. Jinxian Huo, Huijuan Liu, Jiuhui Qu, Zijian Wang, Jiantuan Ge, Haining Liu. Preparation and characteristic of triolein-embedded composite sorbents for water purification. *Separation and Purification Technology*, 2005, vol. 44, no. 1, pp. 37–43.
15. Alieva R.A., Gamidov S.Z., Chyragov F.M., Azizov A.A. Predvaritelnoe kontsentririrovanie kadmiya i tsinka na khelatobrazuyushchem sorbente i ikh opredelenie plamennym atomno-absorbtsionnym metodom [Pre-concentration of cadmium and zinc on chelat-forming sorbent and their definition by the flame atomic absorption spectrometry]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 4, pp. 1251–1254.
16. Shvaykova M.D. *Sudebnaya khimiya* [Forensic chemistry]. Moscow, MEDGIZ Publ., 1965. 409 p.
17. *Spravoshik khimika* [Handbook of chemist]. Moscow, Khimiya, 1964. Vol. 3, 570 p.
18. Lyre Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya, 1989. 478 p.
19. Dukhin S.S., Rulev N.N., Dimitrov D.S. *Koagulyatsiya i dinamika tonkikh plenok* [Coagulation and dynamics of thin films]. Kiev, Naukova dumka, 1986. 232 c.
20. Babenkov E.D. *Ochistka vody koagulantami* [Water treatment with coagulants]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 355 p.
21. Guocheng Zhu, Huaili Zheng, Zhi Zhang, Tiroyaone Tshukudu, Peng Zhang. Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS). *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 178, pp. 50–59.
22. Veytser Yu.A., Ligits D.M. *Vysokomolekulyarnye flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnykh i stochnykh vod* [High-molecular flocculants at natural and waste water purification]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 201 p.
23. Sen Wang, Charles Liu, Qilin Li. Impact of polymer flocculants on coagulation-microfiltration of surface water. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 13, pp. 4538–4546.
24. Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment. *Water Research*, 2011, vol. 45, no. 12, pp. 3614–3626.
25. Kanibolotskiy V.A., Pashuta Yu.S., Stepanov V.P., Chuyko A.A. *Issledovanie adsorbtsionnykh yavleniy i adsorbentov* [The study of adsorption phenomena and adsorbents]. Tashkent, FAN Publ., 1980. 53 p.
26. Zilbershtein Kh.I. *Spektralny analiz chistykh veshchestv* [Spectral analysis of pure substances]. Saint Petersburg, Khimiya, 1994. 336 p.
27. Zakhariya N.F., Olenovich I.L., Dranitskaya R.M. Primenenie transportiruyushchikh agentov v emissionnom spektralnom analize [Application of transporting agents in the emission spectral analysis]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 1981, vol. 36, no. 6, pp. 1090–1098.

УДК 541.128; 542.943; 54.057

НАНОВОЛОКНИСТЫЕ ОКСИГИДРОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) – ПРЕКУРСОРЫ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Галанов Сергей Иванович,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры неорганической химии ТГУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Сидорова Ольга Ивановна,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры физической и коллоидной
химии ТГУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.

E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Грязнова Елена Николаевна,

инженер-исследователь лаборатории № 12 Института физики высоких
технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

E-mail: t_elena@mail2000.ru

Шиян Людмила Николаевна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiyana@rambler.ru

Одностадийное получение прекурсоров для каталитических систем состава MnO_x/Al_2O_3 для высокотемпературного сжигания является перспективным для технологий катализаторов.

Цель работы: установить влияние концентрации ионов марганца (II) на каталитические свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца (II) в реакции полного окисления метана.

Методы исследования: фотоколориметрия, хроматография, рентгенофазовый (рентгенографический) анализ.

Результаты: Синтезирован нановолокнистый оксигидроксид алюминия ($Al(OOH)$), модифицированный различными количествами ионов марганца (II), который является прекурсором катализаторов глубокого окисления метана. Показано, что каталитическая активность полученных марганецсодержащих систем зависит от количества марганца и условий термической активации. Установлено, что наиболее перспективным катализатором высокотемпературного сжигания метана является система с содержанием марганца в прекурсор 5,7 мас. %. Данный катализатор не изменяет своего фазового состава при эксплуатации, а 50 % конверсия метана достигается при 530 °С, в сравнении с системой с содержанием марганца в прекурсор 10,5 мас. %, в которой 50 % конверсия достигается при 680 °С.

Применение катализатора с содержанием марганца 5,7 мас. % позволит запускать и переводить в автотермический режим тепловые конвекторы при прогреве каталитического слоя до 500–530 °С.

Ключевые слова:

Нановолокна оксигидроксида алюминия, марганец, оксид алюминия, глубокое окисление, метан.

Оксиды марганца, нанесенные на диоксид кремния или промотированные щелочными металлами, являются высокотемпературными катализаторами димеризации метана в этилен, или окислительного дегидрирования алканов в олефины [1, 2]. Марганецсодержащие катализаторы обладают высокой селективностью по продуктам мягкого окисления при осуществлении окисления углеводородов в «периодическом» режиме, когда селективное окисление углеводородов происходит за счет кислорода кристаллической решетки катализатора при его отсутствии в газовой фазе [3–5]. В случае совместной подачи воздуха и углеводорода системы MnO_x/Al_2O_3 используются как катализаторы глубокого окисления углеводородов [6] и в большей части как катализаторы высокотемпературного сжигания [7]. В данном случае высокотемпературное сжигание подразумевает, что MnO_x/Al_2O_3 -системы

могут эксплуатироваться до 1000 °С без снижения каталитической активности в реакции полного окисления углеводородов. Такие системы находят свое применение как катализаторы для тепловых каталитических устройств, позволяющие высокоэффективно (с высоким КПД) сжигать углеводородное топливо и при этом значительно снизить эмиссию в атмосферу NO_x , CO, при этом они слабо чувствительны к таким каталитическим ядам, как сера или галогены [8–10].

Характерно, что наблюдаемый для некоторых катализаторов эффект термоактивации – увеличение каталитической активности при высокотемпературном отжиге при 700–950 °С, также присущ MnO_x/Al_2O_3 -системам [8, 11]. Для приготовления марганецсодержащих катализаторов сжигания углеводородов используются способы приготовления прекурсора катализатора методами пропитки

или смешения гидроксида алюминия с нитратом марганца или MnO_2 с последующей сушкой и прокаливанием [12]. Способ получения прекурсора катализатора в одну стадию, совмещающую получение нановолокнистого оксигидроксида алюминия и введение ионов марганца (II) в его структуру [13–15] и, соответственно, в катализатор, является перспективной технологией получения катализаторов [16].

Цель работы – установить влияние концентрации ионов марганца (II) на каталитические свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца (II) в реакции полного окисления метана.

Материалы и методы исследования

Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [13–15]. В качестве исходного материала использовали нанопорошок алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки [13]. Такие условия позволяют получить пассивированные порошки с содержанием металлического алюминия не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон $AlOОН$ проводили в водном растворе соли сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидроксида алюминия изложена в работах [13, 15] и заключается в совместном протекании процессов роста нановолокон $AlOОН$ и модифицирования. Для получения нановолокон $AlOОН$ с различным содержанием ионов марганца концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной, равной 375 мг/л, а содержание ионов марганца (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л.

Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли с помощью химического анализа. Для этого полученные образцы отмывали дистиллированной водой, растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты и проводили количественный химический анализ на содержание ионов марганца (II) в образцах в соответствии с ГОСТ 4974–72.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ : от 10 до 100°. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Каталитические свойства образцов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем образца. Реагенты: метан (99,9 об. %), воздух марка А (ТУ 6-21-5-82), азот (ГОСТ 9293–74), состав реак-

ционной смеси ($CH_4 - 0,53 \text{ об. \%}$, $O_2 - 12,70 \text{ об. \%}$, остальное N_2), время контакта 0,17 с, 300–800 °С. Предварительно для активации образцы прокаливали в атмосфере воздуха при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 850 °С с выдержкой при 850 °С в течение 1 часа или в токе реакционной смеси. Анализ исходных газов и продуктов реакции – хроматографический. Для анализа использовался газовый хроматограф Кристалл-5000.1» (Россия) с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Для разделения газовой смеси применялись следующие хроматографические колонки: 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для разделения и определения кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации диоксида углерода (газ-носитель He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT $Al_2O_3(KCl)$ для разделения и определения углеводородов C_1-C_5 . Температура термостата колонок составляла 80 °С. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Результаты и их обсуждение

По методике, приведенной в работах [13, 15], были приготовлены образцы оксигидроксида алюминия с различной концентрацией ионов марганца (II), которые являются прекурсорами катализаторов для реакции полного окисления метана. В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа прекурсоров марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов обработки.

Таблица. Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов обработки

№ образца	Содержание Mn в прекурсор, %	Режим обработки	Фазовый состав
1	3,2	Свежеприготовленный	$\gamma-AlOОН$, Al
2	5,7		$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al
3	10,5		$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al
4	3,2	Обработан в токе воздуха при $T=850 \text{ }^\circ\text{C}$	Al_2O_3 (ромбоздр), Al_2O_3 (корунд), $MnAl_2O_4$
5	5,7		$MnAl_2O_4$, $\sigma-Al_2O_3$
6	10,5		Al_2O_3 (корунд), Mn_2O_4 , Mn_2O_3
7	3,2	После эксплуатации при $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$	$MnAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$, $\sigma-Al_2O_3$
8	5,7		$MnAl_2O_4$, $\sigma-Al_2O_3$, Al
9	10,5		Al_2O_3 (корунд), Mn_2O_4
10	5,7*		Al, $\gamma-Al_2O_3$, $\Theta-Al_2O_3$

* – прокален при 850 °С в токе реакционной смеси.

Из таблицы видно, что в синтезированных прекурсорах, просушенных при 150 °С (образцы 1–3), присутствует фаза непрореагировавшего алюминия и фазы оксигидроксида алюминия с различным содержанием воды. Соединения марганца в данных образцах не обнаружены. Свежепригото-

вленные образцы 1–3 с различным содержанием ионов марганца (II) проявляют низкую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана (график 1 рисунка).

Согласно литературным данным [11], прокаливание образцов в течение одного часа в токе реакционной смеси при температуре 850 °С может увеличить активность катализатора. На примере образца 2, прокаленного в токе реакционной смеси, показано увеличение конверсии метана в сравнении со свежеприготовленными образцами (график 2 рисунка). Полученный эффект можно объяснить формированием фазы оксидов алюминия (образец 10), что связано с термическим разложением оксигидроксида алюминия. Образование оксидов марганца или его соединений, по результатам рентгенофазового анализа, не обнаружено. Можно предположить, что прогрев в токе реакционной смеси, состоящей из метана, не приводит к формированию фазы оксидов марганца, являющихся активным компонентом в катализаторах глубокого окисления метана.

Результаты выполненных экспериментов показали, что для повышения активности марганецсодержащих катализаторов необходима предварительная активация путем прогрева прекурсоров при 850 °С. Согласно литературным данным, приведенным в работе [8], для получения смешанных оксидных структур алюминия и марганца (MnO_x/Al_2O_3) термоактивацию проводят путем прогрева прекурсоров при 850 °С в атмосфере воздуха. Основываясь на результатах работы [8], была проведена активация прекурсоров на воздухе при температуре 850 °С.

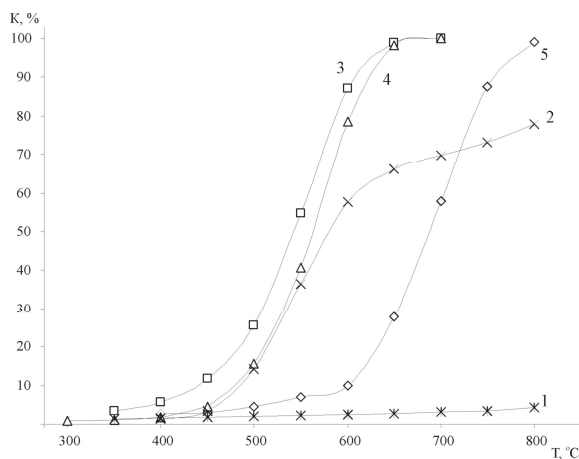


Рисунок. Зависимость конверсии метана от температуры реакции: 1 – образец 2 (без предварительной активации прекурсора); образцы с предварительной активацией: 2 – образец 10 (активация катализатора в реакционной смеси); 3 – образец 5 (в токе воздуха); 4 – образец 4 (в токе воздуха); 5 – образец 6 (в токе воздуха)

Результаты рентгенофазового анализа образцов 4–6, прокаленных на воздухе, показали, что в зависимости от концентрации ионов марганца (II) в прекурсор и начального фазового состава формируются различные структуры оксидов алюминия.

Для образца 4 с содержанием марганца 3,2 мас. % формируется смесь оксидов – ромбоэдрического Al_2O_3 и Al_2O_3 (корунд). Для образца 5 с содержанием марганца 5,7 мас. % формируется нестехиометрическая по кислороду $\sigma-Al_2O_3$ [17]. Для образца 6 с содержанием марганца 10,5 мас. % формируется $\alpha-Al_2O_3$. Методом РФА показано, что в присутствии соединений марганца образование $\alpha-Al_2O_3$ происходит при температуре 850 °С, что на 200–250 °С ниже обычных температур его образования. Следует отметить, что для образцов 4 и 5 после прокаливания на воздухе обнаружена структура шпинели $MnAl_2O_4$, а для системы содержащей 10,5 мас. % ионов марганца (II) только оксиды марганца.

Результаты каталитической активности образцов 4–6, прокаленных на воздухе, показали, что 100 % конверсия метана для образцов 4 и 5 достигается уже при температуре 650 °С (графики 3, 4 рисунка), что объясняется участием в процессе конверсии активной шпинели $MnAl_2O_4$ [8]. Для образца 6, содержащего оксиды марганца, 100 % конверсия наступает при температуре 800 °С (график 5 рисунка).

Одним из требований к катализаторам является стабильность фазового состава в процессе эксплуатации. Оценка стабильности фазового состава катализаторов, отработанных в реакционной среде, была проведена с помощью рентгенофазового анализа. Для образцов с содержанием ионов марганца (II) в прекурсор 5,7 и 10,5 мас. % сохраняется фазовый состав (образцы 8 и 9 таблицы). Для образца 7, содержащего 3,2 мас. % ионов марганца (II), наблюдается изменение фазового состава носителя с образованием смеси оксидов алюминия, состоящей из $\sigma-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$, тем не менее, фазовый состав активной части катализатора остается неизменным.

Выводы

1. Показано, что нановолокнистый оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца (II), является прекурсором катализатора в реакции глубокого окисления метана, активность которого определяется концентрацией ионов марганца (II) в прекурсор.
2. Установлено, что для повышения активности катализатора необходима предварительная термоактивация модифицированного оксигидроксида алюминия при температуре 850 °С в атмосфере воздуха во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов марганца (II). Предварительная термоактивация приводит к формированию шпинели и снижению температуры полной конверсии метана до 650 °С.
3. Установлено, что модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 5,7 мас. % является наиболее перспективным прекурсором для создания высокотемпературного катализатора для реакции гл-

бокого окисления метана по следующим причинам:

- полная конверсия метана происходит при 650 °С в сравнении с промышленным катализатором марки ИКТ-12-40, при использовании которого полная конверсия углеводородов наступает при 1000 °С;

- стабильность фазового состава при эксплуатации;
- возможность запуска и перевода в автотермический режим тепловых конвекторов при температурах прогрева каталитического слоя до 500–530 °С.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 360 с.
2. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах / С.И. Галанов, А.И. Галанов, М.Ю. Смирнов, О.И. Сидорова, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 126–130.
3. Разработка способа получения этилена и пропилена каталитическим окислительным дегидрированием и крекингом C_3 – C_4 алканов / С.И. Галанов, С.С. Новиков, П.Ю. Истомин, О.И. Сидорова // Газохимия. – 2010. – № 13 (3). – С. 66–69.
4. Марганецсодержащие катализаторы переработки попутных нефтяных газов в олефины / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 124–128.
5. Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn/SiO₂ // Journal of Catalysis. – 1987. – V. 103. – № 2. – P. 311–318.
6. Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. Термостабильный многокомпонентный марганцевый катализатор глубокого окисления метана, модифицированный оксидами редко- и щелочноземельных элементов // Катализ в промышленности. – 2009. – № 6. – С. 60–67.
7. Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyruulnikov P.G. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al₂O₃ catalyst for deep oxidation of hydrocarbons // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 75. – № 1. – P. 141–146.
8. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al₂O₃ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.
9. Катализаторы сжигания природного газа / С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 109–112.
10. Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гушин // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 77–80.
11. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons / S.I. Galanov, I.N. Mutas, L.N. Kurina, V.N. Popov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – V. 75. – № 10. – P. 1643–1645.
12. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты): пат. Рос. Федерация № 2185238; заявл. 19.02.01; опубл. 20.07.02, Бюл. № 15. – 21 с.
13. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А. Структура и свойства нановолокон AlOОН, модифицированных ионами марганца // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 46–49.
14. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца (II) / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Г.Л. Лобанова, Н.А. Яворовский. // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 211–215.
15. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.
16. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 711–727.
17. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 916–920.

Поступила 24.02.2014 г.

UDC 541.128; 542.943; 54.057

NANOFIBROUS ALUMINUM OXYHYDROXIDE MODIFIED WITH MANGANESE IONS (II) – PRECURSORS OF MANGANESE-CONTAINING CATALYSTS OF METHANE DEEP OXIDATION

Sergey I. Galanov,

Cand. Sc., Tomsk State University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Olga I. Sidorova,

Cand. Sc., Tomsk State University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Elena N. Gryaznova,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: t_elena@mail2000.ru

Lyudmila N. Shiyan,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: lshiyan@rambler.ru

The one-step preparation of precursors for MnO_x/Al_2O_3 catalytic systems for high-temperature incineration is a promising technology for the catalysts.

The aim of the research is to establish the effect of manganese ions (II) concentration on catalytic properties of nanofibrous aluminum oxyhydroxide, modified with manganese ion (II) at methane complete oxidation.

Methods: photocolimeter, chromatography, X-ray analysis.

Results: The authors have synthesized nanofibrous aluminum oxyhydroxide (AIOOH), modified with different amounts of manganese ions (II), which is the precursor for methane deep oxidation catalysts. It was shown that the catalytic activity of the manganese-based system obtained depends on manganese amount and thermal activation conditions. It was ascertained that the most promising catalyst for methane high-temperature combustion is a system with manganese content in the precursor 5,7 wt. %. This catalyst does not change its phase composition during the operation; 50 % methane conversion is achieved at 530 °C, as compared with the system with manganese content in the precursor of 10,5 wt. %, where 50 % conversion is achieved at 680 °C. Use of the catalyst with manganese content of 5,7 wt. % allows you to run and to turn heat convectors autothermally when heating catalyst bed to 500...530 °C.

Key words:

Nanofibres of aluminum oxyhydroxide, manganese, alumina, deep oxidation, methane.

REFERENCES

- Arutyunov V.S., Krylov O.V. *Okislitelnye prevrachsheniya metana* [Oxidative conversion of methane]. Moscow, Nauka, 1998. 360 p.
- Galanov S.I., Galanov A.I., Smirnov M.Yu., Sidorova O.I., Kurina L.N. Okislitel'naya dimerizatsiya metana v etilen na oksidnykh marganetsosoderzhashchikh sistemakh [Oxidative dimerization of methane into ethylene on oxide manganese-containing systems]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, vol. 308, no. 1, pp. 126–130.
- Galanov S.I., Novikov S.S., Istomin P.Yu., Sidorova O.I. Razrabotka sposoba polucheniya etilena i propilena kataliticheskim oksidativnym degidrirovaniyem i krekningom C_3-C_4 alkanov [Developing the method for producing ethylene and propylene by catalytic oxidative dehydrogenation and cracking of C_3-C_4 alkanes]. *Gazokhimiya*, 2010, no. 13 (3), pp. 66–69.
- Galanov S.I., Sidorova O.I., Litvak E.A., Kosyeva K.A. Marganetsosoderzhashchie katalizatory pererabotki poputnykh neftyanykh gazov v olefiny [Manganese catalysts for processing associated gas to olefins]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 124–128.
- Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn/SiO_2 . *Journal of Catalysis*, 1987, vol. 103, no. 2, pp. 311–318.
- Dosumov K., Popov N.M., Zheksenbaeva Z.T. Termostabilny mnogokomponentny margantsevy katalizator glubokogo oksileniya metana, modifitsirovanny oksidami redko- i shchelochnozemelnykh elementov [Thermally stable multicomponent manganese catalyst of methane deep oxidation modified with oxides of rare- and alkaline-earth elements]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2009, no. 6, pp. 60–67.
- Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyurulnikov P.G. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al_2O_3 catalyst for deep oxidation of hydrocarbons. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, vol. 75, no. 1, pp. 141–146.
- Tsyurulnikov P.G. Effekt termoaktivatsii v kataliticheskikh sistemakh MnO_x/Al_2O_3 dlya protsessov glubokogo oksileniya uglevodorodov [Effect of thermal activation in catalytic systems MnO_x/Al_2O_3 for hydrocarbon deep oxidation]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 51, no. 4, pp. 133–139.
- Galanov S.I., Vodyankin A.Yu., Popov V.N., Mutas I.N., Kurina L.N. Katalizatory szhiganiya prirodnogo gaza [Catalysts of burning natural gas]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, vol. 308, no. 4, pp. 109–112.
- Galanov S.I., Sidorova O.I., Maksimov Yu.M., Kirdyashkin A.I., Gushchin A.N. Katalizatory perovskitnoy struktury na metallokeramicheskom nositele [Catalysts of perovskite structure on a sintered carrier]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 5, pp. 77–80.
- Galanov S.I., Mutas I.N., Kurina L.N., Popov V.N. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 10, pp. 1643–1645.

12. Tsigoza L.T., Yashnik S.F., Ismagilov Z.R., Shkabina R.A., Koryabkina R.A., Kuznetsov V.V. *Katalizator vysokotemperaturnogo szhiganiya uglevodorodnogo topliva (varianty)* [Catalytic high-temperature combustion of hydrocarbon fuels (options)]. Patent RF, no. 2185238, 2001.
13. Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Yavorovskiy N.A. Struktura i svoystva nanovolokon AlOOH, modifitsirovannykh ionami margantsa [Structure and properties of nanofibers AlOOH, modified manganese ions]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 46–49.
14. Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Lobanova G.L., Yavorovskiy N.A. Vzaimodeystviye nanoporoshka alyuminiya s vodnym rastvorom soli margantsa (II) [Interaction of aluminum nanopowder with an aqueous solution of a manganese salt (II)]. *Izvestiy vusov. Fizika – Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7/2, pp. 211–215.
15. Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V. Vliyaniye protsessa modifitsirovaniya na svoystva nanovolokon oksidirovaniya alyuminiya [Modification influence on AlOOH nanofiber properties]. *Zhurnal prikladnoy khimii – Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 3, pp. 389–395.
16. Pakhomov N.A., Buyanov R.A. Sovremennyye tendentsii v oblasti razvitiya traditsionnykh i sozdaniya novykh metodov prigotovleniya katalizatorov [Current trends in improvement and development of catalyst preparation methods]. *Kinetika i kataliz – Kinetics and Catalysis*, 2005, vol. 46, no. 5, pp. 711–727.
17. Kortov V.S., Ermakov A.E., Zatselin A.F., Uymin M.A., Nikiforov S.V., Mysik A.A., Gaviko V.S. Osobennosti lyuminestsentnykh svoystv nanostrukturnogo oksida alyuminiya [Features of luminescent properties of nanostructured alumina]. *Fizika tverdogo tela*, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 916–920.

УДК 661.571.1+66.091.3

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИТАНОХРОМОВОГО ФЕРРОСПЛАВА С АЗОТОМ

Крюкова Ольга Геннадьевна,

канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории новых металлургических процессов Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/4. E-mail: olchik4@yandex.ru

Чухломина Людмила Николаевна,

д-р техн. наук, вед. науч. сотр. Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/4. E-mail: liudnik@yandex.ru

Представлены результаты исследования механизма взаимодействия комплексного титанохромового ферросплава с азотом в изотермических и неизотермических условиях. Актуальность исследований имеет как научный, так и практический интерес, поскольку азотирование комплексного сплава, содержащего несколько нитридообразующих элементов, не исследовано. Изучение механизма нитридообразования в изотермических условиях осуществляли печным способом в трубчатой печи в атмосфере газообразного азота в диапазоне температур 700...1200 °С в течение 15, 30, 60, 120, 240 минут. Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в диапазоне температур 20...1500 °С в среде азота. Установлено, что процесс нитридообразования осуществляется за счет реакционной диффузии азота в хром- и титансодержащие фазы по твердофазному механизму с образованием нитридов хрома (CrN) и титана (TiN) с последующей их взаимной растворимостью и образованием твердого раствора Cr_{0,5}Ti_{0,5}N.

Ключевые слова:

Титанохромовый ферросплав, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азотирование, изотермический синтез, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Введение

Азот как легирующий элемент находит широкое применение при производстве коррозионно-стойких сталей благодаря упрочняющему воздействию без существенного изменения пластичности и коррозионной стойкости стали, а также как аустенитообразующий элемент – заменитель дорогостоящего никеля. Для легирования сталей азотом используются азотсодержащие ферросплавы в качестве легирующих добавок [1, 2].

Сотрудниками Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН разработана технология получения

азотированных ферросплавов (феррониобий, феррохром, ферросилиций и др.) с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3–8]. СВС- метод позволяет существенно снизить энергозатраты, продолжительность технологического процесса, получить продукт с максимальным содержанием азота, а также исключить попадание вредных выбросов в окружающую среду. На сегодняшний день СВС-технология получения азотированных ферросплавов освоена на ООО «НТПФ "Эталон"» (г. Магнитогорск), ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической технологии» (г. Ижевск), ООО

«Азотированные материалы-10» (г. Челябинск), на ОАО «Чусовской металлургический завод» (г. Чусовой, Пермский край).

В настоящее время одним из приоритетных направлений металлургической промышленности является получение высококонцентрированных азотсодержащих лигатур, содержащих одновременно несколько легирующих элементов. Данные материалы можно создавать на базе комплексных ферросплавов (сплавы, содержащие несколько нитридообразующих элементов), которые азотируют методом СВС.

На предприятии ОАО «Уралредмет» (г. Екатеринбург) выпускается комплексный титанохромовый ферросплав (ФТХ) по экологически чистой «бездымной миниметаллургической технологии». ФТХ востребован предприятиями черной металлургии, поскольку обладает одновременно модифицирующим и раскисляющим эффектом. Сплав выпускается нескольких марок (ФТХ 5...ФТХ 35) со следующим содержанием элементов, мас. %: Cr – 5...35; Ti – 15...30; Al – 5...10; Si – 5...8; остальное железо и микропримеси (менее 0,13).

В работе [9] нами было изучено влияние основных параметров СВС-процесса (дисперсность сплава, давление азота, диаметр образца) на закономерности синтеза и фазовый состав продуктов азотирования ФТХ. Исследования показали, что основным параметром, влияющим на процесс горения, является дисперсность и фазовый состав исходного ферросплава. Увеличение давления азота с 0,6 до 5 МПа и диаметра образца с 30 до 50 мм приводит к увеличению содержания азота в продуктах горения. На основании полученных результатов был осуществлен синтез азотированного ФТХ в реакторе опытно-промышленного типа и наработана опытная партия этого легирующего материала. Разработанная технология [10] позволяет получать крупногабаритные спеки азотированного ФТХ, являющегося эффективным легирующим материалом при выплавке сталей и чугунов.

Несмотря на то, что азотированный ФТХ можно получать в промышленных масштабах, невыясненным остается вопрос о механизме нитридообразования сплава, имеющего в своем составе четыре нитридообразующих элемента (Ti, Cr, Al, Si). Настоящая работа посвящена исследованию механизма взаимодействия ФТХ с азотом с использованием методов изотермического синтеза и дифференциальной сканирующей калориметрии. Знание механизма данного процесса имеет как практический, так и научный интерес, поскольку азотирование сплавов, содержащих несколько нитридообразующих элементов, не исследовано.

При азотировании ФТХ процесс нитридообразования может осуществляться за счет взаимодействия с азотом Cr, Ti, Al и Si. (Нитриды железа (Fe_4N , Fe_3N , Fe_2N) в исследуемых условиях не образуются. Для синтеза нитридов железа используется аммиак или аммиачно-водородная смесь [11]). Для понимания сложного процесса азотирования

сплава рассмотрим известные литературные данные по азотированию элементарных порошков Ti, Cr, Si и Al.

В системе Ti-N обнаружены четыре фазы: β , α , ε , δ [12]. Перетектоидная фаза β -TiN содержит около 1,4 % азота и образуется при реакции между α -твердым раствором азота в титане и расплавом при 2020 ± 25 °C. Растворимость азота в α -Ti при температуре перетектоидной реакции лежит в пределах 6,5...7,4 %. ε -фаза, которой приписывают условную формулу Ti_2N , гомогенна в пределах 6,8...8,9 % азота. Область гомогенности нитрида титана TiN [13] составляет 10...23 % азота. Нижний предел области гомогенности соответствует формуле $TiN_{0,6}$ (14,8 % азота). Верхняя граница области гомогенности нитрида титана соответствует формуле $TiN_{1,0}$.

В системе Cr-N образуются два нитрида: Cr_2N с областью гомогенности 9,3...11,9 % азота и CrN с очень узкой областью гомогенности и максимальным содержанием азота 21,7 %. При азотировании порошка хрома максимальное поглощение азота хромом происходит в интервале температур 800...1000 °C с образованием CrN, а при температуре более 1000 °C термически неустойчивая фаза CrN превращается в Cr_2N [11].

В системе Si-N образуется одно химическое соединение Si_3N_4 в двух полиморфных модификациях α и β с содержанием азота 39,9 %.

В системе Al-N образуется нитрид алюминия AlN с содержанием азота 34,9 %. Температура интенсивного взаимодействия Al с азотом очень сильно зависит от дисперсности исходного алюминия. При азотировании пудры (ПАК-4) образование нитрида AlN начинается уже при 400 °C, а особенно интенсивно происходит при 720...730 °C. Азотирование порошка ПА-4 начинается при 600 °C, до 800 °C количество AlN не превышает 1,0 % [14].

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовался сплав марки ФТХ 25 с размером частиц менее 80 мкм. Содержание основных элементов, %: Cr – 23,4; Ti – 20,2; Fe – 42,2; Al – 6,2; Si – 6,4. Согласно результатам рентгенофазового анализа полидисперсный титанохромовый ферросплав состоит из следующих фаз: Cr(Fe,Cr), Fe_2Ti , Cr_2Ti .

Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа сплава свидетельствуют о том, что титан в сплаве находится в виде интерметаллических соединений (Fe_2Ti , Cr_2Ti), а хром – в виде твердого раствора в железе, а также в виде самостоятельной фазы (рис. 1, точки 1–12). Алюминий (точки 13 и 14) и кремний (точка 15) находятся в исходном ферросплаве в виде отдельных частиц.

Для изучения механизма нитридообразования проводили детальные исследования взаимодействия титанохромового ферросплава с азотом в изотермических (печное азотирование) и неизотермических условиях. Азотирование печным способом осуществляли в трубчатой печи в атмосфере

газообразного азота (ГОСТ 9293–74), с содержанием азота 99,996 об. %, в диапазоне температур 700...1200 °С в течение 15, 30, 60, 120, 240 минут. Порошок засыпали в корундовые лодочки, помещали в предварительно нагретую до заданной температуры печь и выдерживали заданное время. Общее содержание азота в продуктах синтеза предварительно определяли путем взвешивания образцов до и после азотирования с точностью до ±0,005 г. Более точное содержание азота определяли с помощью химического анализа – метод Кьельдаля. Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в диапазоне температур 20...1500 °С в среде азота (марка ОСЧ). В качестве эталона применяли оксид алюминия. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра ДРОН-2 (Со-излучение). При индентировании рентгенограмм использовали рентгеновскую базу данных JCPDS. Особенности микроструктуры, распределение элементов по образцу изучали с помощью локального рентгеноспектрального анализа (МРСА) (рентгеновский микроанализатор «САМЕВАХ MICROBEAM»).

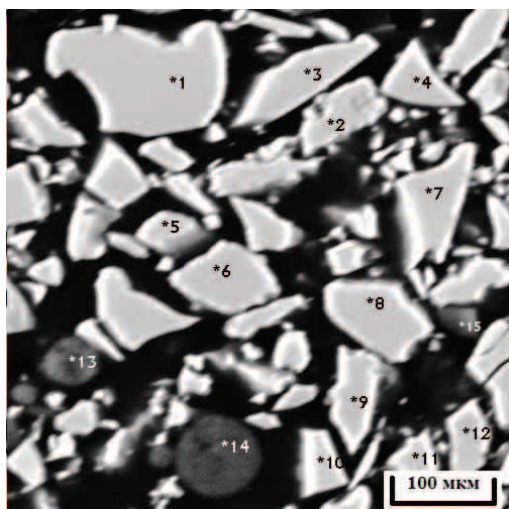


Рис. 1. Микрофотография исходного титанохромового ферросплава (увеличение в 500 раз)

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что при азотировании ФТХ в изотермических условиях (рис. 2) в интервале температур 700...900 °С с увеличением времени азотирования увеличивается содержание азота в продуктах (кривые 1–3). При температурах 1000...1200 °С основное насыщение азотом сплава происходит в первые 15...60 минут, а при более длительной выдержке содержание азота растет незначительно (кривые 4–6).

Согласно результатам рентгенофазового анализа в интервале температур 700...800 °С наблюдается образование нитридов титана (TiN) и хрома (CrN), причем с увеличением времени азотирования интенсив-

ности рефлексов обоих нитридов увеличиваются. Образование CrN происходит за счет реакционной диффузии азота в хром (1) и за счет взаимодействия твердого раствора хрома в железе (2), а TiN за счет взаимодействия с азотом титана, находящегося в сплаве в виде соединений Fe₂Ti (3) и Cr₂Ti (4).

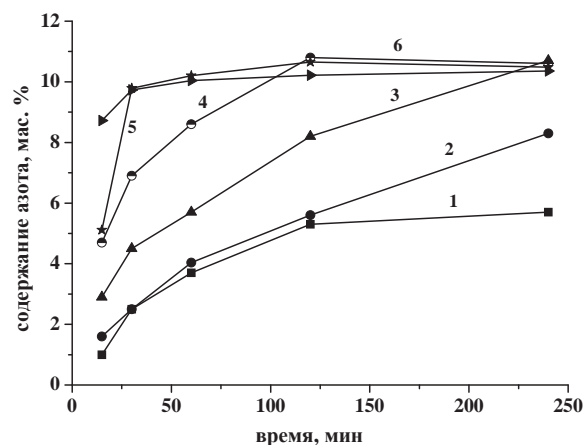
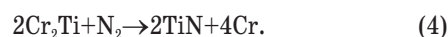
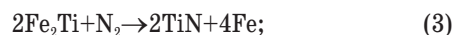


Рис. 2. Зависимость содержания азота в продуктах азотирования от времени нагрева ФТХ при различных температурах, °С: 1) 700; 2) 800; 3) 900; 4) 1000; 5) 1100; 6) 1200

Наряду с нитридами хрома и титана в продуктах азотирования остаются непрореагировавшие компоненты исходного сплава (Fe₂Ti, Cr₂Ti, (Fe,Cr), Cr). Рефлексы данных фаз по мере увеличения времени и температуры азотирования уменьшаются. При температурах азотирования 900...1000 °С происходят аналогичные процессы образования нитридов титана и хрома.

Интенсивное взаимодействие алюминия с азотом с образованием AlN осуществляется при температуре 1000 °С, начиная с выдержки 15 минут. Увеличение как времени азотирования при температуре 1000 °С, так и температуры азотирования до 1200 °С способствует дальнейшему процессу нитридообразования AlN (рис. 3).

Образование Si₃N₄ в процессе азотирования сплава начинается при температуре 1100 °С при выдержке 15 минут. При дальнейшем увеличении времени и температуры интенсивность рефлексов Si₃N₄ растет незначительно (рис. 3).

Детальное исследование фазового состава продуктов азотирования изотермического синтеза показало, что начиная с температуры 1100 °С независимо от времени азотирования на рентгенограммах регистрируется смещение дифракционных максимумов, увеличение ширины и интенсивности рефлексов фазы TiN (рис. 3, б). Это может свидетельствовать об образовании твердого раствора нитрида хрома в нитриде титана, поскольку они обладают полной взаимной

растворимостью [15]. Действительно, экспериментально полученный ряд межплоскостных расстояний при сравнении с табличными значениями для нитрида титана и твердого раствора нитрида хрома в нитриде титана указывает на образование в процессе азотирования ФТХ твердого раствора замещения состава $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$ (табл. 1).

зависимости наблюдается прирост массы, обусловленный, вероятно, образованием TiN и CrN , как следует из результатов азотирования ФТХ в изотермических условиях.

Таблица. Экспериментальные межплоскостные расстояния и табличные данные картотеки JCPDS для TiN и твердого раствора замещения $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$

TiN , d (Å°) [JCPDS]	$Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$, d (Å°) [JCPDS]	Продукт азотирования ФТХ, d (Å°)
2,449	2,430	2,430
2,121	2,104	2,105
1,500	1,488	1,490
1,279	1,268	1,270
1,224	1,214	1,218

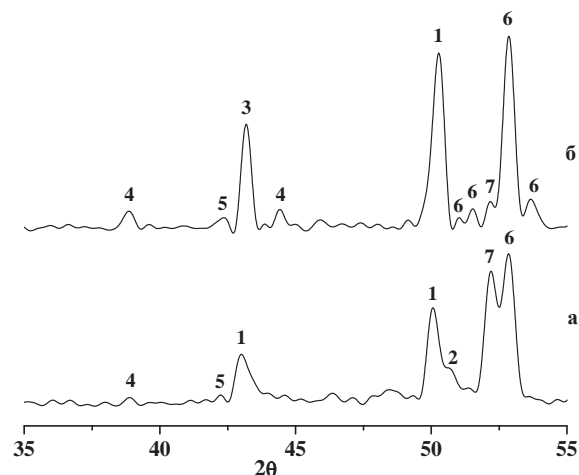


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм продуктов азотирования ФТХ: а) температура азотирования 1000 °С, время нагрева 60 мин.; б) 1200 °С, 240 мин.; 1) TiN ; 2) CrN ; 3) $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$; 4) AlN ; 5) Si_3N_4 ; 6) (Fe, Cr) ; 7) Cr

В интервале температур 930...1050 °С на ДСК-зависимости наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре 1030 °С, обусловленный разложением моонитрида хрома по газоперитектоидной реакции [16]:



После эндотермического эффекта наблюдается незначительный подъем на ДСК-зависимости, которому соответствует прирост массы на кривой ТГ. При дальнейшем азотировании на ДСК регистрируется два эндотермических максимума при 1300 и 1430 °С. В соответствии с диаграммой состояния Fe-Ti [17] эндотермический эффект при 1300 °С соответствует эвтектическому взаимодействию соединения Fe_2Ti с α -твердым раствором (α -Fe), при температуре 1430 °С осуществляется плавление Fe_2Ti , а также плавление кремния. Это способствует активации экзотермического процесса нитридообразования, что отражает резкое изменение хода ДСК-зависимости.

Стадии взаимодействия ферросплава с азотом, установленные в условиях изотермического (700...1200 °С) и неизотермического (20...1500 °С)

Поскольку СВ-синтез характеризуется высокой скоростью превращений, изучение конкретных химических взаимодействий в процессе горения затруднительно. Поэтому исследование процесса азотирования проводили в неизотермическом режиме с использованием комплексного термического анализа. На рис. 4 представлены зависимости термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) порошка сплава в атмосфере азота. При температуре выше 600 °С на термогравиметрической

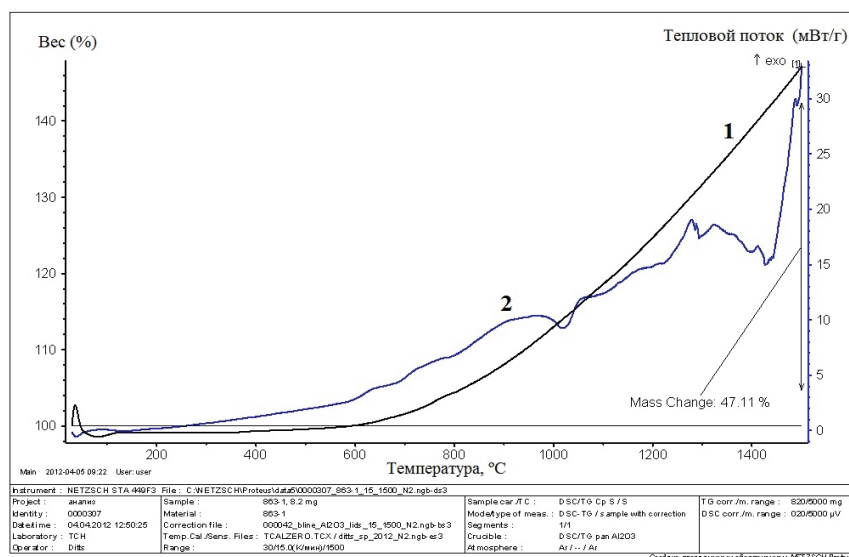


Рис. 4. Зависимости ТГ (1), ДСК (2) комплексного термического анализа порошка ФТХ в азоте

синтеза, вероятно, будут реализовываться и в условиях СВС. При распространении реакционной волны горения в зависимости от температуры синтеза вероятны следующие превращения:

- в интервале температур 600...1000 °С образование TiN и CrN по твердофазному механизму за счет реакционной диффузии азота в титан- и хромсодержащие фазы;
- при температуре 1050 °С разложение мононитрида хрома по газоперитектоидной реакции;
- при температуре 1100 °С и более взаимная растворимость нитридов титана и хрома с образованием твердого раствора замещения $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$; образование нитридов алюминия и кремния.

Согласно результатам РФА [9] в продуктах азотирования сплава методом СВС основной фазой яв-

ляется твердый раствор замещения $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$ (~40 %), нитриды алюминия и кремния образуются в незначительных количествах (~ по 5 %), а также остается исходный непрореагировавший (Fe,Cr) (~50 %). Наличие исходного компонента сплава (Fe, Cr) свидетельствует о незавершенности процесса нитридообразования.

Заключение

Установлено, что взаимодействие комплексного ФТХ с азотом осуществляется посредством реакционной диффузии азота в титан- и хромсодержащие фазы с образованием соответствующих нитридов титана и хрома, их последующей взаимной растворимостью с образованием твердого раствора замещения $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 789 с.
2. Способ получения азотированных ферросплавов: пат. Рос. Федерация. № 2184170; заявл. 04.09.2000; опубл. 27.06.2002, Бюл. № 4. – 5 с.
3. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М. Закономерности синтеза нитрида хрома при горении феррохрома в азоте // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 5. – С. 705–710.
4. Chukhlomina L.N., Ziatdinov M. Kh. Investigation and Properties of Niobium Nitrides Obtained from SHS Nitrided Ferroniobium // The International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2002. – V. 11. – № 1. – P. 55–63.
5. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.Д. Китлер, О.Г. Витушкина // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 3. – С. 71–77.
6. Фазовый состав и морфология продуктов горения ферросилиция в азоте / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, О.Г. Витушкина, Н.Н. Голобоков, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2007. – № 2. – С. 28–30.
7. Чухломина Л.Н. Закономерности синтеза нитрида кремния горением сплава железо-кремний в азоте // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 11. – С. 1768–1772.
8. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М. Влияние содержания кремния в исходном сплаве на синтез нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 22–24.
9. Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Хабас Т.А. Азотирование титанохромового ферросплава методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Известия Высших учебных заведений. Физика. – 2013. – № 7/2. – С. 22–25.
10. Способ получения азотсодержащего сплава для легирования стали и чугуна и азотсодержащий сплав для легирования стали и чугуна: пат. Рос. Федерация. № 2479659; заявл. 12.08.2011; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 11. – 6 с.
11. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 378 с.
12. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
13. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г. и др. Соединения переменного состава и их твердые растворы. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. – 292 с.
14. Репкин Ю.Д., Самсонов Г.В. Получение нитрида алюминия азотированием алюминиевого порошка и пудры // Порошковая металлургия. – 1963. – № 5. – С. 68–76.
15. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов / пер. с нем. под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т. 2 / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
17. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / под ред. О.А. Банных. – М.: Металлургия, 1986. – 439 с.

Поступила 08.10.2013 г.

UDC 661.571.1+66.091.3

INTERACTION OF A TITANIUM-CHROMIUM FERROALLOY WITH NITROGEN

Olga G. Kryukova,

Cand. Sc., Tomsk Scientific Center of SB RAS, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskyy avenue, 10/4. E-mail: olchik4@yandex.ru

Liudmila N. Chukhlomina,

Dr. Sc., Tomsk Scientific Center of SB RAS, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskyy avenue, 10/4. E-mail: liudnik@yandex.ru

The paper introduces the results of studying mechanism of interaction between a complex titanium-chromium ferroalloy and nitrogen under isothermal and non-isothermal conditions. The relevance of the research has both scientific and practical interest, as nitriding of a complex alloy containing several nitride-forming elements has not been investigated. The mechanism of nitride formation was studied under isothermal conditions in a resistance tube furnace under gaseous nitrogen in the temperature range of 700... 1200 °C for 15, 30, 60, 120 and 240 minutes. Nitriding under isothermal conditions was studied by differential scanning calorimetry using a synchronous thermal analyzer Netzsch STA 449 F3 Jupiter in the temperature range of 20...1500 °C under nitrogen. The process of nitride formation is found to be initiated due to reaction diffusion of nitrogen into chromium- and titanium-containing phases by solid phase mechanism to form nitrides of chromium (CrN) and titanium (TiN) with subsequent mutual dissolution and formation of a solid solution $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$.

Key words:

Titanium-chromium ferroalloy, self-propagating high-temperature synthesis, nitriding, isothermal synthesis, differential scanning calorimetry.

REFERENCES

1. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov* [Theory and technology of producing ferro alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 789 p.
2. Karev V.A., Kerdan V.I. *Sposob polucheniya azotirovannykh ferrosplavov* [The method of obtaining ferro alloys]. Patent RF, no. 2184170, 2002.
3. Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M. Zakonomernosti sinteza nitrida khroma pri gorenii ferrokroma v azote [Laws of nitride chromium synthesis at ferrochromium combustion in nitrogen]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2009, vol. 82, Iss. 5, pp. 705–710.
4. Chukhlomina L.N., Ziatdinov M. Kh. Investigation and Properties of Niobium Nitrides Obtained from SHS Nitrided Ferroniobium. *The International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2002, vol. 11, no. 1, pp. 55–63.
5. Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Kitler V.D., Vitushkina O.G. O mekhanizme i zakonomernostyakh azotirovaniya ferrosilitsiya v rezhime goreniiya [Mechanism and laws of ferrosilicon nitration under combustion conditions]. *Fizika goreniiya i vzryva*, 2006, vol. 42, no. 3, pp. 71–77.
6. Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Vitushkina O.G., Golobokov N.N., Vereshchagin V.I. Fazovy sostav i morfologiya produktov goreniiya ferrosilitsiya v azote [Phase composition and morphology of ferrosilicon combustion products in nitrogen]. *Steklo i keramika*, 2007, no. 2, pp. 28–30.
7. Chukhlomina L.N. Zakonomernosti sinteza nitrida kremniya goreniiem splava zhelezo-kremniy v azote [Laws of synthesis of silicon nitride by combustion of iron-silicon alloy in nitrogen]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2007, vol. 80, no. 11, pp. 1768–1772.
8. Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M. Vliyaniye sodержaniya kremniya v iskhodnom splave na sintez nitrida kremniya pri gorenii ferrosilitsiya v azote [Silicon content influence in initial alloy on silicon nitride synthesis when combusting ferrosilicon in nitrogen]. *Steklo i keramika*, 2008, no. 4, pp. 22–24.
9. Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Khabas T.A. Azotirovanie titanokhromovogo ferrosplava metodom samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Nitration of titanium-chromium ferro alloy by self-propagating high-temperature synthesis]. *Izvestiya Vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 2013, no. 7/2, pp. 22–25.
10. Chukhlomina L.N., Kolba A.V., Vitushkina O.G., Bolgaru K.A., Maksimov Yu.M., Zelyansky A.V., Rylov A.N., Trubachev M.V., Selivanov S.N., Zagorodnyy A.A. Sposob polucheniya azotso-dержashchego splava dlya legirovaniya stali i chuguna i azotso-dержashchiy splav dlya legirovaniya stali i chuguna [Method for obtaining nitrogen-containing alloy for alloying of steel and cast iron, and nitrogen-containing alloy for steel and cast iron alloying]. Patent RF no. 2479659, 2013.
11. Samsonov G.V. *Nitridy* [Nitrides]. Kiev, Naukova dumka, 1969. 378 p.
12. Tot L. Karbidy i nitridy perekhodnykh metallov [Carbides and nitrides of transition metals]. Moscow, Mir Publ., 1974. 294 p.
13. Shveykin G.P., Alyamovsky S.I., Zaynulin Yu.G. *Soedineniya perennogo sostava i ikh tverdye rastvory* [Compounds of variable composition and their solid solutions]. Sverdlovsk, UNC AN SSSR Publ., 1984. 292 p.
14. Repkin Yu.D., Samsonov G.V. Poluchenie nitrida alyuminiya azotirovaniem alyuminiyevogo poroshka i pudry [Preparation of aluminum nitride by aluminum powder nitration]. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1963, no. 5, pp. 68–76.
15. Khollek Kh. *Dvoynye i troynye karbidnye i nitridnye sistemy perekhodnykh metallov* [Double and triple carbide and nitride systems of transition metals]. Translated from German by Yu.V. Levinsky. Moscow, Metallurgiya publ., 1988. 319 p.
16. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: Spravochnik [Structural diagrams of double metal systems. Manual]. Ed. by N.P. Lyakishev. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997. Vol. 2, 1024 p.
17. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza* [Structural diagrams of double and multi-component iron-based systems]. Ed. by O.A. Bannykh. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 439 p.

УДК 547.562.4:543.544.943.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИБОРОЛА И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИИ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шелехова Вера Александровна,

аспирант кафедры фармацевтической химии ГБОУ ВПО «Сибирский государственный медицинский университет» Минздрава РФ, Россия, 634050, Томск, ул. Московский тракт, д. 2. E-mail: v_shelekhova@mail.ru

Краснов Ефим Авраамович,

д-р фармацевт. наук, проф. кафедры фармацевтической химии ГБОУ ВПО «Сибирский государственный медицинский университет» Минздрава РФ, Россия, 634050, Томск, ул. Московский тракт, д. 2. E-mail: krasnov.37@mail.ru

Слепченко Галина Борисовна,

д-р хим. наук, проф. кафедры физической и аналитической химии, научный руководитель лаборатории микропримесей Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: slepchenkob@mail.ru

Дерябина Валентина Ивановна,

канд. хим. наук, инженер кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: microlab@tpu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания методики качественного определения нейропротектора медиборол в лекарственных препаратах.

Цель работы: исследование реакции окисления пространственно-затрудненного фенола медиборол в присутствии щелочного раствора гексацианоферрата (III) калия и разработка методики идентификации медиборол в лекарственных препаратах на основе этой реакции.

Методы исследования: для исследования продукта реакции окисления медиборол использованы методы УФ-, ИК-Фурье- и ЯМР-Фурье-спектроскопии, элементного анализа; для идентификации медиборол в лекарственных препаратах – хроматография в тонком слое.

Результаты: исследована реакция окисления медиборол со щелочным раствором калия гексацианоферрата (III). С помощью физико-химических методов установлена структура конечного продукта реакции. Предложен способ идентификации медиборол в лекарственных препаратах на основе данной реакции с использованием метода хроматографии в тонком слое.

Ключевые слова:

Медиборол, раствор в масле для инъекций, суппозитории, реакция окисления, хроматография в тонком слое.

Введение

Одним из пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ), синтезированных в последнее десятилетие, является 2,6-диизоборнил-4-метилфенол или медиборол [1]. Данное соединение проявило себя как перспективное нейропротекторное средство для лечения и профилактики инсульта. Медиборол обладает рядом ценных фармакологических свойств: антиоксидантным, антигипоксическим, антитромбогенным, гемореологическим, нейропротекторным и способностью к улучшению перфузии ишемизированной зоны в сочетании с низкой токсичностью (относится к IV классу опасности). При этом нейропротекторное действие медиборол является комплексным и обусловлено как нейрональным (снижение интенсивности переки-

ного окисления липидов в мозговой ткани), так и экстранейрональными (повышение мозгового кровотока, улучшению реологических свойств крови) эффектами. Антитромбогенное действие медиборол связано с его способностью снижать агрегацию тромбоцитов, повышать антитромбоцитарную активность сосудистой стенки и проявлять эндотелийпротекторный эффект [2]. На основе данного биологически активного вещества была получена инъекционная лекарственная форма на основе растительного масла, а также были разработаны суппозитории [3]. Учитывая перспективы его применения и отсутствие данных по определению медиборол в лекарственных препаратах, возникла необходимость разработки методик определения в данных объектах.

У медиборола, как и у других ПЗФ, проявлению фенольных свойств мешает присутствие объемных групп углеводородов в двух орто-положениях по отношению к гидроксильной группе. Поэтому такие вещества не растворяются в водных растворах щелочей и не реагируют на обычные реакции фенолов, например, взаимодействие с раствором хлорида железа (III) или металлическим натрием [4–6].

Но согласно литературным данным [7–12] ПЗФ способны подвергаться окислению, причем действие окислителей на фенолы может приводить к димеризации с образованием связей С-С между орто- и пара-положениями исходных молекул, окислению до свободных радикалов, гидроксильрованию в ароматическое кольцо, и особенно окислению до хинонов. Например, реакция окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола, катализируемая комплексами кобальта, приводит к образованию основного продукта – 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилфенохинона и частично к образованию 2,6-ди-трет-бутилбензохинона [13]. В ходе реакций окисления ПЗФ 2,4-ди-трет-бутилфенола, 2,6-диметилфенола и 2,6-ди-трет-бутилфенола, катализируемых комплексом меди (I) на основе м-ксилена, образуются С-С связанные бисфенолы и дифенохиноны [14].

В работах С.Д. Cook [15–19] была описана следующая реакция окисления: под действием щелочного раствора гексацианоферрата (III) калия или диоксидом свинца образуются феноксильные радикалы, которые на воздухе переходят в окрашенные продукты: от желтого до красного цвета.

С помощью различных окислителей (оксид свинца (IV), оксид серебра (I) и гексацианоферрат (III) калия) было установлено, что феноксильные радикалы, образующиеся при окислении фенолов, обладают разной стабильностью, что связано со строением исходного фенола и определяет их способность к дальнейшим превращениям. Например, окисление 2,4,6-три-трет-бутилфенола приводит к образованию феноксильного радикала, устойчивого в отсутствие кислорода в течение продолжительного времени. В противоположность этому при окислении 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (инола) возникает менее стабильный феноксильный радикал, превращения которого дают разнообразные конечные продукты. При окислении фенолов, не содержащих в орто-положениях объемных заместителей, возникают еще менее стабильные радикалы, время жизни которых сокращается до сотых долей секунды [20].

Поэтому реакция окисления представляет интерес для изучения химических свойств нового ПЗФ – медиборола, и для его идентификации в лекарственных препаратах, в таких как раствор в масле для инъекций и суппозитории. Целью данной работы явилось исследование реакции окисления медиборола в присутствии щелочного раствора калия гексацианоферрата (III) и разработка на ее основе методики идентификации медиборола в лекарственных препаратах методом тонкослойной хроматографии.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали субстанцию медиборола, синтезированную в Институте химии Коми НЦ УрО РАН, и лекарственные формы медиборола (раствор медиборола 2 % в масле для инъекций и суппозитории с медиборолом 0,05 г), полученные в ГБОУ ВПО «Сибирский государственный медицинский университет» Минздрава России [3]. В работе также использовали образцы примесей медиборола: *n*-крезол (Fluka, Германия) и 2-изоборнил-4-метилфенол, синтезированный в Институте химии Коми НЦ УрО РАН.

Получение продукта реакции окисления медиборола осуществляли по методике, согласующейся с работами С.Д. Cook [15, 16, 18]: 0,5 г медиборола растворяли в 50 см³ гексана, а 2,5 г гидроксида калия и 7,5 г гексацианоферрата (III) калия – в 50 см³ воды в конической колбе вместимостью 250 см³. Затем раствор медиборола прибавляли по каплям к щелочному раствору гексацианоферрата (III) калия в течение 4-х часов при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, при этом верхний гексановый слой постепенно окрашивался в ярко-оранжевый цвет. Полученный раствор переносили в делительную воронку и отделяли нижний водный слой. Затем гексановый раствор промывали водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору и отрицательной реакции образования «турнбулевой сини» с сульфатом железа (II) (FeSO₄·2H₂O) в промывных водах. Гексановый раствор концентрировали досуха под вакуумом при 30 °С. Для отделения медиборола от полученного продукта в колбу постепенно добавляли этанол до объема 100 см³. При этом колбу, соединенную с обратным холодильником, нагревали на водяной бане при температуре 80...85 °С. Поскольку продукт реакции значительно хуже растворялся в этаноле, чем медиборол, горячий раствор фильтровали через стеклянный фильтр ВФ-2-16-ПОР и остаток на фильтре высушивали в эксикаторе. Отсутствие медиборола подтверждали методом ТСХ на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ» в системе растворителей гексан–этилацетат в соотношении 95:5.

При исследовании продукта реакции медиборола со щелочным раствором гексацианоферрата (III) калия использовали следующую приборную базу. УФ-спектры снимали с использованием спектрофотометра СФ-2000-02 (Россия) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см.

ИК-спектры получали с помощью прибора ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 (США) в диапазоне 4000...400 см⁻¹ в таблетках калия бромид (1 мг/300 мг KBr).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали с использованием ЯМР-Фурье-спектрометра AVANCE AV 300 (Bruker, Германия) при 300 К и при рабочей частоте 300 и 75 МГц, соответственно. В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан (ТМС). Образцы готовили путем растворения вещества в дейтерохлороформе (CDCl₃). Все значения химических сдвигов выражены в м.д. (δ-шка-

ла) по отношению к ТМС. Элементный анализ выполняли с помощью анализатора CHNS, O «Vario EL Cube» (Elementar, Германия).

Хроматографирование в тонком слое (ТСХ) выполняли в восходящем токе заданной системы растворителей при комнатной температуре в герметически закрытых стеклянных камерах, предварительно насыщенных заданной системой, используя хроматографические пластины марки «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ» (Россия). Приготовление раствора образца медиборола заключалось в следующем: навеску образца субстанции медиборола массой от 0,04 до 0,06 г, взятой с точностью до 0,001 г, помещали в мерную колбу вместимостью 10 см³, прибавляли 5 см³ хлороформа, перемешивали до полного растворения и доводили хлороформом до метки. Аликвоту полученного раствора объемом 2 см³ переносили в мерную колбу вместимостью 10 см³ и доводили хлороформом до метки. Нанесение растворов исследованных образцов на хроматографические пластины осуществляли при помощи калибровочной микропипетки. Время хроматографирования составляло 20...30 мин. Все величины положения пятен веществ по окончании хроматографирования (Ratio of fronts, R_f) являются средними из 5-ти измерений.

Результаты и их обсуждение

ПЗФ могут вступать в реакцию под действием щелочного раствора калия гексацианоферрата (III) по двум механизмам (рис. 1), так как феноксильные радикалы, образующиеся при окислении фенолов, обладают разной стабильностью, что определяет их способность к дальнейшему превращению. Поэтому для выделения продукта взаимодействия медиборола со щелочным раствором калия гексацианоферрата (III) и подтверждения его структуры была проведена реакция окисления по методике, согласующейся с работами С.Д. Cook [15, 16, 18].

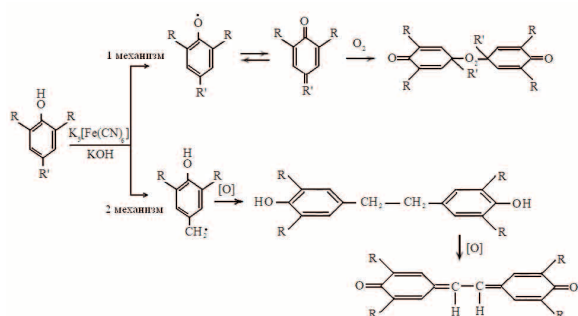


Рис. 1. Взаимодействие пространственно-затрудненных фенолов со щелочным раствором гексацианоферрата (III) калия [15, 16, 18]

В результате было получено однородное вещество, растворы которого в гексане в зависимости от концентрации имеют цвет от желтого до оранжевого. Поэтому данные растворы в видимой области поглощают максимально свет в синей зоне спектра

(400...500 нм), и в УФ-спектре наблюдаются два максимума поглощения: слабо выраженный при 302±2 и высокоинтенсивный 465±2 нм, а также плечо в области 434 нм (рис. 2). Выход продукта реакции составил 61,9 % по отношению к массе медиборола.

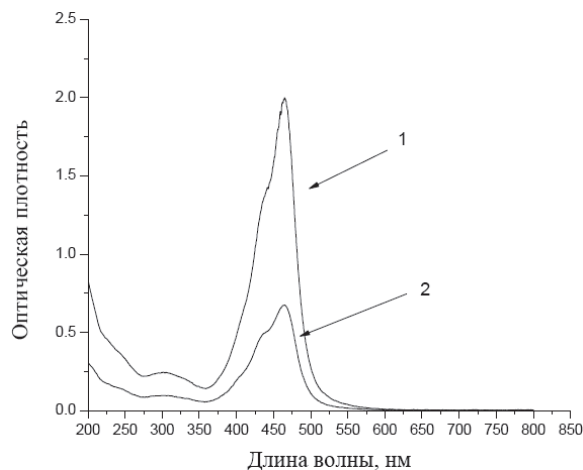


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры растворов продукта реакции окисления медиборола в гексане с концентрациями: 1) 0,0025; 2) 0,001 %

Для установления структуры полученного вещества – продукта превращения медиборола – были сняты его спектры ИК- и ЯМР ¹³C и ¹H.

Для ИК-спектра исследуемого вещества характерно наличие интенсивных полос поглощения в области 2800...3000 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям С-Н-связей в -CH₂- и CH₃- группах. В диапазоне 1340...1480 см⁻¹ полосы поглощения соответствуют деформационным колебаниям С-Н-связи в этих группах. Полоса поглощения 1605 см⁻¹ свидетельствует о наличии в структуре исследуемого вещества карбонильной группы (С=О), 1572 см⁻¹ – о сопряженных двойных связях (С=С). Обертон валентных колебаний карбонильной группы лежит в области 3550...3200 см⁻¹ (рис. 3).

Согласно полученным спектрам ЯМР ¹H и ¹³C исследуемое вещество представляет собой соединение, структура которого представлена на рис. 4.

Отсутствие пероксидной группы в продукте реакции окисления медиборола подтвердилось качественной реакцией на данную группу с 2 % раствором иодида калия, подкисленным разбавленной хлористоводородной кислотой, так как не наблюдалось окрашивания хлороформного слоя в фиолетовый цвет за счет выделения йода и не появлялось синее окрашивание при добавлении раствора крахмала. В то же время данное соединение вступало в реакцию восстановления в присутствии разбавленной хлористоводородной кислоты и цинка, при этом наблюдалось исчезновение окраски, что указывает на наличие двойных связей в веществе.

Полученные значения элементного анализа исследуемого вещества, % : С 85,60, Н 9,72, О 4,38 соответствовали брутто-формуле C₅₄H₇₄O₂ (вычисленные соотношения, % : С 85,89, Н 9,88, О 4,23).

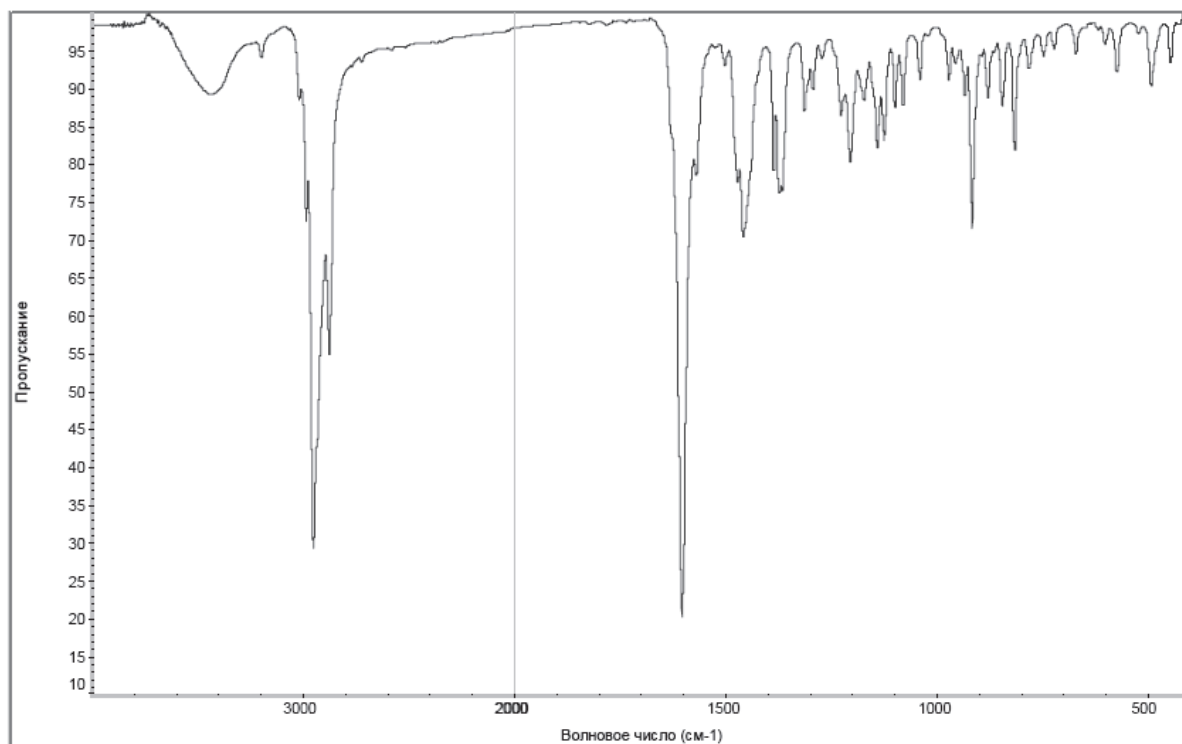


Рис. 3. Инфракрасный спектр продукта реакции окисления медиборола

На основании вышеизложенного можно заключить, что продуктом реакции окисления медиборола в присутствии щелочного раствора гексацианоферрата (III) калия является 3,5,3',5'-тетраизоборнилстильбен-4,4'-хинона, а реакция окисления медиборола проходит по второму механизму.

Метод ТСХ позволяет отделить определяемое вещество от матрицы лекарственных форм: растительных масел и твердого жира, которые препятствуют окислению медиборола. Поэтому для идентификации медиборола в лекарственных формах (раствор в масле для инъекций и суппозитории) был выбран указанный метод с использованием в качестве проявителя щелочной раствор гексацианоферрата (III) калия.

В качестве системы растворителей была выбрана смесь гексана и этилацетата в объемном соотношении 95:5, достоинством которой является отделение медиборола от его возможных примесей [4], а также способность отделения вспомогательных компонентов лекарственных форм.

Для идентификации медиборола в лекарственных формах методом ТСХ необходимо было подобрать оптимальные концентрации растворов гексацианоферрата (III) калия и гидроксида калия и их соотношения с целью наилучшего проявления медиборола на хроматограммах. Для этого проводили серию определений на пластинках марки «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ», используя 0,1 % хлороформные растворы медиборола, а в качестве проявителя – 0,5, 1, 2, 5 и 10 % растворы гексацианоферрата (III) калия и 1 % раствор гидроксида калия в различных соотношениях.

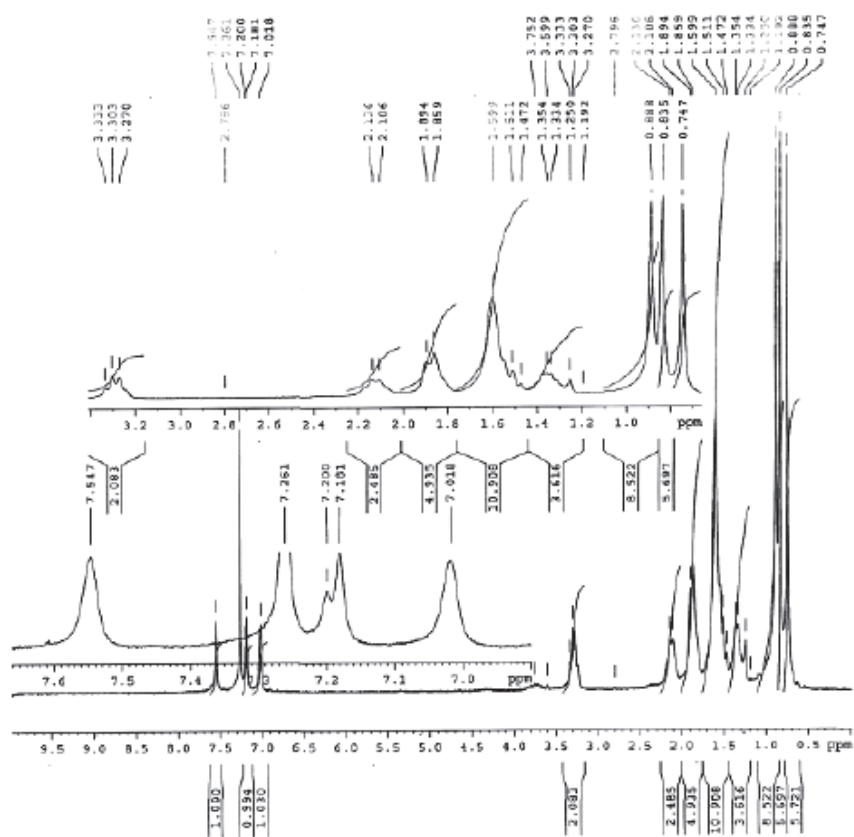
Наиболее интенсивные пятна медиборола наблюдались при проявлении 1 % растворами гексацианоферрата (III) калия и гидроксида калия в соотношениях 4:1.

Для ускорения протекания реакции окисления медиборола после проявления щелочным раствором гексацианоферрата (III) калия методом «погружения» пластинки нагревали в сушильном шкафу при 80 °С в течение 5 мин.

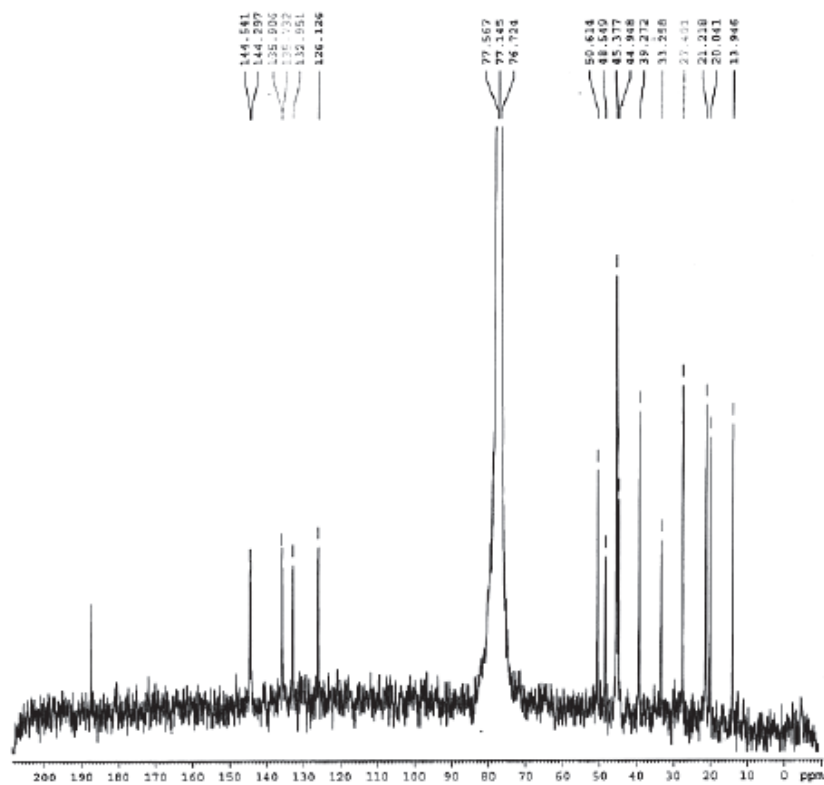
Для подтверждения специфичности щелочного раствора калия гексацианоферрата (III) использовали пластинки марки «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ». На пластинки наносили следующие хлороформные растворы: медиборола, его лекарственных форм (2 % раствор медиборола в персиковом и оливковом маслах и суппозитории), масел персикового и оливкового, суппозиторной основы, а также возможных примесей медиборола (*n*-крезола и 2-изоборнил-4-метилфенола).

Пластинки с нанесенными пробами хроматографировали в выбранной системе растворителей гексан-этилацетат (95:5). Первую хроматограмму проявляли насыщенным раствором перманганата калия, вторую – 1 % растворами гексацианоферрата (III) калия и гидроксида калия в соотношениях 4:1. Схемы хроматограмм представлены на рис. 5.

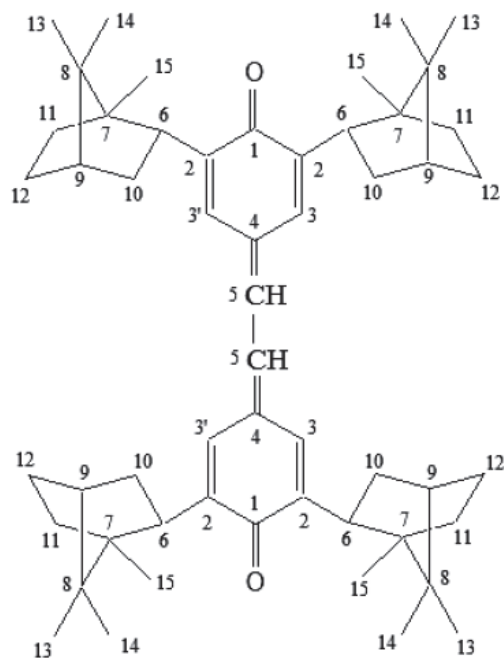
Из рис. 5 видно, что преимуществом выбранного проявителя перед классическим является специфичность по отношению к замещенным фенолам. Поэтому щелочной раствор калия гексацианоферрата (III) следует использовать в качестве проявителя для идентификации медиборола в лекарственных формах методом ТСХ.



1



2



3

Атом	δ , (ЯМР ^{13}C)	м.д.	δ , м.д. (ЯМР ^1H)
1	187,50	-	-
2	144,42	-	-
3	132,95	7,02	
3'		7,20	
4	135,82	-	-
5	126,13	7,55	
6	50,61	3,30	
7	48,55	-	-
8	45,38	-	-
9	44,95	2,12	
10	39,27	1,88	
11	33,26	1,51	
12	27,40	1,34	
13	21,21	0,89	
14	20,01	0,84	
15	13,95	0,75	

Рис. 4. Спектры ядерного магнитного резонанса ^1H (1) и ^{13}C (2) продукта реакции окисления медиборола, структура и величина химических сдвигов атомов углерода и водорода исследуемого вещества (3)

В результате проведенных исследований создана методика идентификации медиборола в масле 2 % для инъекций, которая заключается в следующем: навеску пробы 2 % раствора медиборола в масле массой от 0,20 до 0,30 г, взятой с точностью до 0,001 г, помещают в коническую колбу вместимостью 25 см³, прибавляют 10 см³ хлороформа, взбалтывают в течение 2...3 мин до полного растворения. Из полученного раствора берут aliquоту объемом 0,004 см³ и наносят на линию старта пластинки «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ» размером 5×10 см. При этом содержание лекарственного вещества в исследуемой пробе составляет в среднем 2 мкг в зависимости от плотности масляного раствора. Использование большей навески масляного раствора медиборола может привести к тому, что компоненты масла будут препятствовать разделению веществ на пластинке, и в результате будет наблюдаться меньшее значение R_f медиборола в испытуемом растворе, по сравнению с R_f стандартного образца. Рядом наносят 0,002 см³ 0,1 % раствора образца медиборола в хлороформе, что соответствует содержанию медиборола в данном объеме 2 мкг. Для подтверждения наличия медиборола в суппозиториях: одну свечу с медиборолом помещают в коническую колбу со шлифом вместимостью 50 см³, прибавляют 25 см³ хлороформа, взбалтывают до полного растворения. Aliquotу полученного раствора объемом 0,002 см³ наносят на линию старта пластинки «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ» размером 5×10 см. При этом содержание лекарственного вещества в исследуемой пробе составляет в среднем 4 мкг в

зависимости от массы суппозитория. Рядом наносят 0,004 см³ 0,1 % раствора образца медиборола в хлороформе, что соответствует содержанию лекарственного вещества в данном объеме 4 мкг. Для проведения анализа исследуемые растворы и раствор образца медиборола наносятся на пластинку в близких количествах по содержанию медиборолу, чтобы на пластинках пятна медиборола исследуемых растворов и раствора образца не отличались по форме и размерам.

Пластинки с нанесенными пробами хроматографируют в системе растворителей гексан-этилацетат (95:5). После прохождения фронтом растворителя около 8,5 см пластинки вынимают из камеры, высушивают на воздухе в течение 5 мин, пропускают через раствор 1 % гексацианоферрата (III) калия и 1 % гидроксида калия в соотношениях 4:1 и нагревают в сушильном шкафу при 80 °С в течение 5 мин. После проявления на хроматограммах должны наблюдаться оранжевые пятна медиборола, находящиеся на уровне пятна стандартного образца.

Было определен предел обнаружения медиборола щелочным раствором гексацианоферрата (III) калия согласно данной методики. Он составил 0,06 мкг или 0,00003 мг/дм³ медиборола, содержащегося в анализируемой пробе.

Для установления правильности разработанной методики на пластинки наносили хлороформные растворы, представленные в таблице. Как видно из таблицы, матрица лекарственных форм не оказывает влияния на определение медиборола в данных препаратах.

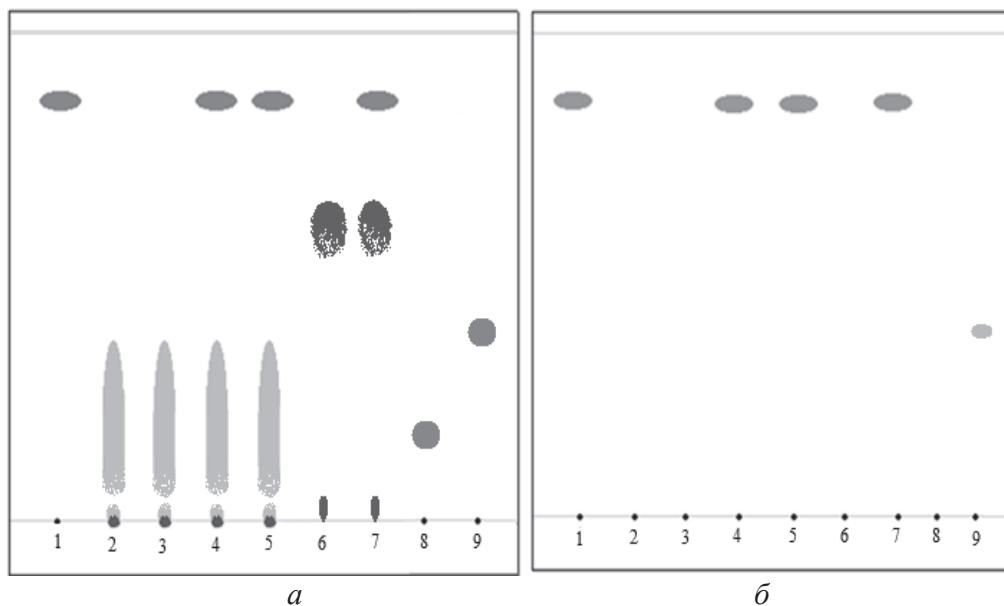


Рис. 5. Хроматограммы с использованием в качестве проявителя насыщенного раствора перманганата калия (а) и смесь 1 % раствора гексацианоферрата (III) калия и 1 % раствора гидроксида калия (4:1) (б), с нанесенными хлороформными растворами: медиборола (1), масел персикового (2) и оливкового (3), 2 % растворов медиборола в персиковом (4) и оливковом (5) маслах, суппозиторной основы (6) и суппозитория с медиборолом (7), *p*-крезола (8) и 2-изоборнил-4-метилфенола (9)

Таблица. Проверка правильности методики идентификации медиборола в лекарственных препаратах методом ТСХ

Проба	Содержание медиборола в анализируемой пробе, наносимой на пластинку, мг/дм ³	Результат детектирования хроматограмм
Модельный раствор, состоящий из масла растительного (персикового/оливкового) и медиборола	0,00003	+
Модельный раствор, состоящий из основы суппозитория и медиборола	0,00003	+
Раствор, полученный путем растворения 2 % масляного раствора медиборола в хлороформе	0,0005	+
	0	-
Раствор, полученный путем растворения суппозитория в хлороформе	0,001	+
	0	-

«+» – наличие, «-» – отсутствие медиборола в анализируемой пробе.

Таким образом, разработанная методика идентификации обладает высокой чувствительностью и селективностью, что позволит контролировать качество выпускаемых препаратов медиборола в

контрольно-аналитических лабораториях, а также выявлять фальсифицированные лекарственные средства. Данная методика не требует много времени для проведения анализа, что свидетельствует об ее экспрессности. Кроме того, она обладает такими достоинствами, как простота определения медиборола в лекарственных препаратах и доступность реактивов, что также важно для практического применения.

Выводы

1. Медиборол способен вступать в окислительно-восстановительную реакцию с гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде. С помощью физико-химических методов установлено, что конечным продуктом реакции является 3,5,3',5'-тетраизоборнилстильбен-4,4'-хинон.
2. Впервые разработана чувствительная методика идентификации медиборола в лекарственных формах (раствор в масле 2 % для инъекций и суппозитории) методом ТСХ на основе окислительно-восстановительной реакции. В качестве проявителя был подобран щелочной раствор гексацианоферрата (III) калия, являющийся специфичным по отношению к лекарственному веществу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Кучин А.В. Исследование алкилирования п-крезола камфеном в присутствии кислотных катализаторов // Химия растительного сырья. – 2009. – № 3. – С. 63–68.
2. Иванов И.С. Нейропротекторная и антитромбогенная активность 4-метил-2,6-диизоборнилфенола: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Томск, 2009. – 23 с.
3. Шелехова В.А., Краснов Е.А., Степанова Э.Ф. Разработка технологии и оценка качества суппозитория с медиборолом // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 7 (ч. 2). – С. 445–448.
4. Назмутдинова Е.Е. Физико-химические свойства нового пространственно-затрудненного фенола и разработка параметров стандартизации его таблетированной формы: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. – Самара, 2011. – 23 с.
5. Полещук О.Х., Краснов Е.А. Исследование медиборола на основании теории функционала плотности // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30. – № 6. – С. 37–40.
6. Stillson G.H., Sawyer D.W., Hunt C.K. The hindered phenols // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – V. 67. – № 2. – P. 303–307.
7. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
8. Спектры ЭПР феноксильных радикалов из 2,6-диизоборнил-4-метилфенола / Р.А. Садыков, Г.Д. Сафина, И.Ю. Чукичева, Р.Р. Кинзябулатов, А.В. Кучин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – № 8. – С. 1650–1651.
9. Стригун Л.М., Варганян Л.С., Эмануэль Н.М. Окисление пространственно-затрудненных фенолов // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – № 6. – С. 969–997.
10. Cook C.D., Butler L.C. The dimerization of 2,4-di-t-butyl-6-ethenyl-quinone methide. A possible diels-alder mechanism // J. Org. Chem. – 1969. – V. 34. – № 1. – P. 227–229.
11. Coppinger G.M., Campbell T.W. Reaction between 2,6-di-t-butyl-p-cresol and bromine // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 73. – № 3. – P. 734–736.
12. Hudlický M. Oxidation in organic chemistry. – Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1990. – 433 p.
13. Bedell S.A., Martell A.E. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen. 2. Catalysis by Cobaltous polyamine chelates through their (μ -peroxo)- and (μ -peroxo)(μ -hydroxo) dicobalt (III) complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – № 26. – P. 7909–7913.
14. Gupta R., Mukherjee R. Catalytic oxidation of hindered phenols by a copper (I) complex and dioxygen // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41. – P. 7763–7767.
15. Cook C.D., Kuhn D.A., Fianu P. Oxidation of hindered phenols. IV. Stable phenoxy radicals // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – № 9. – P. 2002–2005.
16. Cook C.D., Norcross B.E. Oxidation of hindered phenols. V. The 2,6-di-t-butyl-4-isopropyl and -4-sec-butylphenoxy radicals // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – № 15. – P. 3797–3799.
17. Cook C.D., Woodworth R.C., Fianu P. The thermal decomposition of two bis-(tri-alkylcyclohexadienone) peroxides // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – № 16. – P. 4159–4160.
18. Cook C.D., Woodworth R.C. Oxidation of hindered phenols. II. The 2,4,6-tri-t-butylphenoxy radical // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – № 24. – P. 6242–6244.
19. Somers B.G., Cook C.D. The preparation of 2,4,6-tri-t-butylphenol // J. Chem. Educ. – 1955. – V. 32. – № 6. – P. 312–313.
20. Походенко В.Д., Хижный В.А., Бидзиля В.А. Стабильные феноксильные радикалы // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – № 6. – С. 998–1024.

Поступила 12.02.2014 г.

UDC 547.562.4:543.544.943.3

INVESTIGATION OF MEDIBOROL OXIDATION AND DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR ITS IDENTIFICATION IN THE DOSAGE FORMS BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

Vera A. Shelekhova,

Siberian State Medical University, Russia, 634050, Tomsk, Moscovski Trakt Street, 2. E-mail: v_shelekhova@mail.ru

Efim A. Krasnov,

Dr. Sc., Siberian State Medical University, Russia, 634050, Tomsk, Moscovski Trakt Street, 2. E-mail: krasnov.37@mail.ru

Galina B. Slepchenko,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: slepchenkobj@mail.ru

Valentina I. Deryabina,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: microlab@tpu.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to carry out a qualitative analysis of the method of mediborol neuroprotective agents in the dosage forms.

The main aim of the study is to investigate the oxidation of hindered phenol mediborol in the presence of alkaline solution of potassium hexacyanoferrate (III) and to develop the method for identifying mediborol in the dosage forms using this reaction.

The methods used in the study: To investigate the product of mediborol oxidation the authors have used the methods of UV, IR and NMR spectroscopy, elemental analysis, to analyze mediborol in the dosage forms the thin layer chromatography was applied.

The results: The authors studied mediborol oxidation with an alkaline solution of potassium hexacyanoferrate (III). The reaction final product structure was found using physical and chemical methods. The authors developed the method for identifying mediborol in the dosage forms based on this reaction using the thin layer chromatography.

Key words:

Mediborol, oily solution for injections, suppositories, reaction of oxidation, thin layer chromatography.

REFERENCES

1. Chukicheva I.Yu., Fedorov I.V., Kuchin A.V. Issledovanie alkilirovaniya p-krezola kamfenom v prisutstvii kislotnykh katalisatorov [Study of p-cresol alkylation with camphene in the presence of acid catalyzers]. *Khimiia rastitelnogo syria*, 2009, no. 3, pp. 63–68.
2. Ivanov I.S. *Neyroprotektornaya i antitrombogennaya aktivnost 4-metil-2,6-diiisobornilfenola. Avtoref. Kand. Diss.* [Neuroprotective and antithrombogenic activity of 4-methyl-2,6-diiisobornylphenol. Abstract of Cand. Diss.]. Tomsk, 2009. 23 p.
3. Shelekhova V.A., Krasnov E.A., Stepanova E.F. Razrabotka tekhnologii i otsenka kachestva suppozitoriev s mediborolom [Development of technology and quality evaluation of mediborol's suppositories]. *Fundamentalnye issledovaniya – Fundamental research*, 2012, no. 7, pp. 445–448.
4. Nazmutdinova E.E. *Fisiko-khimicheskie svoystva novogo prostranstvenno-zatrudnennogo fenola i razrabotka parametrov standartizatsii ego tabletirovannoy formy. Avtoref. Kand. Diss.* [Physical and chemical properties of the new hindered phenol and development of standardization parameters for its tablet form. Abstract of Cand. Diss.]. Samara, 2011. 23 p.
5. Poleshchuk O.Kh., Krasnov E.A. Issledovanie mediborola na osnovanii teorii funktsionala plotnosti [Study of mediborol based on functional density theory]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 30, no. 6, pp. 37–40.
6. Stillson G.H., Sawyer D.W., Hunt C.K. The hindered phenols. *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, vol. 67, no. 2, pp. 303–307.
7. Roginskiy V.A. *Fenolnye antioksidanty. Reaktsionnaya sposobnost i effektivnost* [Phenolic antioxidants. Reactivity and efficiency]. Moscow, Nauka, 1988. 247 p.
8. Sadykov R.A., Safina G.D., Chukicheva I.Yu., Kinzyabulov R.R., Kuchin A.V. Spektiry EPR fenoksilnykh radikalov is 2,6-diiisobornil-4-metilfenola [EPR spectra of phenoxyl radicals from 2,6-diiisobornyl-4-methylphenol]. *Izvestiya akademii nauk. Seriya Khimicheskaya – Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series – Russian Chemical Bulletin*, 2012, no. 8, pp. 1650–1651.
9. Strigun L.M., Vartanyan L.S., Emanuel N.M. Okislenie prostranstvenno-zatrudnennykh fenolov [Oxidation of hindered phenols]. *Uspekhi Khimii – Russian Chemical Reviews*, 1968, vol. 37, no. 6, pp. 969–997.
10. Cook C.D., Butler L.C. The dimerization of 2,4-di-t-butyl-6-ethenyl-quinone methide. A possible diels-alder mechanism. *J. Org. Chem.*, 1969, vol. 34, no. 1, pp. 227–229.
11. Coppinger G.M., Campbell T.W. Reaction between 2,6-di-t-butyl-p-cresol and bromine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 73, no. 3, pp. 734–736.
12. Hudlický M. *Oxidation in organic chemistry*. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1990. 433 p.
13. Bedell S.A., Martell A.E. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen. 2. Catalysis by Cobaltous polyamine chelates through their (μ -peroxo)- and (μ -peroxo)(μ -hydroxo) dicobalt (III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, no. 26, pp. 7909–7913.
14. Gupta R., Mukherjee R. Catalytic oxidation of hindered phenols by a copper (I) complex and dioxygen. *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol. 41, pp. 7763–7767.
15. Cook C.D., Kuhn D.A., Fianu P. Oxidation of hindered phenols. IV. Stable phenoxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, no. 9, pp. 2002–2005.
16. Cook C.D., Norcross B.E. Oxidation of hindered phenols. V. The 2,6-di-t-butyl-4-isopropyl and -4-sec-butylphenoxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, no. 15, pp. 3797–3799.
17. Cook C.D., Woodworth R.C., Fianu P. The thermal decomposition of two bis-(tri-alkylcyclohexadienone) peroxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, no. 16, pp. 4159–4160.
18. Cook C.D., Woodworth R.C. Oxidation of hindered phenols. II. The 2,4,6-tri-t-butylphenoxy radical. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 24, pp. 6242–6244.
19. Somers B.G., Cook C.D. The preparation of 2,4,6-tri-t-butylphenol. *J. Chem. Educ.*, 1955, vol. 32, no. 6, pp. 312–313.
20. Pokhodenko V.D., Khizhny V.A., Bidzilya V.A. Stabilnye fenoksilnye radikaly [Stable phenoxyl radicals]. *Uspekhi Khimii – Russian Chemical Reviews*, 1968, vol. 37, no. 6, pp. 998–1024.

УДК 628.164–926.41

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Маланова Наталья Викторовна,

аспирант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634021, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: malanova.nat@yandex.ru; lab024@yandex.ru

Коробочкин Валерий Васильевич,

д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Косинцев Виктор Иванович,

(1938–2013), д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью интенсифицирования используемых в настоящее время методов умягчения воды.

Цель работы: повышение эффективности удаления солей жесткости из воды с использованием микропузырьковой обработки.

Методы исследований: титриметрия и кондуктометрия.

Результаты: Исследована возможность применения микропузырьковой обработки для снижения жесткости воды. Описан процесс формирования микропузырьков и кристаллизации карбоната кальция в водных растворах, обработанных в гидродинамическом генераторе. Показано увеличение рН и уменьшение концентрации ионов кальция, удельной электропроводности и общего содержания модельных растворов и водопроводной воды после микропузырьковой обработки в результате удаления углекислого газа из водных растворов и образования карбоната кальция. Показана зависимость изменения физико-химических параметров водных растворов от величины избыточного давления. Генерируемые микропузырьки выступают в роли центров зародышеобразования карбоната кальция. Формирование частиц карбоната кальция на поверхности микропузырьков исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования. Предложено использование микропузырьковой обработки в качестве первой стадии умягчения воды.

Ключевые слова:

Гидродинамический генератор, микропузырьковая обработка, гидрокарбонат кальция, жесткость воды, карбонат кальция.

Жесткость воды – общая проблема для муниципальных систем водоснабжения, промышленных предприятий и тепловых станций. Особенно чувствительна данная проблема там, где для хозяйственно-питьевого водоснабжения используют подземные и грунтовые воды, имеющие большее значение жесткости, чем поверхностные. Ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют малорастворимые соединения, откладывающиеся на стенках теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Котлонадзор России ввел жесткие требования к качеству используемой воды [1, 2], что приводит к поиску новых технологических решений для снижения жесткости питательной и котловой вод.

В настоящее время для снижения жесткости воды применяют следующие методы: термические, реагентные, ионного обмена и комбинированные, представляющие собой различные их сочетания [3, 4]. Перечисленные методы хотя и используются, но имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью предварительной подготовки во-

ды, большим расходом реагентов, утилизацией продуктов очистки.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов интенсифицирования технологических процессов является увеличение степени дисперсности систем при переходе на микропузырьковую газожидкостную среду с размерами газовых пузырьков от единиц до сотен микрометров [5, 6].

Целью данной работы является повышение эффективности удаления солей жесткости воды с использованием микропузырьковой обработки.

Методы исследований

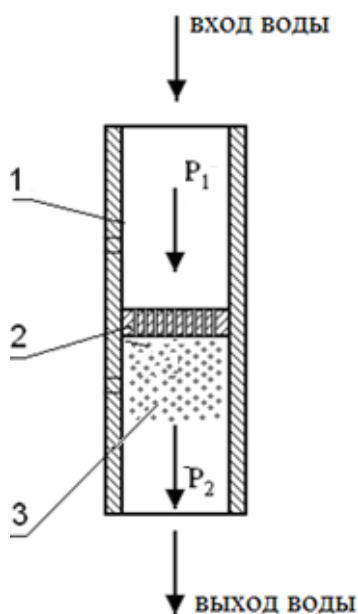
В качестве объектов исследований были выбраны: водопроводная вода г. Томска и модельный раствор, содержащий ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, концентрации которых соответствовали их содержанию в подземных водах Западно-Сибирского региона [7]. Для приготовления модельного раствора использовали реактивы NaHCO_3 и CaCl_2 классификации х.ч. Значения концентрации катионов кальция и гидрокарбонат-ионов в водопроводной воде г. Томска и в используемом модельном растворе представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры используемых водных растворов

	рН	Концентрация ионов, мг/дм ³			Удельная электропроводность, мкСм/см	Общее соледержание, мг/дм ³
		Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺		
Водопроводная вода	7,38	84,12	350,12	18,32	573	278
Модельный раствор	7,52	84,16	240,27	<0,12	1020	501

Различные значения концентрации ионов Ca²⁺ и HCO₃⁻ в водопроводной воде и в модельном растворе связаны с тем, что карбонатная жесткость водопроводной воды обусловлена наличием катионов кальция и магния и эквивалентным содержанием гидрокарбонат-ионов. В модельном растворе содержание гидрокарбонат-ионов эквивалентно только концентрации катионов кальция. Жесткость подземных вод обусловлена наличием в составе минеральной части до 70...80 % гидрокарбоната кальция. Исходя из этого, снижение жесткости воды контролировали по уменьшению концентрации ионов кальция в растворе.

В экспериментах использовали гидродинамический генератор (рис. 1), представляющий собой вертикальный аппарат с мембраной, имеющей значение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. Выбор диаметра отверстий обусловлен образованием устойчивой микропузырьковой газожидкостной системы, сохраняющей дисперсное состояние в течение 10 мин. Длина канала отверстий L выбирается из условия $L \geq 10d$, где d – диаметр одного отверстия.

**Рис. 1.** Схема гидродинамического генератора: P₁ – давление на входе; P₂ – давление на выходе; 1) корпус установки; 2) мембрана; 3) микропузырьковая газожидкостная среда

Водный раствор подавали сверху под давлением и пропускали через мембрану для формирования микропузырьковой газожидкостной среды. При работе с модельными растворами для перемещения жидкости через мембрану использовали давление инертного газа (аргона). Диапазон давления составлял 0,05...0,5 МПа. Для водопроводной воды использовали избыточное давление в водопроводной сети, которое составляло 0,25 МПа. После обработки растворов в гидродинамическом генераторе концентрацию ионов кальция определяли с использованием метода трилонометрического титрования [8]. Кроме концентрации ионов кальция в обработанных растворах определяли значение рН с помощью рН-метра «Эксперт-рН». Удельную электропроводность и общее соледержание определяли с использованием кондуктометра «Эксперт-002».

Обсуждение результатов

В табл. 2 представлено изменение физико-химических параметров модельного раствора после обработки в гидродинамическом генераторе.

Таблица 2. Зависимость изменения физико-химических параметров модельного раствора от величины избыточного давления при микропузырьковой обработке

Измеряемые параметры	До обработки	После обработки		
		P _{изб} = 0,1 МПа	P _{изб} = 0,2 МПа	P _{изб} = 0,3 МПа
Ca ²⁺ , мг/дм ³	84,16	80,16	76,15	74,15
рН	7,52	7,70	7,87	8,05
Удельная электропроводность, мкСм/см	1020	1006	1004	989
Общее соледержание, мг/дм ³	501	494	493	486

Как видно из табл. 2, обработка модельных растворов в гидродинамическом генераторе приводит к образованию зон пониженного давления и дегазации воды, сопровождающейся удалением углекислого газа и образованием парообразной воды вследствие разрыва водородных связей. В результате этого в растворе образуются пузырьки, заполненные парогазовой смесью. Данный процесс можно назвать «холодным кипением».

При удалении из воды углекислого газа происходит смещение углекислотного равновесия, сопровождающееся повышением значения рН растворов, что подтверждается результатами, приведенными в табл. 2. Увеличение рН растворов зависит от величины перепада давления жидкости и при избыточном давлении, равном 0,1 МПа, значение рН составляет 7,70, а при 0,3 МПа – 8,05.

Согласно литературным данным [9], приведенным в табл. 3, карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты и их количественные

соотношения определяются величиной рН растворов независимо от концентрации гидрокарбонатов.

Таблица 3. Мольные доли (%) производных угольной кислоты, в зависимости от величины рН (без учета коэффициентов активности) в водах

Форма нахождения	рН								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
H ₂ CO ₃ +CO ₂	99,5	95,4	87,7	7,3	2,0	1,0	0,2	-	-
HCO ₃ ⁻	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что начиная со значений рН=8,0 происходит образование карбонат-ионов и формирование твердой фазы карбоната кальция по уравнению [8]:



вследствие чего и наблюдается уменьшение концентрации ионов кальция, удельной электропроводности и общего солесодержания в растворе.

На основании данных табл. 2 были рассчитаны степени изменения солесодержания, рН и концентраций ионов кальция в зависимости от величины избыточного давления. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Максимальная степень изменения содержания ионов кальция составила 11,9 %, изменение рН – 6,6 %, УЭП и солесодержания – 3 %.

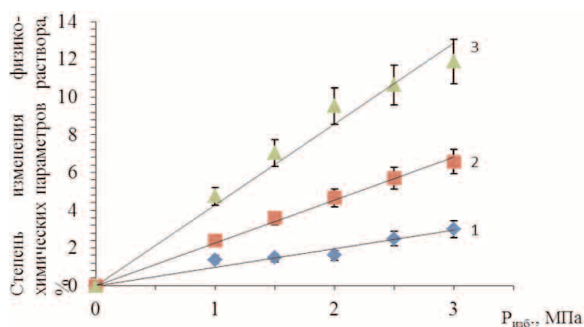


Рис. 2. Зависимость степени изменения физико-химических параметров модельного раствора при микропузырьковой обработке от величины избыточного давления: 1 – изменение солесодержания; 2 – изменение рН; 3 – изменение концентрации Ca²⁺

Таблица 4. Изменение физико-химических параметров водопроводной воды после обработки водных растворов в гидродинамическом генераторе

Изменяемые параметры	До обработки	После обработки
Ca ²⁺ , мг/дм ³	84,12	76,10
рН	7,38	7,58
Удельная электропроводность, мкСм/см	573,00	554,00
Общее солесодержание, мг/дм ³	278,00	271,00

Из анализа данных табл. 4 следует, что при обработке водопроводной воды концентрация ионов кальция, удельная электропроводность, общее солесодержание и рН изменялись аналогичным образом, как и при обработке модельного раствора.

Таким образом, микропузырьковая обработка водных растворов, содержащих ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, приводит к созданию гетерогенной системы вода-газ. Концентрирование газовой фазы, например CO₂, в микропузырьке приводит к его удалению из раствора, что способствует повышению рН и смещению углекислотного равновесия в направлении образования карбонат-ионов. Генерируемые микропузырьки служат центрами зародышеобразования кристаллического карбоната кальция. Равномерное распределение микропузырьков по объему камеры обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизации на границе раздела фаз, что исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования. Из вышеописанного следует, что микропузырьковую обработку целесообразно использовать как первую стадию обработки воды для снижения жесткости. Согласно литературным данным [9], образование карбоната кальция происходит при значении рН=10,5 (табл. 3), что можно достичь введением щелочного реагента. Использование микропузырьковой технологии для образования карбоната кальция позволяет снизить расход щелочного реагента и организовать процесс кристаллизации при значении рН=8,5.

Выводы

1. Показано, что при микропузырьковой обработке водных растворов с применением гидродинамического генератора с мембраной, имеющей соотношение проходного сечения 5 %, происходит дегазация жидкости с выделением CO₂ с переходом его в самостоятельную газовую фазу.
2. Установлено, что микропузырьковая обработка приводит к увеличению рН растворов до значения, равного 8,05, и смещению углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов.
3. Показано, что формирование частиц карбоната кальция происходит на поверхности микропузырьков, что способствует зародышеобразованию в объеме раствора и ограничивает отложение осадка на стенках сосуда.
4. Показана возможность использования микропузырьковой обработки для снижения расхода щелочного реагента и инициирования процесса кристаллизации карбоната кальция при значении рН=8,5.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эксплуатация объектов котлонадзора. Справочник. – М.: НПО ОБТ, 1996. – 305 с.
2. ПБ 10–574–03. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов. – М.: Госгортехнадзор России, 2003. – 36 с.
3. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1980. – 253 с.
4. Водоподготовка: Справочник / под ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
5. Pul S., Merkle C.L., Deutsch S. Bubble characteristics and trajectories in microbubble boundary layer // *Phys. Fluids*. – 1988. – 31 (A). – April. – P. 744–751.
6. Бошнятов Б.В. О перспективах применения микропузырьковых газожидкостных сред в технологических процессах // *Изв. ВУЗ. Физика*. – 2005. – Т. 48. – № 11. – С. 49–54.
7. Крайнов С.Р., Швецов В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1988. – 237 с.
8. РД 52.24.403–2007. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с Трилоном Б. – М.: Стандартиформ, 2007. – 21 с.
9. РД 52.24.493–2006. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений. – М.: Стандартиформ, 2006. – 25 с.

Поступила 24.02.2014 г.

UDC 628.164–926.41

APPLICATION OF MICROBUBBLE TREATMENT TO DECREASE WATER HARDNESS

Natalya V. Malanova,

Tomsk Polytechnic University, Russia, 634021, Tomsk, Lenin avenue, 30.
E-mail: malanova.nat@yandex.ru; lab024@yandex.ru

Valery V. Korobochkin,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634021, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Victor I. Kosintsev,

(1938–2013), Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634021, Tomsk, Lenin avenue, 30.

The urgency of the discussed issue is caused by the need to intensify the current methods for water softening.

The main aim of the study: to increase the efficiency of water hardness salts removal using microbubble treatment.

The methods used in the study: titrimetry and conductometry.

The results: The authors have studied the possibility of applying microbubble treatment to reduce water hardness. The paper describes microbubble formation and calcium carbonate crystallization in water solutions processed in hydrodynamic generator. Changes of calcium ions concentration, pH, conductivity and total dissolved solids of model solutions and tap water after microbubble treatment as a result of CO₂ removal from solutions and formation of calcium carbonate are shown. Dependence of physicochemical parameters change of water solutions on excess pressure value is shown. The generated microbubbles appear as the germ-formation centers of a calcium carbonate. Formation of calcium carbonate particles on a microbubbles surface excludes the insoluble deposit incrustation on equipment sides. Microbubble treatment was proposed to be used as the first stage of water softening.

Key words:

Hydrodynamic generator, microbubble treatment, calcium hydrocarbonate, water hardness, calcium carbonate

REFERENCES

1. *Ekspluatatsiya obektov kotlonadzora* [Operation of boiler inspection objects]. Moscow, NPO OBТ, 1996. 305 p.
2. *PB 10–574–03. Pravila ustroystva i bezopasnoi ekspluatatsii parovykh i vodogreinykh kotlov* [Security rules 10–574–03. Rules of arrangement and safe operation of steam and hot water boilers]. Moscow, Russia State Technical Supervision, 2003. 36 p.
3. Kul'skiy L.A. *Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya konditsionirovaniya vody* [Theoretical basis and technology of water conditioning]. Kiev, Naukova dumka, 1980. 250 p.
4. *Water treatment* [Vodopodgotovka]. Ed. by S.E. Belikov. Moscow, Akva-Term, 2007. 240 p.
5. Pul S., Merkle C.L., Deutsch S. Bubble characteristics and trajectories in microbubble boundary layer. *Phys. Fluids*, 2005, no. 31 (A), pp. 744–751.
6. Boshenyatov B.V. O perspektivakh primeneniya mikropuzyrkovykh gazozhidkostnykh sred v tekhnologicheskikh protsessakh [Perspectives of applying microbubble liquid-gas media in technological processes]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Russian Physics Journal*, 2005, vol. 48, no. 11, pp. 49–54.
7. Kraynov S.R., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod khozyaystvenno-pitevogo naznacheniya* [Geochemistry of drinking and household groundwater]. Moscow, Nedra, 1988. 237 p.
8. *RD 52.24.403–2007. Massovaya kontsentratsiya kaltsiya v vodakh. Metodika vypolneniya izmereniy titrimetricheskim metodom s Trilonom B* [State Standard 52.24.403–2007. Calcium mass concentration in water. The measuring technique by titrimetric method with Trilon B]. Moscow, Standartinform, 2007. 21 p.
9. *RD 52.24.493–2006. Massovaya kontsentratsiya gidrokarbonatov i velichina shchelochnosti poverkhnostnykh vod sushi i ochishchennykh stochnykh vod. Metodika vypolneniya izmereniy* [State Standard 52.24.493–2006. Mass concentration of hydrocarbons and alkalinity value of land surface water and treated wastewater. Measurement technique]. Moscow, Standartinform, 2006. 25 p.

УДК 665.66:620.22-419.8

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

Голушкова Евгения Борисовна,

канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: egol74@mail.ru

Коваленко Елена Юрьевна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гетероорганических
соединений нефти Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru.

Сагаченко Татьяна Анатольевна,

д-р хим. наук, введущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических
соединений нефти Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 4. E-mail: dissovets@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых материалов для нефтепереработки на основе металлосодержащих порошков.

Цель работы: оценка влияния металлосодержащих порошков на химический состав нефти в процессе ее обработки материалами на их основе.

Методы исследования: элементный анализ, ИК-Фурье- и ПМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия.

Результаты: Установлено, что введение порошков в нефтяную систему приводит к росту суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ, в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол. Отмечено, что присутствие порошков в системе приводит к увеличению содержания ароматических структур, карбонильных функциональных групп в маслах и смолисто-асфальтеновых веществах. Все перечисленные изменения наиболее ярко проявляются для нефти, обработанной порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта. В составе углеводородов и гетероатомных соединений исследуемых образцов идентифицирован одинаковый набор соединений. Для нефти, обработанной порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта, характерно двукратное снижение производных дибензотиофена. Это может быть связано с хемосорбцией гетероорганических соединений на поверхности порошков и образованием комплексных соединений между нефтяными органическими компонентами и металлами, содержащимися в порошках.

Ключевые слова:

Нефть, углеводороды, гетероорганические соединения, порошки металлов.

Введение

В настоящее время материалы на основе металлических порошков широко применяются в разных областях промышленности, в том числе нефтяной [1, 2]. Показано, что они могут быть использованы для создания катализаторов нового поколения в нефтехимии и в нефтепереработке [3–9]. Из опубликованных работ [6–8] следует, что присутствие наноразмерных порошков в каталитической системе ускоряет процесс деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелого нефтяного сырья и увеличивает выход светлых фракций. Авторами [9] установлено, что использование металлосодержащих порошков в качестве катализаторов гидроочистки дизельной фракции обеспечивает значительное снижение содержания серы в гидродесульфуризатах.

Полученные положительные результаты применения порошков металлов касаются процессов, в которых существенное значение играет температура. Для определения роли металлосодержащих порошков в процессах нефтепереработки и обогащения углеводородных систем необходимы исследования, исключаящие термическое воздействие на систему в целом.

Цель данной работы – оценка влияния металлосодержащих порошков на химический состав нефти в процессе ее обработки материалами на их основе.

Объекты и методы исследования

В качестве исходной нефти использовали сборную западно-сибирскую нефть. Данная нефть относится к нефтям метано-нафтенового типа, характеризуется низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и гетероатомов и является типичной для нефтей Западной Сибири.

Для обработки нефти использовали промышленные порошки железа ПЖ и меди ПМС. Характеристики порошков приведены в [10]. Их модифицирование ионами Ni^{2+} и Co^{2+} осуществляли из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта.

Обработку нефтей указанными порошками проводили при температуре $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном перемешивании в течение 2 часов. Затем полученную смесь разделяли фильтрованием. В результате получили нефтяные образцы, обработанные:

- порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 1);

- порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 2);
 - порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 3);
 - порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 4).
- Элементный состав исследуемых образцов определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube».

ИК-спектры регистрировали FT-IR спектрометром «Nicolet 5700» в пленках, полученных из раствора CCl_4 , в диапазоне $4000...400\text{ см}^{-1}$. Сравнение спектров проводили по оптической плотности в максимумах соответствующих характеристических полос поглощения: парафиновые структуры – при 720 (метиленовые группы $CH_2 > 4$), 1380 и 1465 см^{-1} (метильные CH_3 и метиленовые CH_2CH_3 -группы); ароматические структуры – при 1600 см^{-1} (C=C-связи), кислородсодержащие соединения – при 1710 см^{-1} (карбонильные группы в кислотах) и при 1030 см^{-1} (сульфоксидные группы) [11].

ПМР-спектры получали с использованием ЯМР-Фурье-спектрометра «AVANCE AV 300» фирмы Bruker в растворах $CDCl_3$. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах определено по площади пиков сигналов в соответствующих областях спектра: $H_{ар}$ (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – $6,6...8,5$ м.д.; H_{α} (доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур) – $2,2...4,0$ м.д.; H_{β} и H_{γ} (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – $1,1...2,1$ м.д. и $0,3...1,1$ м.д. [12].

Для разделения исследуемых образцов на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, соответствующую ГОСТ 11858–66.

Состав масляных компонентов исследовали хромато-масс-спектрометрией с использованием прибора «Thermo Scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром $0,25\text{ мм}$. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °C со скоростью 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных [13–17] и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02, насчитывающей более 163 тыс. наименований. Количественное содержание рассчитывали относительно дейтерированного ацетонафтена, внесенного в систему в количестве $10 \cdot 10^{-6}\text{ г}$. Относительную распространенность каждого гомолога внутри опреде-

ленного класса соединений оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех гомологов этого класса.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что обработка нефти использованными порошками не приводит к существенному изменению элементного состава исследуемых образцов (табл. 1). Наблюдаемые отклонения в полученных значениях находятся в пределах ошибки определения каждого элемента на CHNS-анализаторе «Vario EL Cube».

Таблица 1. Элементный состав объектов исследования

Образец	Содержание, мас. %			
	C	H	S	N
Исходная нефть	83,93	12,01	1,42	0,34
1	84,01	11,88	1,30	0,32
2	83,21	12,31	1,28	0,29
3	83,13	12,05	1,48	0,34
4	81,97	11,66	1,63	0,39

Результаты ПМР-спектроскопии показывают, что изученные образцы различаются между собой параметрами, характеризующими содержание ароматических структур ($H_{ар}$, H_{α}) (табл. 2). По сравнению с исходной нефтью относительное содержание таких структур в обработанной нефти выше. Пониженное относительное содержание протонов в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул (H_{γ}) образцов нефти после обработки по сравнению с исходной свидетельствует в пользу уменьшения доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в их молекулах.

Таблица 2. Спектральные характеристики нефти до и после обработки порошками

Образец	Содержание протонов, отн. %				Спектральные показатели*				
	$H_{ар}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Исходная нефть	4,29	7,88	61,78	26,05	0,74	0,053	0,50	5,85	0,119
1	5,08	8,96	61,60	24,36	0,77	0,066	0,50	5,55	0,123
2	4,87	8,44	62,38	24,31	0,83	0,092	0,50	5,32	0,123
3	4,50	8,24	62,21	25,05	0,80	0,079	0,50	5,47	0,122
4	5,09	10,69	60,57	23,64	0,78	0,062	0,50	5,59	0,118

* $C_1 = D_{1600}/D_{720}$; $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$; $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$; $C_4 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$; $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ [18]

В ИК-спектрах всех исследованных образцов присутствует одинаковый набор характеристических полос поглощения, указывающий на сходство их качественного состава (рис. 1). При этом прослеживаются некоторые различия в значениях спектральных показателей. Так, в обработанной нефти выше значения показателей C_1 , C_2 и C_5 , отражающих, соответственно, относительное содержание ароматических структурных фрагментов, карбонильных и сульфоксидных функциональных групп. Значение показателя C_4 , характеризующего

долю алифатических структурных фрагментов, ниже при неменяющейся их разветвленности (C_3) (табл. 2).

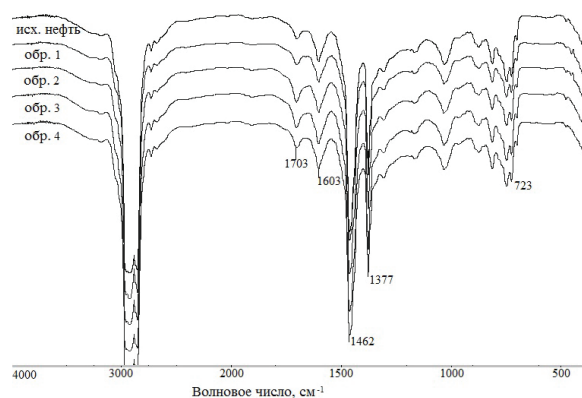


Рис. 1. ИК-спектры нефтей

Введение порошков в нефтяную систему приводит к изменению количественного содержания ее компонентов (табл. 3). Для обработанной нефти наблюдается рост суммарного содержания САВ. При этом в их составе возрастает доля асфальтенов (с 15 до 23 отн. %) и снижается доля смол (с 85 до 77 отн. %). Наиболее существенны эти изменения в компонентном составе нефти, обработанной порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта (образцы 3, 4). Использование в качестве модификатора только ионов никеля приводит к увеличению суммарного содержания смол и асфальтенов (образцы 1, 2), но порошок железа (образец 2) в большей степени влияет на перераспределение компонентов.

Таблица 3. Компонентный состав исследуемых образцов

Образец	Содержание, %					
	масла		асфальтены		смолы	
	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.
Исходная нефть	85,2	14,8	2,2	14,8	12,6	85,2
1	84,3	15,7	2,4	15,3	13,3	84,7
2	82,8	17,2	3,2	18,6	14,0	81,4
3	83,6	16,4	3,4	20,7	13,0	79,3
4	79,6	20,4	4,7	23,0	15,7	77,0

Исследования компонентов, выделенных из нефти, методом ПМР-спектроскопии позволили установить, что в процессе обработки нефти меняется ароматичность асфальтенов (табл. 4).

В образцах 1 и 2 наблюдается увеличение относительного содержания протонов в ароматических структурных фрагментах (H_{ar}) и группах CH -, CH_2 - и CH_3 - в α -положении к ароматическому кольцу (H_α). В то же время прослеживается снижение этих показателей в образцах 3, 4. Количество протонов в метильных группах, наиболее удаленных от ароматического цикла (H_γ), изменяется в обратном порядке.

Смолы всех исследуемых образцов отличаются от асфальтенов меньшими значениями параметров H_{ar} , H_α и большими значениями параметра H_γ

(табл. 4). Влияние порошков на структурные особенности смол проявляется незначительно.

Таблица 4. Спектральные характеристики нефтяных компонентов

Образец	Содержание протонов, отн. %				Спектральные показатели*				
	H_{ar}	H_α	H_β	H_γ	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
асфальтены									
Исходная нефть	9,90	20,29	56,23	13,57	2,32	0,441	0,73	1,66	0,471
1	13,04	22,05	52,24	12,67	2,74	0,478	0,74	1,55	0,484
2	10,26	20,21	56,01	13,52	2,38	0,545	0,75	1,61	0,530
3	8,62	18,39	58,87	14,12	2,25	0,462	0,71	1,79	0,419
4	8,97	18,74	56,87	15,42	2,25	0,467	0,71	1,84	0,369
смолы									
Исходная нефть	3,48	15,36	62,88	18,28	1,53	0,251	0,52	3,25	0,706
1	3,95	14,12	64,92	17,01	1,72	0,298	0,57	2,64	0,677
2	4,02	14,75	63,38	17,85	2,11	0,292	0,56	2,76	0,624
3	3,55	15,17	62,61	18,66	1,75	0,310	0,54	2,88	0,620
4	3,98	16,60	60,37	19,05	2,09	0,321	0,55	2,41	0,509
масла									
Исходная нефть	5,19	8,83	63,03	22,95	0,58	0,030	0,49	7,11	0,061
1	5,44	9,29	63,35	21,92	0,62	0,040	0,49	6,70	0,067
2	5,94	9,34	62,34	22,39	0,63	0,065	0,49	6,55	0,067
3	5,15	8,38	62,57	23,90	0,60	0,041	0,50	6,86	0,068
4	5,52	9,11	62,62	22,75	0,55	0,037	0,50	7,24	0,068

*см. табл. 2

Характер распределения протонов в ароматических и алифатических структурах масляных компонентов близок к таковому в исходной нефти (табл. 2, 4) и от состава порошка при обработке практически не зависит.

Сравнительный анализ спектральных показателей, рассчитанных из ИК-спектров компонентов нефтей, показывает, что в процессе обработки нефти порошками во всех ее компонентах увеличивается относительное содержание карбонильных функциональных групп. При этом доля сульфоксидной функциональной группы снижается в асфальтенах и смолах, а в маслах незначительно увеличивается. На это указывает характер изменения численных значений спектральных показателей C_2 и C_5 (табл. 4). Смолы и масла становятся более ароматичными, но менее алифатичными. Для этих компонентов нефти наблюдается тенденция к росту численных значений показателей C_1 и снижению численных значений показателя C_4 . Постоянство величин показателя C_3 свидетельствует о том, что разветвленность алифатических цепей практически не меняется. В структуре асфальтенов, напротив, снижается доля ароматических фрагментов и увеличивается доля алифатических с пониженной степенью разветвленности.

По данным хромато-масс-спектрального анализа в состав масляных компонентов всех исследованных образцов входят насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и гетероатомные соединения (ГАС). Характер распределения идентифицированных типов соединений и их индивидуаль-

ный состав показан на примере масел исходной нефти и образца 4.

В маслах исходной нефти и образца 4 среди установленных соединений преобладают насыщенные УВ ($2,263$ и $2,229$ г· 10^3 , соответственно), представленные н-алканами ($1,856$ и $1,894$ г· 10^3) и циклоалканами ($0,407$ и $0,335$ г· 10^3). Среди ароматических УВ достаточно высоко содержание нафталиновых ($0,251$ и $0,189$ г· 10^3) и фенантреновых структур ($0,207$ и $0,249$ г· 10^3). Количество алкилбензолов незначительно ($0,058$ и $0,044$ г· 10^3).

Среди ГАС в сравнительно низких концентрациях идентифицированы дибензотиофены ($0,100$ и $0,053$ г· 10^3). Более низкое содержание этих соединений в образце 4 может быть связано как с образованием комплексных серосодержащих соединений с ионами металлов, так и с хемосорбцией на поверхности используемого порошка. Следует отметить, что даже в низких концентрациях дибензотиофены существенно осложняют протекание каталитических процессов облагораживания прямых дистилятов [19].

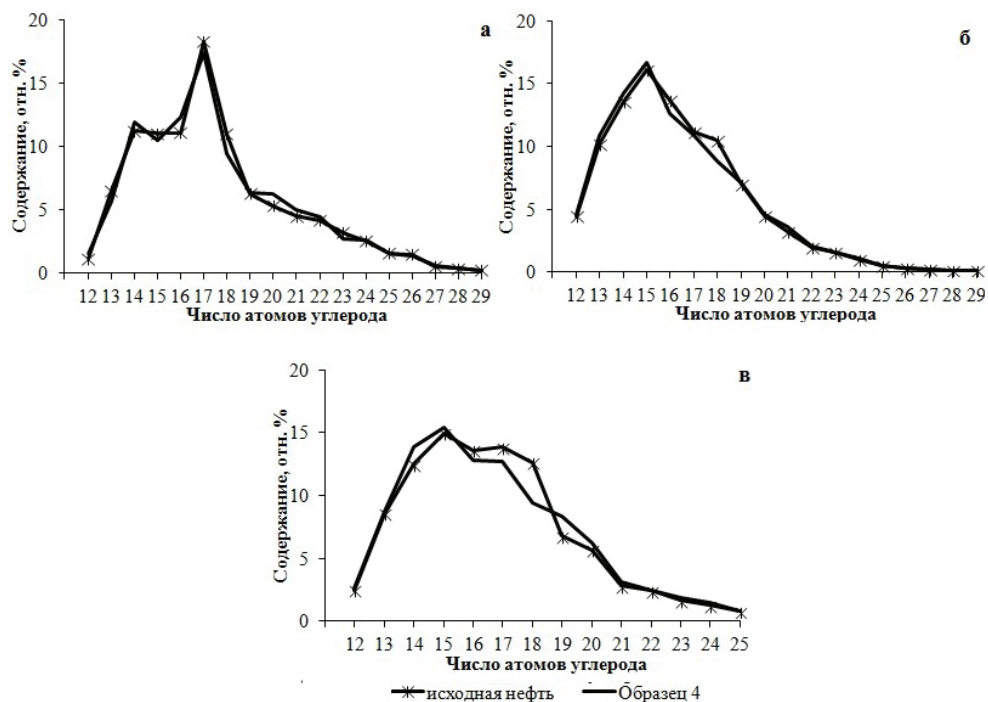


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение: а) н-алканов, б) н-алкилбензолов в) алкилциклогексанов

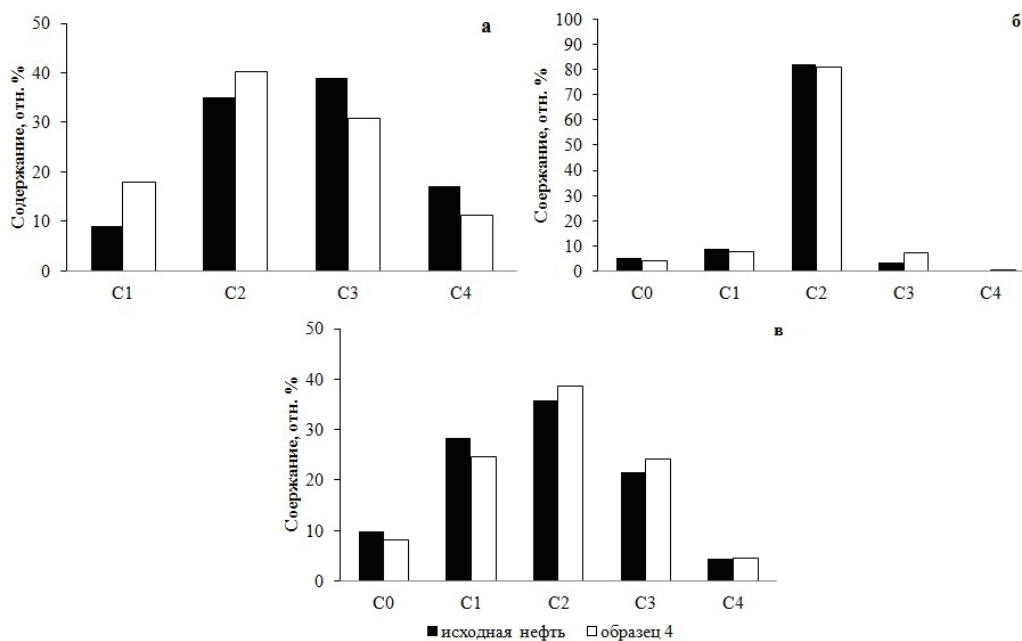


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение: а) нафталинов, б) фенантренов в) дибензотиофенов

В составе *n*-алканов и *n*-алкилбензолов присутствуют соединения с числом атомов углерода в молекуле от 12 до 29 с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Максимум в распределении *n*-алканов приходится на гомолог C₁₇, в распределении алкилбензолов – на гомолог C₁₅ (рис. 2 а, б). Основную массу составляют низкомолекулярные гомологи (C₁₄–C₁₈). В случае *n*-алканов на их долю приходится 62,6 и 61,5 отн. %, в случае *n*-алкилбензолов – 64,9 и 63,4 отн. % Циклоалканы представлены гомологическим рядом соединений от C₁₂ до C₂₅ (рис. 2, в). Явное преобладание в их масс-спектрах фрагментного иона с *m/z* 83 позволяет отнести их к алкилциклогексанам. Так же как и для алифатических и ароматических УВ, их основную массу (67,6 и 64,3 отн. %) составляют C₁₄–C₁₈ гомологи.

Бициклические УВ представлены C₁–C₄ алкилнафталинами, трициклические – фенантrenom и C₁–C₄ алкилгомологами. Среди гомологов нафталина преобладают C₂–C₃-производные (73,7 и 71,0 отн. %), среди гомологов фенантрена – C₂-производные (81,8 и 80,7 отн. %) (рис. 3 а, б). В составе дибензотиофенов установлен первый член гомологического ряда и его C₁–C₄ гомологи, с преобладанием C₂-гомологов (35,8 и 38,5 отн. %) (рис. 3, в).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications / Ed. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson. – Elsevier, 2009. – 621 p.
2. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223 с.
3. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е. Наноразмерные порошки металлов – катализаторы окисления углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 5. – С. 23–27.
4. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья / Л.А. Зекель, Н.В. Краснобаева, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 22–30.
5. Синтез Фишера–Тропша в сларри-реакторе в присутствии синтезированных *in situ* в углеводородной среде наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов / С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова, М.В. Куликова, А.С. Лядов, С.А. Сагитов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 3. – С. 171–176.
6. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головки, В.В. Козлов, Т.А. Федущак // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 4. – С. 11–13.
7. Мурзагалеев Т.М., Восмериков А.В., Головки А.К. Превращение тяжелого углеводородного сырья в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 113–116.
8. Крекинг тяжелой нефти в присутствии цеолита Y, модифицированного нанопорошком никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головки, Т.А. Федущак, В.Д. Огородников // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия «Химия». – 2012. – № 5. – С. 223–234.

Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в процессе обработки нефти порошками железа и меди ее качественный состав практически не меняется.

Введение порошков в нефтяную систему сопровождается ростом суммарного содержания смолисто-асфальтовых веществ (с 15 до 20 отн. %), в составе которых возрастает доля асфальтенов (с 15 до 23 отн. %) и снижается доля смол (с 85 до 77 отн. %). Наиболее ярко это проявляется для нефти, обработанной порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта.

Присутствие порошков в системе приводит к увеличению содержания ароматических структур и карбонильных функциональных групп в маслах и смолисто-асфальтовых веществах.

В составе углеводородов и гетероатомных соединений исследуемых образцов установлены одинаковые гомологические ряды *n*-алканов (C₁₂–C₂₉), алкилциклогексанов (C₁₂–C₂₅), алкилбензолов (C₁₂–C₂₉), (C₁–C₄)-алкилнафталинов, (C₀–C₄)-фенантренов и (C₀–C₄)-дибензотиофенов. Для нефти, обработанной порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта, характерно двукратное снижение соединений дибензотиофенового ряда (с 0,100 до 0,053 г·10³).

9. Физико-химические свойства и активность нанопорошковых катализаторов гидродесульфирования дизельной фракции / Т.А. Федущак, Т.В. Петренко, А.В. Восмериков, Д.А. Канашевич, С.П. Журавков, Л.М. Величина // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 444–448.
10. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520 с.
11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
12. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
13. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
14. Головки А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 282–293.
15. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum / R. Alexander, R.I. Kagi, S.J. Rowland, P.N. Sheppard, T.V. Chirila // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. – P. 385–395.
16. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons / H. Budzinski, Ph. Garrigues, M. Radke, J. Connan, J. Oudin // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – P. 917–926.
17. Сергун В.П., Мин Р.С. Сернистые соединения в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 86–91.
18. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.
19. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.

Поступила 14.02.2014 г.

THE EFFECT OF METAL POWDERS ON OIL COMPONENT COMPOSITION

Evgeniya B. Golushkova,

Cand. Sc., Tomsk polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: egol74@mail.ru

Elena Yu. Kovalenko,

Cand. Sc., SB RAS Institute of petroleum chemistry,
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4.
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko,

Dr. Sc., SB RAS Institute of petroleum chemistry,
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4.
E-mail: dissovvet@ipc.tsc.ru

The relevance of the work is caused by the need for manufacturing new materials for petroleum processing based on metal-containing powders.

The main aim of the study: *To estimate the impact of metal-containing powders on oil chemical composition when being processed with the materials based on such powders.*

The methods used in the study: *elemental analysis, FTIR spectra, proton magnetic resonance spectroscopy, chromato-mass-spectrometry.*

The results: *it was found out that entering the powders into oil system results in increase in the total content of resinous-asphaltenic materials, in which the proportion of asphaltenes increases and the proportion of resins decreases. It is distinguished, that the presence of powders in the system results in growth of aromatic structures, carbonyl functional groups in oils and resinous-asphaltenic materials. All mentioned alterations are more evident for the oil treated with iron powder modified by nickel and cobalt ions. The same set of compounds is identified in the composition of heteroatomic compounds of the tested samples. A double-folded reduction of dibenzothiophene derivatives is typical for the oil treated with iron powder modified by nickel and cobalt ions. This may be due to chemisorption of heteroorganic compounds on the surface of the powders and the formation of complex compounds between oil organic components and metals contained in the powders.*

Key words:

Petroleum, hydrocarbons, heteroorganic compounds, metallic powder.

REFERENCES

1. *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. Ed. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson. Elsevier, 2009. 621 p.
2. Ilyin A. P., Nazarenko O.B., Tikhonov D.V. *Osobennosti polucheniya nanoporoshkov v usloviyakh elektricheskogo vzryva* [Features of obtaining nanopowders under electrical explosion]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2013. 223 p.
3. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Sirotkina E.E. Nanorazmernye poroshki metallov – katalizatory okisleniya uglevodorodov [Nanosized metallic powders – hydrocarbon oxidation catalysts]. *Neftepererabotka i neftekhimiya, Nauchno-tekhnicheskie dos-tizheniya i peredovoy opyt*, 2010, no. 5, pp. 23–27.
4. Zekel L.A., Krasnobayeva N.V., Kadiev Kh.M., Khadzhiyev S.N., Shpirt M.Ya. Primeneniye nanokataliticheskikh sistem dlya glubokoy pererabotki ugley i tyazhelogo neftyanogo syr'ya [Application of nanocatalytic systems for deep processing of coal and heavy petroleum feedstock]. *Khimiya tverdogo topliva*, 2010, no. 6, pp. 22–30.
5. Khadzhiyev S.N., Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A. Sintez Fishera–Tropscha v slarri-reaktore v prisutstvii sintezirovannykh in situ uglevodorodnoy srede nanorazmernykh kobaltsoderzhashchikh katalizatorov [Fischer–Tropsch synthesis in a slurry reactor in the presence of nanosized cobalt catalysts synthesized in situ in a hydrocarbon medium]. *Neftekhimiya*, 2013, vol. 53, no. 3, pp. 171–176.
6. Murzagaleev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Kozlov V.V., Fedushchak T.A. Kreking tyazheloy nefi v prisutstvii nanoporoshka nikelya [Heavy oil cracking with nickel nanopowder]. *Neftepererabotka i neftekhimiya, Nauchno-tekhnicheskie dos-tizheniya i peredovoy opyt*, 2011, no. 4, pp. 11–13.
7. Murzagaleev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K. Prevrashcheniye tyazhelogo uglevodorodnogo syr'ya v prisutstvii tselitnykh katalizatorov razlichnogo strukturnogo tipa [Conversion of heavy hydrocarbons in the presence of zeolite catalysts of different structural type]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011, vol. 319, no. 3, pp. 113–116.
8. Murzagaleev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Fedushchak T.A., Ogorodnikov V.D. Kreking tyazheloy nefi v prisutstvii tselita Y, modifitsirovannogo nanoporoshkom nikelya [Heavy oil cracking with zeolite Y modified by nickel nanopowder]. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2012, no. 5, pp. 223–234.
9. Fedushchak T.A., Petrenko T.V., Vosmerikov A.V., Kanashevich D.A., Zhuravkov S.P., Velichkina L.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva i aktivnost nanoporoshkovykh katalizatorov gidrodesulfirovaniya dizelnoy fraktsii [Physicochemical properties and activity of nanopowder catalysts in the hydrodesulfurization of diesel fraction]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2012, vol. 86, no. 3, pp. 444–448.
10. *Metallicheskiye poroshki i poroshkovye materialy: spravochnik* [Metal powders and powder materials: directory]. Ed. by Yu.V. Levinsky. Moscow, Ekomet, 2005. 520 p.
11. Smit A. *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied infrared spectroscopy]. Translated from English. Moscow, Mir, 1982. 328 p.
12. Ogorodnikov V.D. YaMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR spectroscopy as the method of studying the chemical composition of crude oils]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefi* [Instrumental methods for oil investigation]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka, 1987. pp. 49–67.

13. Petrov A.I.A. *Uglevodorody nefiti* [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka, 1984. 264 p.
14. Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. Geokhimiicheskaya kharakteristika neftey Zapadnoy Sibiri po sostavu alkilbenzovolov [Geochemical characterization of oils of the West Siberia by alkylbenzene composition]. *Geokhimiya*, 2000, no. 3, pp. 282–293.
15. Alexander R., Kagi R.I., Rowland S.J., Sheppard P.N., Chirila T.V. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, pp. 385–395.
16. Budzinski H., Garrigues Ph., Radke M., Connan J., Oudin J. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 917–926.
17. Sergun V.P., Min R.S. Sernistye soedineniya v neftyakh yursko-paleozoyskogo kompleksa Zapadnoy Sibiri [Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic-Paleozoic Play in Western Siberia]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 86–91.
18. Bolshakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov* [The infrared spectra of arenes]. Novosibirsk, Nauka, 1989. 230 p.
19. Bagry E.I., Nekhaev A.I. Neftekhimiya i zashchita okruzhayushchey sredy [Petrochemistry and environment protection]. *Neftekhimiya*, 1999, vol. 39, no. 2, pp. 83–97.

УДК 544.72

КАРБОНИЗАЦИЯ ПРОДУКТА НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Усольцева Наталья Васильевна,

ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

Коробочкин Валерий Васильевич,

д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Балмашнов Михаил Александрович,

канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mihab@tpu.ru

Долинина Алеся Сергеевна,

ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: asa87asa87@mail.ru

Электрохимическим окислением меди и алюминия под действием переменного тока получена оксидная система, состоящая из оксида меди (I) и бемита. Продукт электролиза подвергнулся искусственной карбонизации путем пропускания газообразного диоксида углерода через его суспензию и самопроизвольной карбонизации на воздухе с целью получения медь-алюминиевого гидроксокарбоната. Искусственная карбонизация не позволяет получить продукт требуемого состава – формируется гидроксокарбонат меди. В условиях самопроизвольной карбонизации наиболее интенсивно фазовые превращения протекают при хранении продукта электролиза в растворе электролита (хлорид натрия) при периодическом перемешивании системы и максимальной возможной площади поверхности контакта фаз. Взаимодействие продукта электролиза с электролитом приводит к формированию гидроксохлорида меди. Снижение концентрации раствора электролита замедляет процесс фазового превращения, однако препятствует взаимодействию продукта электролиза с ионами электролита: единственной медьсодержащей фазой в составе продукта карбонизации является медь-алюминиевый гидроксокарбонат.

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, диоксид углерода, карбонизация, фазовый состав.

Введение

Разработанная технология электрохимического окисления металлов под действием переменного тока с получением наноразмерных оксидов металлов и их систем [1] была использована для синтеза

медь-алюминиевой оксидной системы [2–6]. Показано [7], что продукты электрохимического окисления подвергаются карбонизации на воздухе за счет диоксида углерода, содержащегося в нем. Продуктами карбонизации являются гидроксо-

карбонат меди и медь-алюминиевый гидроксокарбонат (соединение из класса слоистых двойных гидроксидов – СДГ). Последнее соединение представляет особый интерес, поскольку обладает эффектом памяти. Относительно СДГ, эффект памяти заключается в регенерации слоистой структуры продукта термообработки СДГ (оксидной системы) при контакте со средой, содержащей соответствующие ионы (карбонат-ионы) [8–10].

Самопроизвольная карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия рассматривается как экономичный способ формирования слоистого двойного гидроксида, термообработка которого позволяет получать регенерируемый материал для обратимого извлечения загрязнений из жидких и газообразных сред [11].

Цель работы – исследование влияния условий карбонизации на фазовый состав продукта и определение условий получения слоистого двойного гидроксида как единственного медьсодержащего соединения в составе продукта карбонизации медь-алюминиевой оксидной системы, полученной электрохимическим окислением соответствующих металлов под действием переменного тока.

Экспериментальная часть

Методика неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия представлена в [12].

Электрохимическое окисление под действием переменного тока с растворимыми медными (марка М1) и алюминиевыми (марка А0) электродами проводилось в растворах электролитов (хлорид натрия, хлорид калия марки «ч.д.а.») с концентрацией 3 мас. % при температуре 90 °С и плотности тока 1 А/см².

Карбонизация проводилась самопроизвольно на воздухе и за счет диоксида углерода, полученного при разложении гидрокарбоната натрия и пропускаемого через суспензию продукта электролиза в растворе электролита. При самопроизвольной карбонизации продукт электролиза хранился в растворе электролита до полного завершения процесса фазового превращения (послойная карбонизация), или суспензия продукта электролиза подвергалась периодическому перемешиванию (объемная карбонизация).

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, в следующих условиях: $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $I=25$ мкА, $U=35$ кВ, скорость съемки – 4 θ /мин, область сканирования углов 10–70°. Идентификация фаз, входящих в состав образцов, проводилась с помощью базы данных PDF 2.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам рентгенофазового анализа продукт электролиза, высушенный при остаточном давлении 3...5 кПа с целью предотвращения изменения его фазового состава, состоит из оксида

меди (I) и оксигидроксида алюминия (бемита) [7]. В процессе карбонизации изменение окраски образцов с желтой, характерной для Cu_2O , на голубую или зеленую окраску продуктов превращения свидетельствует об изменении фазового состава образцов.

Для карбонизации диоксид углерода, образующийся при разложении гидрокарбоната натрия по реакции (1), пропускался через суспензию продукта электролиза.



Поскольку в процессе барботаж фазовое превращение не наблюдалось, полагали, что карбонизация происходит за счет растворившегося диоксида углерода.

При барботаже нерастворенного диоксида углерода через раствор гидроксида кальция по реакции (2) образуется карбонат кальция, выпадающий в осадок.



Тонкий слой продуктов превращения на поверхности осадка появлялся через сутки. Образцы хранились в растворе в статических условиях до завершения фазового превращения. Для того чтобы избежать воздействия воздушной среды на состав продукта после искусственной карбонизации продукт электролиза не отмывался от ионов электролита и сушился при остаточном давлении 3–5 кПа, затем в сушильном шкафу при температуре 110 °С в среде воздуха (рис. 1, 1).

Согласно результатам рентгенофазового анализа высушенных образцов, наибольшую интенсивность имеют рефлексы такого медьсодержащего соединения, как гидроксокарбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (№ 41–1390). Также имеются следы непрореагировавшего оксида меди Cu_2O (№ 5–0667). Широкие рефлексы на рентгенограмме принадлежат слабоокристаллизованному бемиту AlOOH (№ 17–0940) (рис. 1, 1).

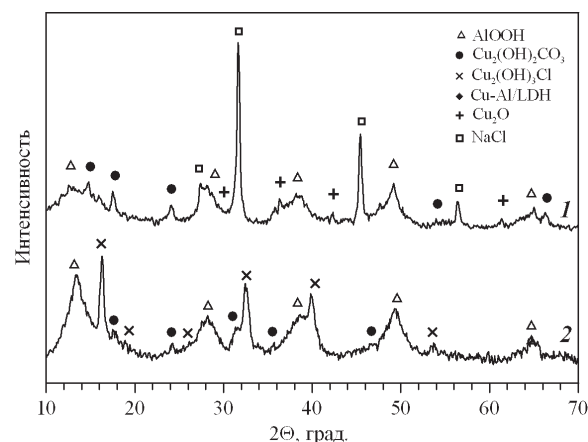


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после искусственной карбонизации и сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (1) и на воздухе (2)

Вследствие отсутствия фазы медь-алюминиево-го гидрокарбоната, представляющей наибольший интерес, карбонизация с использованием не-природного источника диоксида углерода нецелесообразна. Тем не менее, не следует оставлять без внимания факт того, что карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия может быть осуществлена. Каково бы ни было применение продукта электролиза, в том числе содержащего карбонаты, его следует отделить от ионов электролита. В данной работе выделение целевого продукта проводилось методом декантации. При отстаивании продукт электролиза, подвергнутый искусственной карбонизации, контактировал с воздушной средой. Таким образом, сушка при минимальном остаточном давлении не имела смысла.

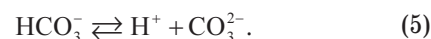
Старение в растворе в процессе отстаивания приводит к формированию основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (№ 19–0389) (рис. 1, 2).

Различие фазового состава продуктов естественной и искусственной карбонизации, по-видимому, обусловлено содержанием растворенного диоксида углерода в надосадочной жидкости. В условиях естественной карбонизации пониженное содержание растворенного диоксида углерода приводит к формированию медь-алюминиевого гидрокарбоната, а повышенное способствует образованию основного карбоната меди [13]. При пониженном содержании растворенного оксида углерода в надосадочной жидкости, о чем свидетельствует низкая скорость процесса карбонизации, формируется только медь-алюминиевый гидрокарбонат. Достаточно высокое содержание растворенного диоксида углерода создает условия, благоприятные для формирования обоих указанных выше углеродсодержащих фаз. Наибольшее содержание растворенного диоксида углерода при условии искусственной карбонизации приводит к формированию гидрокарбоната меди и исключает возможность формирования медь-алюминиевого гидрокарбоната. Барботаж газообразного диоксида углерода, образующегося при разложении гидрокарбоната натрия, через суспензию продукта электролиза приводит к значительному насыщению надосадочной жидкости диоксидом углерода. Об этом свидетельствует тот факт, что надосадочная жидкость, оставшаяся после полной карбонизации части продукта электролиза, была использована для последовательной карбонизации того же продукта.

Самопроизвольная карбонизация продукта электролиза происходит за счет диоксида углерода, содержащегося в воздухе. Константа равновесия реакции



составляет $1,7 \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует о том, что подавляющее количество оксида углерода растворено в воде или водном растворе. То небольшое количество угольной кислоты, которое образовалось, диссоциирует в две ступени:



Реакции (3)–(5) находятся в равновесии, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье в более кислой среде преобладает CO_2 , в более щелочной – CO_3^{2-} , а в нейтральной – HCO_3^- .

Связывание гидрокарбонат-ионов за счет формирования гидрокарбонатов приводит к смещению вправо равновесия обеих реакций, следовательно, способствует растворению диоксида углерода.

Процесс карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе протекает не во всем объеме осадка, а, начинаясь сверху слоя осадка, распространяется вглубь. Полагаем, что низкое содержание диоксида углерода в воздухе (0,03–0,04 % об.) [13], следовательно в растворе, недостаточно для полной карбонизации продукта электролиза. Таким образом, непрерывный подвод реагентов, ответственных за карбонизацию, является необходимым условием для проведения процесса полной карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия.

Поскольку подвод реагентов, ответственных за карбонизацию, зависит от условий контакта продукта электролиза с воздушной средой, было проведено комплексное исследование факторов, определяющих условия контакта фаз.

На основании предварительных исследований были выделены следующие факторы: природа и концентрация раствора электролита, перемешивание системы, высота слоя раствора над осадком и площадь поверхности контакта фаз.

Природа электролита и концентрация его раствора

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия проводилось при условиях, обеспечивающих стабильность работы установки и окисление металлов с высокой скоростью (табл. 1).

Таблица 1. Состав продуктов электролиза, полученных в растворах электролитов разной природы

Электролит	Условия синтеза				Результаты			
	C, мас. %	t, °C	i, А/см ²	U, В	Скорость окисления металла, г/см ² ·ч		Содержание компонента, мас. %	
					Cu	Al	Cu ₂ O	Al(OH)
NaCl	3	90	1	19,5	0,176	0,345	20,5	79,5
KCl	3	90	1	18,0	0,093	0,333	12,4	87,6

Как следует из табл. 1, при проведении процесса окисления в растворе хлорида натрия скорость окисления меди примерно в 2 раза выше, чем в случае, когда электролитом является хлорид калия. В то же время природа электролита не влияет на скорость окисления алюминия.

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока характеризуется низким выходом по току вследствие протекания обратных

реакций восстановления ионов металлов при смене направления тока. Увеличение скорости окисления, следовательно выхода по току, для металлов с положительным значением стандартного электродного потенциала (например, меди) достигается увеличением продолжительности катодной поляризации при потенциале электрода, достаточном для протекания электрохимической реакции образования водорода [14], посредством варьирования условий синтеза, в том числе концентрации раствора электролита [12]. Поскольку электропроводность раствора хлорида натрия ниже, чем раствора хлорида калия [15], необходимо приложить большее напряжение на преодоление сопротивления раствора NaCl. Это приводит к смещению потенциала электрода и увеличению продолжительности водородной деполаризации в растворе хлорида натрия, следовательно, к увеличению скорости окисления меди.

В меньшей степени катодное восстановление ионов металла характерно для металлов, стандартные электродные потенциалы которых имеют отрицательные значения (например, алюминия), поскольку основным катодным процессом является процесс образования водорода [14]. Таким образом, значительного изменения скорости процесса окисления металла удается добиться только варьированием энергетических параметров установки.

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия был разделен на 3 части по 150 мл и залит раствором электролита (образцы 1 и 4), дистиллированной водой и раствором электролита (образцы 3 и 6), разбавленным дистиллированной водой в соотношении 1:1 (образцы 2 и 5). Общая высота суспензии продукта электролиза в растворе электролита во всех случаях составляла 40 мм. После осаждения высота слоя осадка составляла около 10 мм. Аналогичные процедуры были проведены для образцов, полученных в растворе хлорида калия (табл. 2).

Таблица 2. Влияние природы и концентрации раствора электролита на скорость процесса фазового превращения

№	Электродлит	Объем суспензии, мл	Объем добавки, мл	Природа добавки *	$\tau_{\text{н}}$, сут.	τ , сут.
1	хлорид натрия	150	300	раствор электролита	1	6
2		150	150	раствор электролита	1	6
3		150	300	дист. вода	4	8**
4	хлорид калия	150	300	раствор электролита	1	10
5		150	150	раствор электролита	1	10
6		150	300	дист. вода	4	11**

* Концентрация раствора соответствует концентрации раствора, в котором проводился процесс электрохимического окисления (3 мас. %).

** Продукт имеет серый оттенок вследствие образования оксида меди (II).

Независимо от природы электролита при снижении концентрации раствора, в котором проводился процесс фазового превращения, с 3 мас. % (образцы 1 и 4) до ~2 мас. % (образцы 2 и 5) изменение фазового состава продуктов электрохимического окисления меди и алюминия начинается через сутки ($\tau_{\text{н}}=1$). Разбавление раствора дистиллированной водой до ~1 мас. % (образцы 3 и 6) замедляет процесс фазового превращения настолько, что требуется 4 суток для его начала ($\tau_{\text{н}}=4$). Все образцы 1–6 перемешивали и добавляли в них дистиллированную воду до метки взамен испарившейся при комнатных условиях. Каждые последующие сутки хранения продукта электролиза в растворе приводят к образованию слоя толщиной от 1,5 до 3 мм (высота слоя, образующегося за сутки, увеличивается со временем) и завершаются перемешиванием суспензии и добавлением дистиллированной воды до метки.

Через 6 суток фазовые превращения образцов 1 и 2, полученных в растворе хлорида натрия и хранившихся в относительно концентрированных растворах (2 и 3 мас. %) данного электролита, завершились ($\tau=6$). Полное превращение образца 3, хранившегося в растворе с относительно низкой концентрацией (1 мас. %), требует 8 суток ($\tau=8$). Для завершения процесса фазового превращения образцов, полученных и хранившихся в растворе хлорида калия, требуется, соответственно, 10 (образцы 4 и 5) и 11 (образец 6) суток.

Серый оттенок продуктов карбонизации, залитых дистиллированной водой (образцы 3 и 6), свидетельствует о формировании оксида меди (II) наряду с основными карбонатами.

При хранении образцов в растворе без перемешивания, независимо от концентрации раствора, для завершения процесса фазового превращения потребуется 12 суток.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о влиянии природы и концентрации электролита на скорость процесса фазового превращения. Наиболее интенсивно процесс протекает при хранении продукта электролиза в растворе хлорида натрия с концентрацией, соответствующей концентрации раствора, в котором проводился электрохимический процесс.

Сравнение интенсивностей рефлексов медьсодержащих соединений, входящих в состав образцов, показало (рис. 2), что независимо от концентрации раствора электролита наибольшую интенсивность имеют рефлексы основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (№ 19–0389). При хранении продукта электролиза в растворе электролита (образец 1) частично протекает процесс карбонизации с формированием медь-алюминиевого гидроксокарбоната $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9}\cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (№ 46–0099). При контакте продукта электролиза с разбавленным раствором электролита карбонаты не образуются, а происходит формирование незначительного количества оксида меди CuO (№ 5–0661), придающего образцу серый оттенок.

Полагали, что скорость процесса карбонизации определяется содержанием растворенного диоксида углерода. Однако установленная предпочтительная карбонизация в растворе электролита противоречит литературным данным [13], согласно которым растворимость диоксида углерода в растворе хлорида натрия ниже, чем в воде, и снижается с ростом концентрации электролита. Это может быть объяснено следующим образом. При хранении дисперсной фазы, в частности продукта электролиза, в растворе электролита ионы электролита входят в состав двойного электрического слоя (ДЭС) мицелл. Карбонизация происходит вследствие самопроизвольного замещения анионов (в нашем случае хлорид-ионов) карбонат-ионами [11]. По мере снижения концентрации раствора электролита уменьшается количество анионов в ДЭС и происходит пептизация продукта электролиза. Поскольку разрушение образовавшихся гидроксидных мостиков между частицами со встраиванием карбонат-ионов в состав ДЭС является более длительным процессом, карбонизация образцов в относительно разбавленных растворах протекает медленнее (образцы 3 и 6, табл. 2).

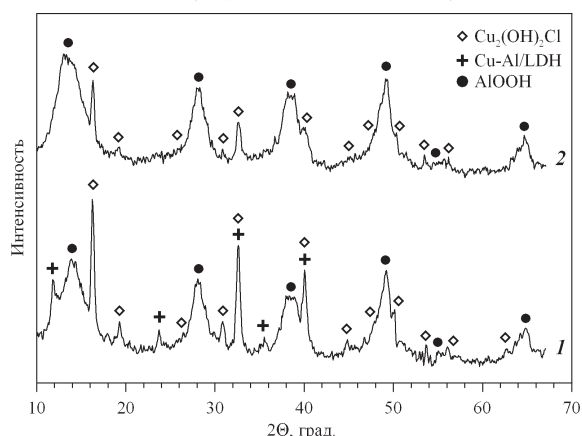


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % (1) и в растворе электролита, разбавленном водой в соотношении 1:1 (2)

Содержание оксида меди (I) в составе образца, полученного и хранившегося в растворе хлорида натрия, значительно больше, чем в составе образца, для синтеза и карбонизации которого использовался раствор хлорида калия (табл. 1). В то же время на карбонизацию большего количества оксида меди (I) требуется меньше времени (табл. 2). Это обусловлено повышенной реакционной способностью продукта, электрохимический синтез которого проводился в более неравновесных условиях (в растворе хлорида натрия): указанное ранее увеличение общего напряжения в системе при проведении процесса в растворе хлорида натрия повышает амплитудные значения потенциала переменного тока, следовательно, скорость изменения потенциала [14].

Таким образом, использование хлорида натрия предпочтительно не только потому, что NaCl является электролитом, обеспечивающим протекание процесса электрохимического окисления меди и алюминия с наибольшей скоростью, но и вследствие повышенной реакционной способности продукта электролиза.

Высота слоя раствора над осадком

Полагаем, что насыщение раствора ионами карбонизации по реакциям 3 и 4 происходит самопроизвольно до тех пор, пока содержание этих ионов на границе продукт электролиза – раствор не достигнет значения, необходимого для протекания процесса карбонизации и формирования основных карбонатов. Предполагая постоянство коэффициента диффузии ионов в растворе, можно утверждать, что высота слоя раствора над осадком (длина пути диффузии ионов от поверхности раствора до осадка) влияет на скорость процесса карбонизации.

Продукт электролиза в растворе хлорида натрия был разделен на 5 частей по 150 мл. Каждая часть была помещена в мерный стакан на 3000 мл и залита определенным количеством раствора электролита, концентрация которого соответствует концентрации раствора, в котором проводился процесс электрохимического окисления. Использование раствора одной концентрации для проведения процесса электрохимического окисления и для карбонизации необходимо для того, чтобы исключить влияние концентрации раствора электролита на процесс карбонизации, поскольку все образцы заливались разным количеством электролита до общего объема системы от 300 до 1250 мл (табл. 3). Равные части продукта электролиза (150 мл) были помещены в мерные стаканы одинакового объема (3000 мл). Следовательно, общая высота системы является характеристикой высоты слоя раствора над осадком.

Таблица 3. Условия проведения экспериментов по исследованию влияния высоты суспензии на скорость процесса карбонизации

№ обр.	Объем суспензии, мл	Общий объем суспензии, мл	Высота слоя осадка, мм	Общая высота суспензии, мм
1	150	300	10	30
2	150	500	10	42
3	150	750	10	60
4	150	1000	10	77
5	150	1250	10	95

Независимо от высоты слоя раствора достаточно одних суток для начала процесса фазового превращения, по истечении которых суспензия перемешивалась и добавлялась дистиллированная вода (20 мл) до метки взамен испарившейся при комнатных условиях. Продукт электролиза оседал в течение 0,5 часа, высота слоя осадка – 10 мм. В течение каждых последующих суток хранения про-

дукта электролиза в растворе происходило образование слоя продуктов превращения толщиной от 1,5 до 3 мм (высота слоя, образующегося за сутки, увеличивается со временем). Суспензия перемешивалась и добавлялась дистиллированная вода до метки. Через 9 суток карбонизация всех образцов завершилась.

Результаты проведенного исследования показывают, что вопреки ожиданиям скорость процесса превращения продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия не зависит от высоты надосадочной жидкости. Ее влияние, по-видимому, нивелируется перемешиванием, в ходе которого раствор насыщается диоксидом углерода.

Площадь поверхности контакта фаз

Вследствие низкого содержания диоксида углерода в воздухе, следовательно в растворе, непрерывный подвод реагентов, ответственных за карбонизацию, является необходимым условием для полной карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия. Таким образом, скорость процесса карбонизации зависит от площади поверхности контакта фаз воздух–раствор электролита (S).

Поскольку установлено, что в условиях периодического перемешивания суспензии высота слоя раствора не влияет на скорость процесса карбонизации, для оценки влияния площади поверхности контакта фаз продукт электролиза разделили на 3 части, которые поместили в конические колбы и залили различным количеством раствора электролита до общего объема 100, 200 и 300 мл. Диаметры (d) и площади (S) поверхности контакта фаз представлены в табл. 4. Суспензия перемешивалась 1 раз в сутки.

На поверхности образцов 1 и 2, для которых площади поверхности контакта фаз различаются незначительно, достаточно 1 суток для начала процесса фазового превращения, в то время как для заметной карбонизации образца 3 со значительно меньшей площадью поверхности контакта фаз требуется 5 суток. Карбонизация образцов 1 и 2 завершается через 20 суток, а образца 3 – через 30 суток.

Таблица 4. Условия проведения экспериментов по исследованию влияния площади поверхности контакта фаз на скорость процесса карбонизации

№ обр.	Объем суспензии, мл	Общий объем, мл	Высота слоя осадка, мм	Общая высота, мм	d , мм	$S \cdot 10^{-3}$, мм ²
1	100	100	15	30	85	5,7
2	100	200	15	40	70	3,9
3	100	300	15	95	40	1,3

Установлено, что площадь поверхности контакта фаз оказывает влияние на скорость процесса карбонизации: наиболее интенсивно карбонизация протекает в случае максимальной площади поверхности контакта фаз.

Перемешивание суспензии

Замечено замедление процесса фазового превращения при увеличении высоты слоя продуктов превращения. По нашему мнению причина резкого замедления процесса состоит в том, что образующийся слой препятствует проникновению ионов карбонизации к непрореагировавшим слоям продукта электролиза. В этом случае перемешивание системы должно устранить препятствие для карбонизации, снизив диффузионное торможение, и позволить сократить продолжительность процесса карбонизации.

Для оценки влияния перемешивания на скорость процесса карбонизации была проведена серия экспериментов по карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия под раствором электролита в статическом режиме и при периодическом перемешивании при разной высоте слоя осадка. Условия карбонизации приведены в табл. 5.

Таблица 5. Влияние режима карбонизации на продолжительность процесса

№ обр.	Высота слоя осадка, мм	Условия карбонизации	Режим карбонизации	τ , сут.
1	10	Хранение в растворе	послойный	12
2	10	Перемешивание через сутки	объемный	6
3	15	Хранение в растворе	послойный	35*
4	15	Перемешивание через сутки	объемный	20

* прекращение процесса фазового превращения.

Продукт электролиза разделили на 4 части по 150 мл. Два образца поместили в конические колбы объемом 1000 мл (образцы 1, 2), другие два – в конические колбы объемом 250 мл (образцы 3, 4). Раствор электролита добавили к каждому из 4 образцов так, что высота суспензии составила 40 мм. Все части суспензии продукта электролиза поместили в конические колбы большого и малого диаметра и залили раствором электролита так, что высота слоя суспензии составила 40 мм. После осаждения высота слоя осадка составила 10 (образцы 1, 2) и 15 мм (образцы 3, 4).

Образцы 1 и 3 не подвергались никаким изменениям в процессе карбонизации, в то время как образцы 2 и 4 перемешивались по мере образования слоя, то есть через сутки. Фазовое превращение образца 2 с высотой слоя осадка 10 мм завершилась через 6 суток, в то время как для полного превращения образца 1 потребовалось 12 суток. Увеличение высоты слоя осадка до 15 мм приводит к значительному увеличению продолжительности процесса. Для полного превращения образца 4, подвергавшегося периодическому перемешиванию, требуется 20 суток, то есть в три раза больше, чем для образца 1. Послойная карбонизация в тех же условиях (образец 3) прекратилась через 35 су-

ток. Более продолжительное хранение продукта электролиза в растворе приводит к окислению оксида меди (I) до оксида меди (II).

Старение в растворе электролита в статических условиях приводит к формированию основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ и медь-алюминиевого гидрокарбоната. Периодическое перемешивание системы позволяет избежать формирования основного хлорида меди и дает возможность получения системы, основной медьсодержащей фазой в составе которой является медь-алюминиевый гидрокарбонат (рис. 3).

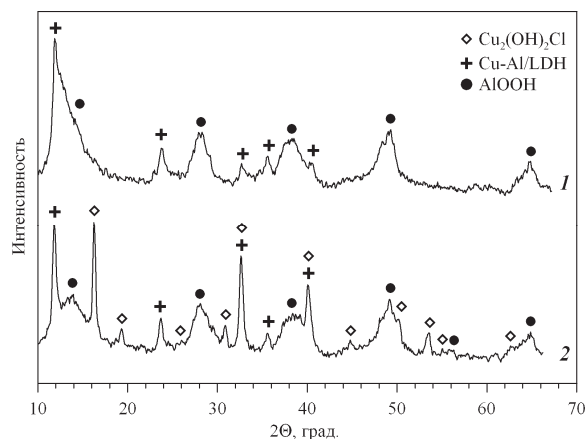


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации в растворе хлорида натрия при периодическом перемешивании (1) и в статических условиях (2)

Несмотря на то, что фазовые превращения наиболее интенсивно протекают в растворе электролита, необходимость своевременного перемешивания суспензии во избежание формирования основных хлорида или карбоната меди предопределила исследование процесса карбонизации в растворе электролита с пониженной концентрацией.

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % (условия см. в табл. 1) отмывался от ионов электролита методом декантации. В мерный стакан на 5000 мл помещали суспензии продукта электролиза и дистиллированную воду. После осаждения продукта электролиза надосадочная жидкость сливалась, а к осадку добавлялась дистиллированная вода. Декантация надосадочной жидкости и добавление дистиллирован-

ной воды проводилось 5 раз. Рентгенограммы образца, высушенного при остаточном давлении 3–5 кПа, и образца, сушка которого проводилась на воздухе, представлены на рис. 4.

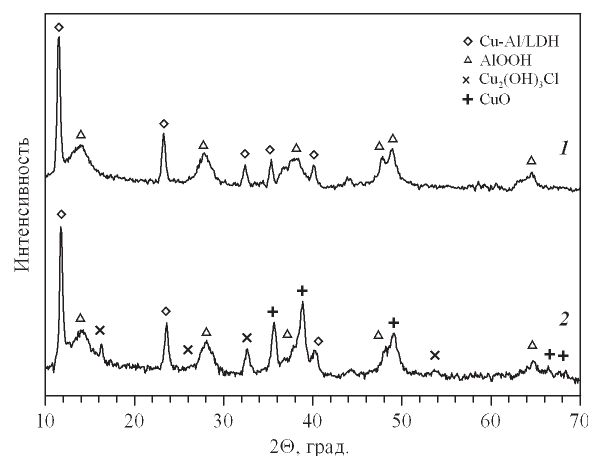


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации, сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (1) и сушки на воздухе (2)

Медь-алюминиевый гидрокарбонат является единственной медьсодержащей фазой в составе образца, высушенного при минимальном остаточном давлении (рис. 3, 1) в то время как старение образца в растворе с минимальным содержанием электролита приводит к формированию некоторого количества основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ (рис. 3, 2).

Выводы

1. Искусственная карбонизация продукта электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока приводит к формированию гидрокарбоната меди.
2. В условиях самопроизвольной карбонизации на воздухе протекает процесс формирования медь-алюминиевого гидрокарбоната, интенсифицируемый перемешиванием системы и увеличением площади поверхности контакта фаз воздух – раствор электролита.
3. Увеличение концентрации раствора электролита (хлорид натрия) повышает скорость процесса фазового превращения, но приводит к взаимодействию продукта электролиза с ионами электролита с формированием основного хлорида меди.
3. Kovanda F., Jiratova 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.
4. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts / S.R. Segal, K.B. Anderson, K.A. Carrado, Ch.L. Marshall // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 231. – Iss. 1–2. – P. 215–226.
5. Britto S., P. Kamath V. Thermal, solution and reductive decomposition of Cu-Al layered double hydroxides into oxide pro-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water / P.A. Massa, M.A. Ayude, R.J. Fenoglio, J.F. Gonzalez, P.M. Haure // *Latin American Applied Research*. – 2004. – V. 34. – № 3. – P. 133–140.

- ducts // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – Iss. 5. – P. 1193–1199.
6. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer / R. Trujillano, M.J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives // Physica B. – 2006. – V. 373. – P. 267–273.
 7. 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.
 8. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – 499 p.
 9. Structure and Bonding. V. 119. Layered Double Hydroxides / Ed. by X. Duan, D.G. Evans. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. – 234 p.
 10. Erickson K.L., Bostrom Th.E., Frost R.L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – Iss. 2–3. – P. 226–229.
 11. Handbook of Layered Materials / Ed. by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 646 p.
 12. 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.
 13. Duana Z., Sun R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar // Chemical Geology. – 2003. – V. 193. – Iss. 3–4. – P. 257–271.
 14. Коррозия металлов и сплавов: сборник / под ред. Н.Д. Томашова, А.И. Голубева. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 382 с.
 15. Рабинович В.А., Хавин Э.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

Поступила 10.10.2013 г.

UDC 544.72

CARBONIZATION OF NON-EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL COPPER AND ALUMINIUM OXIDATION PRODUCTS

Natalya V. Usoltseva,

Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

Valeriy V. Korobochkin,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Mikhail A. Balmashnov,

Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: mihab@tpu.ru

Alesya S. Dolinina,

Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: asa87asa87@mail.ru

Cupreous oxide/boehmite system was prepared by electrochemical alternating current oxidation of copper and aluminium. Both artificial carbonization of electrolysis product by carbon dioxide passing through suspension and spontaneous air carbonization were carried out to copper-aluminum layered double hydroxide (Cu-Al/LDH) preparation. It is not possible to produce Cu-Al/LDH by artificial carbonization because of copper carbonate hydroxide obtaining. At spontaneous air carbonization the aging of electrolysis product in electrolyte (sodium chloride) solution, regular stirring and the maximal interfacial area contribute to highly intensive phase transformation, but results in electrolysis product interaction with electrolyte ions to copper chloride hydroxide formation. Decrease of electrolyte solution concentration delays phase transformation, however, prevents from electrolysis product interaction with electrolyte ions: copper-aluminum carbonate hydroxide is the only copper-containing compound.

Key words:

Electrolysis, alternating current, carbon dioxide, carbonization, phase composition.

REFERENCES

1. Korobochkin V.V. *Processy polucheniya nanodispersnykh oksidov s ispolzovaniem elektrokhimicheskogo okisleniya metallov pri deystvii peremennogo toka. Dis. Dokt. tekhn. nauk* [Processes of nano-dispersed oxides obtaining using AC electrochemical oxidation of metals. Dr. Diss.]. Tomsk, 2004. 273 p.
2. Massa P.A., Ayude M.A., Fenoglio R.J., Gonzalez J.F., Haurer P.M. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water. *Latin American Applied Research*, 2004, vol. 34, no. 3, pp. 133–140.
3. Kovanda F., Jiratova K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 53, Iss. 2, pp. 305–316.
4. 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, vol. 231, Iss. 1–2, pp. 215–226.
5. 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, vol. 182, Iss. 5, pp. 1193–1199.
6. Trujillano R., Holgado M.J., Pigazo F., Rives V. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer. *Physica B*, 2006, vol. 373, pp. 267–273.
7. Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A. Fasovy sostav nanorazmernykh produktov neravnovesnogo elektrokhimicheskogo okisleniya medi i aluminiya [Phase composition of nano-sized products of non-equilibrium electrochemical oxidation of copper and aluminum]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 59–63.
8. Rives V. *Layered double hydroxides: present and future*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2001. 499 p.
9. *Structure and Bonding. Vol. 119. Layered Double Hydroxides*. Ed. by X. Duan, D.G. Evans. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 234 p.
10. Erickson K.L., Bostrom Th.E., Frost R.L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 2005, vol. 59, Iss. 2–3, pp. 226–229.
11. *Handbook of Layered Materials*. Ed. by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. New York, Marcel Dekker, Inc., 2004. 646 p.
12. Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A. Elektrokhimichesky sintez med-aluminievoy oksidnoy sistemy v neravnovesnykh usloviyakh [Non-equilibrium electrochemical synthesis of copper-aluminum oxide system]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2012, no. 11 (1), pp. 143–147.
13. Duana Z., Sun R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 2003, vol. 193, Iss. 3–4, pp. 257–271.
14. *Korroziya metallov i splavov* [Metal and alloy corrosion]. Ed. by N.D. Tomashov, A.I. Golubev. Moscow, Metallurgizdat, 1963. 382 p.
15. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik* [Brief chemical handbook]. Leningrad, Khimiya, 1978. 392 p.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

Сахневич Богдан Вячеславович,

магистрант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: sugar92_bv@mail.ru

Киргина Мария Владимировна,

аспирант, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mkirgina@gmail.com

Чеканцев Никита Витальевич,

канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: domik86nik@mail.ru

Иванчина Эмилия Дмитриевна,

д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: ied@tpu.ru

Цель работы: повысить эффективность процесса компаундирования бензинов путем учета изменений состава сырья данного процесса, оказывающих значительное влияние на качественные характеристики товарных продуктов. Учет изменений состава сырья процесса компаундирования стал возможен благодаря использованию программы расчета октановых чисел «Comrounding», дополненной модулем автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения объемов выпуска товарных бензинов, соответствующих современным экологическим стандартам качества.

Практические результаты: с использованием метода математического моделирования создан расширенный формализованный список из 110 углеводородных компонентов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов. В среде Borland «Delphi 7» разработан новый модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа, позволяющий в совокупности с программой расчета октановых чисел «Comrounding» разрабатывать рецептуры смешения товарных бензинов Регуляр-92, Премиум-95 и Супер-98, соответствующих современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-2, Евро-3, Евро-4, Евро-5. Внедрение данного модуля даёт возможность учитывать изменение состава сырья, а также варьировать рецептуры смешения и вырабатывать рекомендации по вовлечению в компаундирование различного по составу сырья. Точность разработанных рецептур обеспечивает экономию дорогостоящих компонентов, что позволяет нефтеперерабатывающему предприятию получить существенный экономический эффект.

Ключевые слова:

Компаундирование, октановое число, данные хроматографического анализа, формализация, рецептура бензина, риформат, МТБЭ.

Введение

В условиях современной конкурентной экономики любое нефтеперерабатывающее предприятие ставит цель обеспечения внутреннего и внешнего рынка высококачественными моторными топливами при одновременном снижении издержек на их производство. При этом большое внимание уделяется процессу компаундирования – получению высококачественных топлив путём смешения прямых фракций с компонентами вторичных процессов переработки нефти, а также с присадками и добавками. В ходе данного процесса определяются качественные и количественные характеристики моторных топлив.

Для повышения качества получаемого бензина и его выхода постоянно ведётся поиск путей совершенствования технологии данного процесса. В настоящее время эту задачу пытаются решать как дорогостоящими экспериментальными способами (использование высокооктановых компонентов; применение антидетонационных присадок и т. д.), так и методами оптимизации данного процесса с разработкой систем автоматизации [1].

В России общий объем бензинового фонда составляет 31,9 млн т/год, октановое число (ОЧ) производимого топлива в среднем равно 82 (при необходимом 90–92). Согласно данным государственных органов количество автомобилей в Рос-

сии возрастет до 42–47 млн, что, в свою очередь, приведет к росту спроса на высокооктановые бензины до 32–38 млн т [2].

Большая часть бензинов, выпускаемых отечественными заводами, не соответствует европейским стандартам [3]. Экспортируемый бензин используется как сырье для дальнейшей переработки, а не как топливо.

Задачу перехода на европейское качество российских нефтепродуктов можно осуществить за счет углубления переработки нефти, так как это основной ресурс повышения эффективности данной отрасли (для сравнения – глубина переработки нефти в России составляет 71 %, в Европе – 85 %, в США – 95 %), и за счет повышения качества производимых нефтепродуктов [3, 4].

Процесс компаундирования крайне сложен для оптимизации, что объясняется рядом факторов [5]:

- наличием большого числа компонентов;
- отклонениями от аддитивности физико-химических свойств компонентов смесей;
- трудностью создания математических моделей, адекватных процессу в широком диапазоне изменения свойств компонентов;
- постоянным изменением состава сырья.

Таким образом, для оптимизации стадии компаундирования требуются глубокие знания физико-химических основ данного процесса и использование математических методов как эффективного способа решения многофакторных и многокритериальных задач оптимизации.

Использование метода математического моделирования на физико-химической основе, реализованного в виде компьютерной системы, позволит производить расчет наиболее целесообразных и экономически выгодных рецептур смешения компонентов для каждой партии бензина. Это даст возможность получить существенный экономический эффект за счет снижения запаса по качеству товарных продуктов и повысить эффективность этой стадии в целом.

С ростом объемов потребления автомобильных бензинов, а также в свете ужесточения требований к качеству товарных продуктов при переходе на современные европейские стандарты качества, предъявляемые к высокооктановым бензинам, создание математических моделей, наиболее точно описывающих процесс смешения бензинов, становится широким полем для деятельности многих исследователей.

Таким образом, задача повышения эффективности и оптимизации процесса компаундирования на любом предприятии является крайне актуальной как с точки зрения повышения качества продукции, так и с экономической точки зрения. Работа посвящена решению данной задачи методом математического моделирования.

Особенности моделирования процесса компаундирования бензинов

На современном рынке топлив задачи оптимального управления процессом компаундирова-

ния приводят к необходимости использования аналитических зависимостей для определения основной характеристики топлив – их детонационной стойкости. В настоящее время общепризнанным считается использование методов, основанных на учете механизма взаимодействия углеводородов, присадок и добавок.

В различных методах учитываются разные свойства, такие как состав, структура, плотность, спектр поглощения, диэлектрическая проницаемость, степень сжатия, степень преломления и др.

Методики расчета октановых чисел товарных бензинов можно подразделить на две основные группы:

- связывающие детонационную стойкость бензинов с их физико-химическими показателями;
- учитывающие покомпонентный или групповой углеводородный состав бензина.
- учитывающие реакционную способность компонентов смеси.

Первые работы в этом направлении относятся к шестидесятым годам прошлого века. В них для расчета ОЧ были использованы линейные зависимости, а также формулы, базирующиеся на покомпонентном и групповом углеводородном составе бензина. Дальнейшие разработки представлены в [6], где были проанализированы корреляционные связи между октановым числом и физико-химическими показателями качества бензина, измеряемыми на нефтеперерабатывающих заводах, и выявлено, что существенные корреляции наблюдаются между октановым числом и показателями фракционного состава, давлением насыщенных паров, плотностью.

Авторами работ [7, 8] предложена методика, учитывающая показатели качества нефтепродуктов, вовлекаемых в смешение. Данная методика может быть использована для решения задач поиска оптимальных рецептур процесса компаундирования. При составлении балансных соотношений было сделано допущение, что все базовые физико-химические свойства или их трансформанты (плотность, октановое число, содержание серы, фракционный состав и т. д.) являются аддитивными либо по массе, либо по объему с достаточной для практических нужд точностью.

Октановое число является показателем, косвенно отражающим химический состав топлива, и может быть рассчитано по физико-химическим показателям качества моторного топлива.

В работах [6, 9] исследовались основные, измеряемые на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), показатели качества – 12 показателей. Анализ коэффициентов парных корреляций показал, что существенные корреляции наблюдаются между октановым числом и показателями фракционного состава, давлением насыщенных паров, плотностью. Авторами были предложены формулы расчета на основе зависимостей октановых чисел от различных показателей (фракционного состава, давления насыщенных паров, плотности, содержания серы,

показателя преломления и т. д.), представленные в виде уравнений линейной регрессии. Общий недостаток данных формул – значения коэффициентов должны быть определены для каждой конкретной установки и пересчитываться при существенном изменении углеводородного сырья.

Автором работы [10] проведено исследование зависимости детонации от физических свойств углеводородов, а именно от молекулярного веса, температуры кипения и плотности.

Следующим шагом в создании эффективной системы производства товарных бензинов является создание моделей с прогнозирующими способностями. С развитием компьютерных технологий получили большое развитие работы по моделированию процесса компаундирования на основе различных математических методов. Первой моделью, описанной в [11], можно назвать «идеальную» модель, согласно которой компоненты бензинов смешиваются по линейной модели в соответствии с их фракционными объемами. Применение метода искусственных нейронных сетей для прогнозирования октановых чисел смешения бензинов описано в [12, 13].

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов НИ ТПУ предложен новый подход к расчету процесса приготовления товарных бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. В работе [5] изложен новый подход к расчету процесса приготовления товарных бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. Была предпринята попытка описать природу процесса компаундирования на основании анализа причин отклонений октановых чисел смешения. Выявлено, что имеет место различие свойств индивидуальных компонентов в свободном состоянии и в смеси их с другими углеводородами, вследствие того, что атомы и молекулы взаимно влияют друг на друга, изменяя свои свойства.

Известно, что энергия связи между двумя молекулами, в свою очередь, зависит от вида и природы молекул, связанных друг с другом. Существенное значение на взаимное влияние молекул оказывает ориентационное взаимодействие, которое проявляется, если вещество состоит из полярных молекул – диполей. Для углеводородов бензиновой фракции характерно неравномерное распределение электрических зарядов в молекуле. В одной части молекулы могут преобладать положительные заряды, а в другой – отрицательные. Дипольный момент является численным выражением поляризации молекул. При этом нужно учитывать тот факт, что наличие диполя у молекулы приводит к тому, что определенные взаимные расположения одной молекулы относительно другой являются более устойчивыми, по сравнению с остальными. Анализ углеводородного состава бензинов показал, что наибольшей полярностью обладают ароматические углеводороды [5].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что неаддитивность октановых чисел нефтяных фрак-

ций со значительным содержанием ароматических углеводородов можно объяснить тем, что они в силу своей полярности склонны к межмолекулярному взаимодействию, которое приводит к изменению конфигураций молекул. Как известно, октановые числа напрямую зависят от размера и структурной формы молекул.

На основе экспериментальных данных выявлена закономерность отклонения октановых чисел смешения в зависимости от концентрации углеводородов, наиболее склонных к межмолекулярному взаимодействию – формулы (1, 2):

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; \quad (1)$$

$$B_i = \alpha (D_i / D_{\max})^n, \quad (2)$$

где C_i – концентрация углеводородов в смеси; α и n – кинетические параметры, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента D ; B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -й молекулой; D_{\max} – максимальный дипольный момент молекул углеводородов [14].

В результате была получена формула для расчета октанового числа смеси (3):

$$\text{ОЧ}_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n (\text{ОЧ}_i \cdot C_i) + C_i \cdot B, \quad (3)$$

где $\text{ОЧ}_{\text{смеси}}$ – октановое число смешения бензинов [14].

Проведенный анализ влияния межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси на неаддитивность их свойств позволяет учитывать особенности заводских технологий и состава перерабатываемого сырья [5, 15].

На основе данной методики была разработана моделирующая система «Compounding», позволяющая рассчитать октановые числа товарных бензинов, полученных методом компаундирования [14].

Исходными данными для проведения расчетов в данной программе являются данные об углеводородном составе направляемых на компаундирование потоков, т. е. данные хроматографического анализа. Из-за отсутствия единой стандартизированной методики представления результатов хроматографического анализа экспериментальные данные об углеводородном составе потоков, получаемые с различных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), значительно различаются по количеству и набору индивидуальных компонентов.

Поскольку разработанная компьютерная моделирующая система предназначена для расчета процесса компаундирования различных НПЗ, возникает объективная необходимость в формировании единой формы представления входной информации. Для этой цели в программе «Compounding» присутствует блок автоматизированной обработки хроматограмм, позволяющий автоматически систематизировать информацию о составе потоков,

полученных после хроматографического анализа. В процессе систематизации происходит агрегирование компонентов, основным принципом которого является схожесть углеводородов по структуре и детонационной стойкости.

Основой систематизации является список, содержащий 69 компонентов, распределение по группам которых представлено в табл. 1.

Таблица 1. Содержание блока автоматизированной обработки хроматограмм

Название группы	Число компонентов
Н-парафины	8
И-парафины	36
Нафтенy	19
Ароматические соединения	6
Олефины	0
ИТОГО	69

На основе данного списка компонентов происходит обработка данных хроматографического анализа, определение концентраций всех имеющихся углеводородов и дальнейший расчет октановых чисел потоков. Математическая модель данного процесса учитывает покомпонентный и групповой углеводородный состав и межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси.

Однако, как можно видеть в табл. 1, имеющийся список не содержит олефиновых углеводородов. Вместе с тем олефины, молекулы которых также являются полярными, крайне склонны к межмолекулярным взаимодействиям, что приводит к отклонению от аддитивности октановых чисел смеси.

Важно отметить, что олефиновые углеводороды в значительных количествах содержатся в продуктах процессов глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг и коксование, вовлечение которых в производство товарных бензинов растет с каждым годом. Например, содержание олефинов в бензинах каталитического крекинга может достигать до 40 %, в свою очередь, бензины каталитического крекинга вовлекаются в процесс компаундирования в количестве порядка 20 %.

Таким образом, олефины вносят существенный вклад в конечное октановое число бензина, которым нельзя пренебрегать. Учитывая это влияние, необходимым является расширение списка компонентов для формализованной обработки данных хроматографического анализа.

Разработка модуля автоматической обработки данных хроматографического анализа

Первым шагом к разработке новых рецептов смешения бензинов на предприятии является составление расширенного формализованного списка углеводородов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов.

Процесс расширения списка компонентов для создания модуля автоматической обработки данных хроматографического анализа включал в себя следующие этапы:

Этап 1. Составление «глобального» списка

На данном этапе был проведен анализ углеводородного состава потоков, вовлекаемых в процесс компаундирования, на основе данных хроматографического анализа. В процессе исследования рассмотрены хроматограммы различных потоков, каждая из которых включала в себя список компонентов в порядке увеличения количества атомов углерода в молекулах. В табл. 2 приведен фрагмент типового списка компонентов бензина каталитического риформинга.

Таблица 2. Фрагмент хроматограммы бензина каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

Группа	Вещество	Концентрация, мас. %
P3	propane	0,343
P4	n-butane	1,341
I5	i-pentane	2,338
P5	n-pentane	1,434
O5	c-pentene-2	0,043
I6	2,2-dimethylbutane	0,201
I6	2,3-dimethylbutane	0,170
I6	2-methylpentane	0,798
I6	3-methylpentane	0,610
P6	n-hexane	0,652
I7	2,2-dimethylpentane	0,288
N6	methylcyclopentane	0,056
I7	2,4-dimethylpentane	0,278

Первый столбец таблицы представляет собой кодированное обозначение групповой принадлежности компонента, например, I7 – изоалкан с числом атомов углерода, равным 7, то есть 2,2-dimethylpentane. Второй столбец – название компонента по международной (систематической) номенклатуре, и третий столбец – концентрация компонента в потоке.

Всего в анализ было включено 7 основных потоков, вовлекаемых в производство автомобильных бензинов:

- Бензин каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора (д/с);
- Бензин каталитического крекинга № 1;
- Бензин каталитического крекинга № 2;
- Бензин каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора (н/с);
- Алкилат;
- Бензин газовый;
- Изомеризат.

Все вещества, встречающиеся в хроматограммах этих потоков, были сведены в общую таблицу.

Этап 2. Упорядочение списка

Полученный «глобальный» список компонентов был упорядочен и формализован, исходя из групповой принадлежности углеводородов, в порядке увеличения числа атомов углерода. Концентрации компонентов в различных потоках были расположены по уменьшению. Фрагмент списка нафтенов представлен в табл. 3.

Таблица 3. Список углеводородов нафтенового ряда

Группа	Код	Название	Концентрация в различных потоках, мас. %
Napthenes	N5	Cyclopentane	0,254
			0,212
			0,047
	N6	Methylcyclopentane	5,054
			4,634
			2,059
			0,068
			0,056
	N6	Cyclohexane	2,491
			1,732
			1,184
			0,272
			0,267
			0,234
			1,448
N7	1,3-dimethylcyclopentane	1,326	
		0,953	
		0,831	
		0,831	

Этап 3. Формализация компонентов

На данном этапе работы был создан расширенный список компонентов, включающий в себя, помимо присутствовавших в нем ранее углеводородов, также олефины.

Агрегирование компонентов осуществлялось на основе четырех критериев:

- групповая принадлежность углеводородов;
- близость концентраций;
- близость углеводородной структуры молекул;
- близость октановых чисел компонентов.

Имея в распоряжении список индивидуальных компонентов, число которых достигало двухсот, необходимо было формализовать их таким образом, чтобы список был минимально возможным по количеству компонентов, но вместе с тем позволяющим точно рассчитывать октановые числа потоков.

Первым критерием для объединения компонентов послужила групповая принадлежность. Объединение компонентов возможно только в том случае, если они относятся к одному гомологическому ряду, иначе это отрицательно скажется на точности модели и приведет к существенным погрешностям в расчете октановых чисел потоков.

Близость концентраций – второй по значимости критерий, руководствуясь которым и было произведено большее число объединений компонентов. В данном случае концентрация в 1 мас. % считалась пороговым показателем, ниже которого вещества могут быть при необходимости подвергнуты агрегированию в псевдо-компонент. Чаще всего это происходило в случае изопарафинов с числом атомов углерода, превышающим шесть, для которых характерна структурная изомерия, и, как следствие, большое их разнообразие.

Структура веществ также имела большое значение при принятии решения о включении компонента в список в виде индивидуального вещества

или объединении его с другими компонентами в один псевдокомпонент. Известно, что структура молекул влияет на все свойства вещества, в том числе и на его октановое число. Известные закономерности изменения октановых чисел разных классов углеводородов в зависимости от структуры молекулы приведены в табл. 4 [16].

Таблица 4. Основные закономерности изменения октановых чисел различных классов углеводородов в зависимости структуры молекулы

Парафины	Нафтены	Ароматика	Олефины
Увеличение октанового числа с увеличением разветвленности			Увеличение октанового числа с перемещением двойной связи к середине цепи
Уменьшение октанового числа с удлинением цепи			
Увеличение октанового числа при смещении одного или двух третичных атомов углерода к центру молекулы	Уменьшение октанового числа при удлинении боковых неразветвленных цепей	Замещенные в параположении имеют более высокие октановые числа, чем замещенные в орто-положении	Увеличение октанового числа с увеличением числа боковых цепей
Уменьшение октанового числа при смещении четвертичного атома углерода к центру молекулы	Увеличение октанового числа при разветвлении боковой цепи и увеличении числа замещающих метильных групп		
	Углеводороды в цис-форме имеют более высокие октановые числа, чем в транс-форме		

Близость октановых чисел углеводородов являлась заключительным критерием, по сути, вытекающим из первых трех. Однако октановые числа углеводородов, приведенные в литературе, в значительной степени различаются, кроме того, существуют вещества, октановые числа которых неизвестны, особенно это характерно для ароматических и тяжелых изопарафиновых углеводородов.

Примеры формализации списка углеводородов приведены в табл. 5, 6.

Таблица 5. Пример формализации углеводородов с объединением в псевдо-компонент

Группа	Код	Название	Концентрация в различных потоках, мас. %
Olefines	O6	2-methylpentene-2	0,848
			0,686
			0,029
			0,017
	O6	3-methylpentene-2	0,536
			0,439
			0,011
			0,316
	O6	4-methylpentene-2	0,243
			0,188
			0,140

Вещества в данном фрагменте списка являются структурными изомерами по положению CH_3 -радикала. Соизмеримость концентраций и октановых чисел дает основания для объединения данных компонентов в один псевдо-компонент – methylpentenes-2. Модуль автоматизированной обработки хроматограмм будет объединять все вещества из приведенного фрагмента в данный компонент без ущерба для точности расчета октановых чисел смешения.

Таблица 6. Пример формализации углеводородов без объединения в псевдо-компонент

Группа	Код	Название	Концентрация в различных потоках, мас. %
Olefines	O6	2-methylpentene-2	0,848
			0,686
			0,029
	O6	3-methylpentene-1	0,017
			0,546
		0,296	
		0,021	

В данном случае имеется два олефина с различным положением двойной связи в молекуле. Для олефиновых углеводородов положение двойной связи является основным фактором, влияющим на октановое число: при перемещении двойной связи к центру молекулы олефиновых углеводородов октановое число повышается [14]. Соответственно, данные вещества не подлежат объединению и должны быть представлены в виде индивидуальных компонентов.

Учитывая все вышеперечисленное, был сформирован окончательный список компонентов, согласно которому будет происходить автоматизированная систематизация данных хроматографического анализа. Список включает в себя 110 компонентов, в том числе олефиновые углеводороды (табл. 7).

Таблица 7. Сравнение наборов компонентов

Группы компонентов	Старый список	Новый список
Н-парафины	8	10
И-парафины	36	39
Олефины	0	32
Нафтенy	19	15
Ароматические соединения	9	14
ИТОГО	69	110

На основе составленного набора компонентов был создан программный модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

Основной блок программы создан в среде Borland «Delphi 7», где имеется возможность разрабатывать удобный для пользователя интерфейс в короткие сроки, не теряя при этом его функциональности. При создании программного модуля широко применялись функциональные элементы String

Grid, позволяющие хранить и обрабатывать информацию об углеводородах, входящих в состав потоков и их концентрациях, в виде таблиц.

Ключевые функции программного модуля основаны на построчном сравнении элементов хроматограмм, загружаемых в программу извне пользователем, с динамической базой данных, в состав которой, помимо стандартных 110 углеводородных компонентов, могут быть включены неизвестные (отличные от списка) вещества, а также псевдокомпоненты. Алгоритм данной операции основан на применении функции AnsiCompareStr.

Динамическая база данных (БД) загружается в программу извне, и может при необходимости меняться и корректироваться. В отличие от нее, конечная (статичная) база данных внесена в код программы и не может быть изменена пользователем. Эта БД включает в себя данные об искомом содержании компонентов в смеси, которые направляются на дальнейшие исследования: расчет октанового числа и рецептуры смешения.

Автоматическая обработка хроматограммы осуществляется в 4 этапа:

- загрузка файла с хроматографическими данными;
- загрузка динамической базы данных;
- анализ хроматограммы, осуществляемый при помощи построчного сравнения. В случае нахождения подобных записей в ячейках двух таблиц (String Grid), концентрации веществ суммируются в столбец «Сопс.». Если же программа по каким-либо причинам сталкивается с неизвестным веществом, реализуется механизм добавления его по желанию пользователя в динамическую БД, основанный на взаимодействии с пользователем (оператором);
- сохранение результатов калькуляции концентраций в файл с расширением «.sfc» производится путем нажатия кнопки «Сохранить результат».

Данные в формате файлов с разрешением «.sfc» направляются в блок программы «Compounding», где производится расчет октановых чисел, как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками.

Для проверки разработанного набора компонентов на адекватность с использованием моделирующей системы «Compounding» были рассчитаны октановые числа потоков с известными детонационными характеристиками (табл. 8).

Таблица 8. Сравнение рассчитанных октановых чисел с экспериментальными данными

Поток	ОЧИ _{расч}	ОЧИ _{эксп}	Δ
Алкилат	93,3	93,3	0,03
Риформат № 1	94	94,5	0,53
Риформат № 2	95,4	96	0,6
Бензин каталитического крекинга	85	86	1
Бензин газофракционирующей установки	83,2	82,8	0,38
Бензин установки КАС	88,2	87,3	0,88

$$\Delta = |\text{ОЧИ}_{\text{эксп}} - \text{ОЧИ}_{\text{расч}}|$$

Анализ результатов, представленных в табл. 7, показывает, что предложенная методика позволяет рассчитывать октановые числа с абсолютной погрешностью, не превышающей 1 пункт, что сопоставимо с погрешностью экспериментальных методов определения данного параметра. Таким образом, разработанный набор компонентов, согласно которому будет происходить автоматизированная систематизация данных хроматографического анализа, может быть использован для определения октановых чисел потоков, вовлекаемых в производство товарных бензинов.

Практическое применение разработок

С использованием разработанного блока автоматизированной обработки хроматограмм и программы расчета октановых чисел «Compounding» были рассчитаны основные характеристики потоков, вовлекаемых в производство высокооктановых бензинов. В табл. 9 представлены результаты расчета октановых чисел по моторному (ОЧМ) и исследовательскому методам (ОЧИ), а также содержание бензола, общей ароматики и олефинов в потоках.

Таблица 9. Состав потоков, вовлекаемых в смешение

Поток	ОЧМ	ОЧИ	Содержание веществ, мас. %		
			Бензол	Ароматика	Олефины
Риформат д/с № 1	97,74	107,18	2,25	81,165	0,098
Риформат д/с № 2	97,97	107,3	2,87	80,91	0
Риформат д/с № 3	98,04	107,39	2,8	81,32	0,05
Риформат н/с № 1	67,86	74,49	1,25	30,15	0,01
Риформат н/с № 2	78,85	85,69	3,14	44,26	0,08
Риформат н/с № 3	82,23	89,4	4,42	51,05	0,2
Прямогонная фр. 62-85 °С	60,84	64,64	1,01	1,77	0
Прямогонная фр. 85-140 °С	50,42	55,32	0	8,17	0
Алкилат № 1	93,62	95,54	0	0	0
Алкилат № 2	94,36	96,36	0	0	0
Алкилат № 3	94,11	96,12	0	0	0
Бензин газовый	77,91	81,96	0,44	3,84	21,11
Бензин каталитического крекинга № 1	81,18	87,64	0,64	24,58	16,74
Бензин каталитического крекинга № 2	85,47	92,46	0,79	25,03	19,75
Изомеризат	84,29	85,04	0	0	0

На основании табличных данных можно сделать вывод о влиянии состава углеводородного сырья на октановое число потоков. Этот факт свидетельствует о том, что невозможно выработать универсальные рецептуры смешения бензинов, так как состав вовлекаемых в производство потоков будет различен даже для одной и той же установки.

Для разных потоков риформинга с неподвижным слоем катализатора наблюдаются колебания ОЧИ в пятнадцать пунктов, что связано с различ-

ным содержанием в данных потоках ароматических углеводородов. Анализ результатов расчета показал, что с увеличением содержания ароматических углеводородов ОЧИ потока растет. Аналогичная ситуация характерна и для потоков риформинга с движущимся слоем катализатора. Для продуктов бензинов каталитического крекинга характерно значительное содержание олефиновых углеводородов, существенно влияющее на ОЧИ этих потоков. Анализ результатов расчета показал, что с увеличением содержания олефинов ОЧИ потоков растет.

Ароматические углеводороды, особенно тяжелые, повышают склонность автомобильных бензинов к образованию углеродистых отложений в камере сгорания двигателя, что приводит к нарушению процесса сгорания и поверхностного воспламенения. Кроме этого, высокое содержание ароматики способствует образованию в отработавших газах канцерогенного бензола, являющегося ядом для человека. В связи с этим содержание бензола в бензине строго ограничено.

В связи с этим основными критериями, согласно которым осуществлялось составление рецептур смешения бензинов, являлись экологические требования, предъявляемые к различным маркам топлив, а также стоимость компонентов и наличие их на предприятии. Наиболее дорогостоящими являются продукты процессов алкилирования и изомеризации, но они не содержат бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, что делает их наилучшим сырьем для компаундирования.

Рецептуры смешения бензинов марок Премиум-95 и Супер-98, соответствующие современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-3, Евро-4 и Евро-5, были составлены с использованием программы расчета октановых чисел «Compounding», дополненной модулем автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

При составлении рецептур бензинов вовлекалось как можно большее количество риформатов, вследствие их большого количества на предприятии, и наименьшее количество антидетонационных присадок, в частности метил-третбутилового эфира (МТБЭ), в связи с высокой стоимостью и необходимостью экономии данного компонента.

В табл. 10 приведены рецептуры смешения востребованных марок автобензинов Премиум-95 (в соответствии со стандартами Евро-3, Евро-4 и Евро-5) и Супер-98, по стандарту Евро-5.

Характерной чертой бензинов марки Премиум-95 является предельное содержание потока риформинга с движущимся слоем катализатора, находящееся в диапазоне 27...29 мас. %. Вовлечение большего количества риформата приводит к превышению допустимого содержания бензола в бензинах. Таким образом, можно рекомендовать данное вовлечение риформата для производства бензинов класса Евро-3 и выше.

Таблица 10. Примеры рецептов смешения компонентов для бензинов марок Премиум-95 и Супер-98

Потоки	Содержание потока, мас. %			
	Бензин Премиум-95			Бензин Супер-98
	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-5
Риформат д/с № 3	28	28	27	29
Алкилат №2	20	19	16	25
Бензин газовый	5	4	5	–
Бензин кат.крекинга № 1	–	25	–	–
Бензин кат.крекинга №2	25	–	28	25
Изомеризат	22	20	20	15
МТБЭ	–	4	4	6
Характеристики бензина				
ОЧИ	95,9	95,2	95,9	98,2
Содержание бензола, мас. %	1	0,96	0,99	1,01
Содержание ароматики, мас. %	29,22	29,07	29,16	29,84
Содержание олефинов, мас. %	6,01	5,04	6,6	4,95

При сравнении двух потоков каталитического крекинга становится очевидным преимущество бензина каталитического крекинга № 2 (более высокое ОЧИ), что позволяет экономить на вовлечении в смешение дорогостоящих алкилатов. На этом основании рекомендуется применять этот поток в больших количествах, нежели бензин каталитического крекинга № 2.

При анализе рецептуры смешения бензина Супер-98, соответствующего требованиям Евро-5, было установлено, что без вовлечения МТБЭ получить данный бензин не представляется возможным, минимально необходимое количество составляет 6 мас. %.

Выводы

1. В ходе работы была создана методика агрегирования компонентов, входящих в состав бензинов, на основе групповой принадлежности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов / Н.В. Лисицын, В.П. Гошкин, В.В. Поздьяев, Н.В. Кузичкин // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. 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
3. Емельянов В.У. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. – 2010. – № 3. – С. 10–13.
4. Капустин В.М. Глубокая переработка углеводородного сырья в условиях финансового кризиса // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 3. – С. 8–10.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Смышляева Ю.А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 81–85.
6. Левин И.А., Попов А.А., Энглин Б.А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим

показателям // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 10–12.

2. С использованием данной методики был составлен расширенный формализованный список углеводородов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов, на основании которого стало возможным учитывать межмолекулярные взаимодействия между всеми группами углеводородов.
3. На основе формализованного списка 110 компонентов был разработан модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа, который в совокупности с программой «Compounding» является функциональной и удобной разработкой. Модуль позволяет точно рассчитывать углеводородный состав потоков и детонационные характеристики бензина, реагировать на изменение состава сырья, а также варьировать рецептуры смешения и выдавать рекомендации по вовлечению в компаундирование различного по составу сырья.
4. С использованием разработанной моделирующей системы, дополненной блоком автоматизированной обработки хроматограмм, были разработаны рецептуры смешения бензинов марок Премиум-95 и Супер-98, соответствующие современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-3, Евро-4 и Евро-5. Точность разработанных рецептов обеспечивает экономию дорогостоящих компонентов бензинов, таких как продукты установок изомеризации и алкилирования и антидетонационные присадки. В конечном итоге это позволит нефтеперерабатывающему предприятию иметь существенный экономический эффект за счет уменьшения запаса по качеству товарных продуктов.
7. Моделирование смешения нефтепродуктов / В.П. Гошкин, В.В. Поздьяев, С.В. Дрогов, Н.В. Кузичкин // Химическая промышленность. – 2001. – № 7. – С. 49–52.
8. Оптимальное компаундирование бензинов / В.В. Поздьяев, В.Е. Сомов, Н.В. Лисицын, Н.В. Кузичкин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.
9. Карпов С.А., Борзаев Б.Х., Елиша М.К. Актуальные аспекты производства современных автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 5. – С. 15–19
10. Рао П. Исследование зависимости между детонацией и физическими свойствами // Нефтегазовые технологии. – 2007. – № 7. – С. 103–109.
11. Gary J.H., Handwerk G.E. Petroleum Refining Technology and Economics. – New York: Marcer Dekker, 1994.
12. Artificial neural networks used for prediction of the cetane number of biodiesel / A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedhahran, K. Padmakumari // Renewable Energy. – 2006. – № 31. – С. 2524–2533.
13. Paranghooshi E., Sadeghil M.T., Shafiei S. Prediction of Octane Number and Additives for Gasoline Blends Using Artificial

- Neural Networks // Materials of 6th International Congress on Chemical Engineering. – Iran, 2010.
14. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками / М.В. Киргина, Э.Д. Иванчина, И.М. Долганов, Ю.А. Смышляева, А.В. Кравцов, Фан Фу // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
15. Kirgina M.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. Mathematical Modeling of High-octane Gasoline Blending // Proc. 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2012). – Tomsk, September 18–21, 2012. – Tomsk: TPU Press, 2012. – V. 1. – P. 30–33.
16. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение: справочник // под ред. Б.В. Лосикова. – М.: Химия, 1966. – 776 с.

Поступила: 08.10.2013

UDC 66.011

DEVELOPMENT OF MODULE OF AUTOMATIC CHROMATOGRAPHY DATA SYSTEMATIZATION FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF TRADE GASOLINE BLENDING PROCESS

Bogdan V. Sakhnevich,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: sugar92_bv@mail.ru

Mariya V. Kirgina,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: mkirgina@gmail.com

Nikita V. Chekantsev,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: domik86nik@mail.ru

Emiliya D. Ivanchina,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: ied@tpu.ru

The main aim of the study is to increase the efficiency of gasoline blending process counting the changes of feedstock, influencing on qualitative characteristics of trade gasolines. The counting became possible using computer program of gasolines octane numbers calculation «Compounding» in conjunction with the developed module of automatic chromatographic analysis data systematization.

The relevance of the study is caused by the need to increase production volumes of trade gasolines that meet gasoline quality standards.

Practical results: the extended formalized set of 110 hydrocarbon components, key contributors in gasoline octane number formation, was created applying the method of mathematic modeling. The new module of automatic chromatography analysis data systematization was developed in Borland «Delphi 7» workspace. In conjunction with program of gasoline octane numbers calculation «Compounding» it provides to develop blending recipes of trade gasolines marks Regular-92, Premium and Super-98, corresponding to the current Euro-2, Euro-3, Euro-4 and Euro-5 quality standards.

Implementation of the module allows taking into account changes feedstock composition, varying the recipes of trade gasolines blending and formulating recommendations for involving different-composited feedstock into the blending process. Precision of the developed recipes provides the economy of expensive components, and allows getting essential economic benefit for refineries.

Key words:

Compounding, octane number, chromatographic analysis data, formalization, petrol recipes, reformat, MTBE.

REFERENCES

- Lisitsyn N.V., Goshkin V.P., Pozdyaev V.V., Kuzichkin N.V. Metodologiya postroeniya sistemy optimalnogo kompaundirovaniya tovarnykh nefteproduktov [Methodology of creating the system of optimal petroleum products blending]. *Khimicheskaya promyshlennost – Chemical Industry*, 2003, no. 8, pp. 15–20.
- Levinbuk M.I., Kochikyan V.P., Shtina A.A. O nekotorykh kontseptualnykh problemakh modernizatsii neftepererabatyvayushchey otrasli v Rossii [Some conceptual problems of Russian refinery modernization]. *Tekhnologii nefi i gaza – Oil and Gas Technologies*, 2009, no. 2, pp. 3–11.
- Emelyanov V.U. Problemy proizvodstva otechestvennykh avtomobilnykh benzinov i puti ikh resheniya [Problems of domestic gasolines production and ways of their solving]. *Mir nefteproduktov – World of Petroleum Products*, 2010, no. 3, pp. 10–13.
- Kapustin V.M. Glubokaya pererabotka uglevodorodnogo syr'ya v uslovyakh finansovogo krizisa [Deep oil treatment in financial crisis conditions]. *Mir nefteproduktov – World of Petroleum Products*, 2009, no. 3, pp. 8–10.
- Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Smyshlyayeva Yu.A. Matematicheskoe modelirovanie protsessa kompaundirovaniya tovarnykh benzinov s ucheto reaktsionnoy sposobnosti komponentov smesi [Mathematical modeling of trade gasolines blend process considering the reactivity of mixture components]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 81–85.
- Levin I.A., Popov A.A., Englin B.A. Opreделение oktanovykh chisel benzinov pryamoy peregonki po ikh fiziko-khimicheskim pokazatelyam [Determination of straight-run gasolines octane numbers by their physic-chemical properties]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refinery and Oil Chemistry*, 1985, no. 5, pp. 10–12.
- Goshkin V.P., Pozdyaev V.V., Drogov S.V., Kuzichkin N.V. Modelirovanie smesheniya nefteproduktov [Modeling of petroleum products blending process]. *Khimicheskaya promyshlennost – Chemical Industry*, 2001, no. 7, pp. 49–52.
- Pozdyaev V.V., Somov V.E., Lisitsyn N.V., Kuzichkin N.V. Optimalnoe kompaundirovanie benzinov [Optimal blending of gasolines]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refinery and Oil Chemistry*, 2002, no. 10, pp. 53–57.
- Karpov S.A., Borzaev B.H., Elisha M.K. Aktualnye aspekty proizvodstva sovremennykh avtomobilnykh topliv [Actual aspects of modern gasolines production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refinery and Oil Chemistry*, 2007, no. 5, pp. 15–19.
- Rao P. Issledovanie zavisimosti mezhdudetonatsiy i fizicheskimi svoystvami [Investigation of the relationship between detonation and physical properties]. *Neftegazovye tekhnologii – Oil and gas technologies*, 2007, no. 7, pp. 103–109.
- Gary J.H., Handwerk G.E. *Petroleum Refining Technology and Economics*. New York, Marcer Dekker, 1994.
- Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedhahan C., Padmakumari K. Artificial neural networks used for prediction of the cetane number of biodiesel. *Renewable Energy*, 2006, no. 31, pp. 2524–2533.
- Paranghooshi E., Sadeghil M.T., Shafiei S. Prediction of Octane Number and Additives for Gasoline Blends Using Artificial Neural Networks. Proc. 6th International Congress on Chemical Engineering. Iran, 2010.
- Kirgina M.V., Ivanchina E.D., Dolganov I.M., Smyshlyayeva Yu.A., Kravtsov A.V., Fan Fu. Modelirovanie protsessa prigotovleniya tovarnykh benzinov na osnove ucheta reaktsionnogo vzaimodeystviya uglevodorodov syr'ya s vysokooktanovymi dobavkami [Modeling the trade gasolines blending process on the basis of reactivity of hydrocarbon feedstock with high-octane additives]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, 2012, no. 4, pp. 3–8.
- Kirgina M.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. Mathematical Modeling of High-octane Gasoline Blending. Proc. 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2012, Tomsk, September 18–21, 2012. Tomsk, TPU Press, 2012, vol. 1, pp. 30–33.
- Nefteprodukty. Svoystva, kachestvo, primeneniye [Petroleum products. Properties, quality, use]. Ed. by B.V. Losikov. Moscow. Khimiya, 1966, 776 p.

СИНТЕЗ ТОБЕРМОРИТОВОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ**Лебедева Елена Юрьевна,**магистрант кафедры технологии силикатов и наноматериалов
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: kriolanta@mail.ru**Кобякова Алина Алексеевна,**ученица МБОУ лицея при ТПУ, Россия, 634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 4.
E-mail: alinka_kobyakova@mail.ru**Усова Надежда Терентьевна,**канд. техн. наук, преподаватель МБОУ лицея при ТПУ,
Россия, 634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 4. E-mail: usovant@tpu.ru**Казьмина Ольга Викторовна,**д-р техн. наук, проф. кафедры технологии силикатов и наноматериалов
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: kazmina@tpu.ru

Актуальность исследования обусловлена необходимостью переработки вторичного стеклобоя и очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Цель работы: установить принципиальную возможность синтеза тоберморитового адсорбента на основе лампового стекла, пригодного для очистки воды от тяжелых металлов.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, химический анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, метод инверсионной вольтамперометрии.

Результаты: Установлена принципиальная возможность синтеза тоберморитовых адсорбентов, пригодных для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Определены технологические параметры получения тоберморита в процессе автоклавной обработки: давление 10 атм., температура 190 °С, продолжительность 5 ч. Разработаны составы исходных смесей для получения тоберморита, включающие (мас. %): отходы лампового стекла в количестве 54,4–54,5; гашеную известь 38,5–42,4 и гидроксид натрия 2,0–3,3, а также железосодержащий шлам – 5. Установлено, что эффективность тоберморитовых адсорбентов в статических условиях выше, по сравнению с динамическими условиями, и составляет в среднем для образца, полученного без железосодержащего шлама, – 91 % и для образца с 5 % шлама – 98 %.

Ключевые слова:

Стеклобой, тоберморит, водоочистка, адсорбция, железосодержащий шлам.

Введение

В настоящее время во всех развитых странах проблемы экологического состояния окружающей среды и вторичного использования различных материалов являются главными. Остро стоит вопрос утилизации твердых бытовых отходов, среди которых стекло занимает особое место, в силу того, что представляет собой неразлагающийся отход, засоряющий почвенный слой земли [1]. Переработка и рациональное использование стеклобоя в качестве альтернативного источника минерального сырья является актуальным вопросом. Отходы стекла принято подразделять на сортовой (возвратный) и вторичный (покупной) стеклобой. Состав сортового боя полностью соответствует химическому составу стекла, вырабатываемому в стекловаренной печи. В связи с этим большинство стекольных заводов полностью возвращают брак собственного стекла в технологический процесс. При этом утилизация отходов обеспечивает (при 60 % использовании) экономию соды (1 т стеклобоя снижает расход кальцинированной соды на 140–145 кг),

6 % энергии, 50 % чистой воды и 54 % естественных ресурсов [2]. Вторичный стеклобой, образующийся в сфере потребления, как правило, имеет переменный химический и фазовый состав, наличие примесей, что сдерживает его использование. Стекольные заводы частично используют вторичный бой, так как существует опасность ухудшения однородности стекломассы и соответственно качества продукции. Основная проблема переработки стеклобоя заключается в утилизации вторичного материала, который и составляет основное количество не утилизируемого боя [3, 4].

Известны следующие направления использования отходов стекла: промышленность строительных и теплоизоляционных материалов, дорожное строительство, стекольная промышленность и прочие области применения. В связи с экологическими проблемами и необходимостью экономии топливно-энергетических ресурсов исследования по созданию композиционных материалов с техногенными отходами, включая стеклобой, являются одними из интенсивно развивающихся направле-

ний [5–7]. Наряду с этим возможности применения промышленного стеклобоя в качестве минерального сырья раскрыты еще не полностью, поэтому внимание исследователей привлекают новые направления использования отходов стекла. Например, разработка британских ученых, которые предложили использовать бой стекла в процессе очистки загрязненной воды для удаления свинца, кадмия и других токсичных металлов подобно ионообменному фильтру [8]. С этой целью разработан простой метод преобразования отходов стекла в минерал тоберморит, который как ионообменный материал способен извлекать ионы токсичных металлов из промышленных стоков, сточных вод или загрязненных грунтовых вод.

Цель настоящей работы – установить принципиальную возможность синтеза тоберморитового адсорбента на основе лампового стекла, пригодного для очистки воды от тяжелых металлов.

Материалы и методы исследования

В качестве основных компонентов для синтеза тоберморита в работе использованы следующие материалы: стеклобой лампового стекла (марка СЛ-96), известь (ГОСТ 9179–77) и едкий натр (ГОСТ 2263–79). Теоретическими предпосылками выбора данных материалов явились следующие факторы. Наиболее распространенным видом вторичного стеклобоя являются силикатные стекла, в том числе и ламповое, с основным стеклообразующим оксидом – кремнеземом. Источником оксида кальция, входящего в состав тоберморита, выбрана гашеная известь, которая также является распространенным сырьем, широко применяемым в производстве различных вяжущих веществ. Гидроксид натрия выбран как реагент, непосредственно разрушающий кремнекислородный каркас стекла.

Исследование фазового состава материала осуществляли с использованием рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении с монохроматизацией дифрагированного пучка кристаллом пиролитического графита. Физико-химические процессы, протекающие при термообработке смеси на стадии синтеза тоберморита, изучались методом дифференциально-термического анализа на сканирующем калориметре DSC Q2000. Определение содержания ионов металлов в растворах проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре ДФС-458С и методом вольтамперометрии (анализатор ТА – Lab).

Результаты и их обсуждение

Тоберморитовая группа является представителем цепочечных силикатов, минерал относится к низкоосновным силикатам кальция с общей формулой $\text{Ca}_n\text{Si}_x\text{O}_{16}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ (где n меняется от двух до восьми молекул). В природе данный силикат образуется в результате метаморфизма карбонатных пород и обычно имеет белый или светло-розовый оттенки, полупрозрачный с шелковистым блеском

[9]. Тобермориты имеют слоистое строение и отличаются друг от друга количеством межслоевой воды и межслоевыми расстояниями: тоберморит 14 Å (пломбьерит), тоберморит 11,3 Å, тоберморит 9,3 Å (риверсайдит). Искусственный аналог тоберморита синтезируется при взаимодействии портландцемента с водой и играет важную роль в процессе схватывания цемента [10], также его можно получать на основе различных видов отходов [11–13]. Молекулярная модель тоберморита (рис. 1) представлена слоями бесконечных цепочек тетраэдрических группировок $[\text{SiO}_4]^{4-}$, которые, соединяясь между собой, чередуются со слоями оксида кальция, выстраиваясь в упорядоченную структуру. В свободных полостях структуры располагаются молекулы воды. Синтетические гидросиликаты кальция отличаются от природных регулируемой степенью дисперсности, однородностью по составу и строению, низким содержанием примесей. Особенность структуры минерала позволяет использовать его в качестве ионообменного материала. Высокоразвитая поверхность дисперсных порошков гидросиликатов делает их эффективными экологически безопасными наполнителями и сорбентами различных веществ.

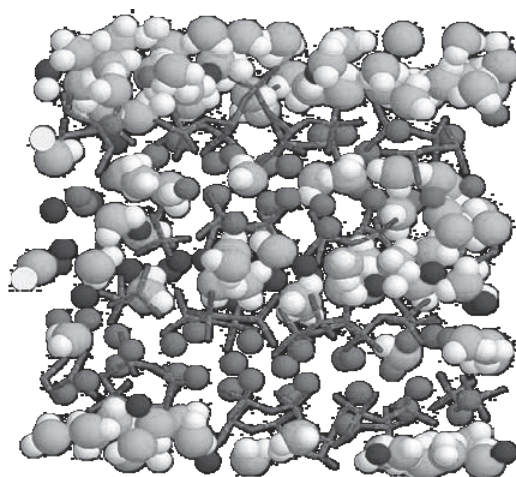


Рис. 1. Молекулярная модель C-S-H: серым и белым цветом показаны атомы кислорода и водорода в молекуле воды, черным – ионы кальция (внутрислойные и межслойные), палочками – атомы кремния и кислорода в тетраэдрах (иллюстрация PNAS)

Из классической литературы известно, что процесс автоклавного твердения известково-песчаных изделий можно интенсифицировать, вводя в состав исходной смеси добавки, ускоряющие процесс образования цементирующего вещества [14]. Все добавки условно делят на две группы. Первая включает большое количество растворимых в воде соединений, которые, находясь в растворе, ускоряют реакцию взаимодействия с кремнеземом в условиях автоклавной обработки. Вторая группа представляет собой активные тонкодисперсные добавки, вводящие в состав массы кремнезем, глинозем или оксид железа, а также их соединения. В [15] показан способ получения сорбента на основе ги-

доксида железа, где в качестве исходного компонента использованы отработанные растворы различных гальванических производств. Данное изобретение позволяет утилизировать отходы производства и получить дешевый механически прочный, обладающий высокой обменной емкостью сорбент. В настоящей работе опробованы составы с дополнительно введенным железосодержащим шламом водоподготовки (далее ЖСШ), состоящим преимущественно из гетита и лепидокрокита, включающих железо в оксидно-гидроксидной форме (FeOОН)

Содержание основных компонентов смеси для синтеза тоберморита рассчитывалось с учетом стехиометрической формулы тоберморита и химического состава самих компонентов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Химический состав тоберморита и компонентов смеси

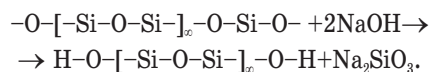
Оксидный состав тоберморита			Компонент смеси	Массовое содержание, %		
Оксид	Число молей	мас. %		SiO ₂	CaO	NaOH
SiO ₂	6	49	Стеклобой	72	6	–
CaO	5	38	Известь	–	95	–
H ₂ O	5,5	13	Едкий натр	–	–	98,5

Таблица 2. Содержание компонентов в исходных смесях

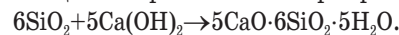
Компонент смеси	Массовое содержание, %			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Стеклобой	54,4	54,5	54,5	54,5
Известь	42,4	41,5	38,5	34,5
Едкий натр	3,2	3,0	2,0	1,0
ЖСШ	–	1,0	5,0	10,0

Для наиболее полного протекания реакций необходимо, чтобы исходные материалы имели высокую степень дисперсности, поэтому смесь предварительно измельчалась в шаровой мельнице до порошкообразного состояния с последующим прессованием образцов в виде таблеток (d=30 мм). Далее образцы подвергались термообработке в автоклаве при 190 °С, давлении 10 атм. в течение 5 ч. Данные параметры автоклавирования предварительно подобраны экспериментально, путем изменения температурно-временного режима (температура менялась в пределах 170...200 °С, давление 5–12 атм., выдержка 4–6 ч) и оценки фазового состава синтезированного продукта [16]. Химические процессы, протекающие при термообработке, можно представить в следующем виде:

1. На первой стадии щелочного взаимодействия происходит разрыв кремнекислородного каркаса стекла, в результате чего стекло разрушается. Активное действие ионов щелочи приводит к высвобождению на поверхности стекла ионов OH⁻ и повышению его реакционной способности. В высокощелочной среде кремнезем, входящий в состав стекла, частично переходит в растворимый силикат.



2. На второй стадии синтеза гидросиликатов кальция в первую очередь происходит взаимодействие активного кремнезема стекла с гидроксидом кальция и образование тоберморита.



На термограммах всех образцов наблюдаются три эндозффекта, связанные со следующими процессами: 107...113 °С – дегидратация низкоосновных гидросиликатов кальция; 440...455 °С – разложение Ca(OH)₂; 670...714 °С – разложение мелкодисперсного CaCO₃ (рис. 2). На термограмме образца 3 (рис. 3) практически отсутствует пик, связанный с разложением Ca(OH)₂. Это указывает на то, что весь гидроксид кальция вступил во взаимодействие с образованием гидросиликатов кальция, что подтверждается данными РФА (рис. 4). Несмотря на то, что гидросиликаты кальция в присутствии CaCO₃ трудно определяются из-за совпадения самого интенсивного пика (3.03 Å), в фазовом составе данного образца (рис. 4) преобладают гидросиликаты кальция тоберморитовой группы (тоберморит, риверсайдит и пломбьерит). На дифрактограмме образца 1 обнаружены дифракционные максимумы, принадлежащие тобермориту, кальциту (CaCO₃) и порتلандиту (Ca(OH)₂). На дифрактограмме образца 2, помимо порتلандита и кальцита, идентифицируется оксид кальция (CaO) и феррит кальция (CaFe₂O₇). Фазовый состав образца 4 представлен кальцитом, пломбьеритом и ферритом кальция. Таким образом гетит, составляющий основу ЖСШ, при автоклавной обработке превращается в феррит кальция CaFe₂O₇.

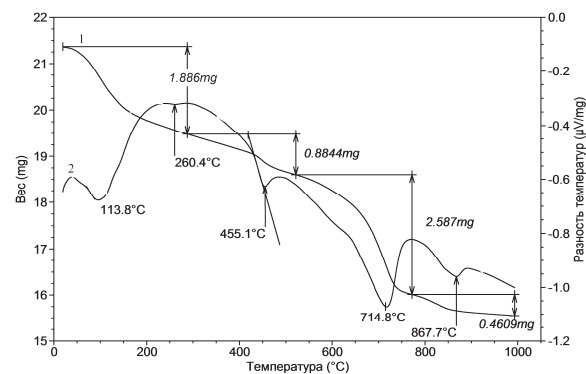


Рис. 2. Термограмма образца тоберморита, полученного из стекла, извести и едкого натра: 1) дифференциальная сканирующая калориметрия; 2) термогравиметрия

Для определения адсорбционных свойств синтезированного тоберморита в отношении катионов металлов использовался модельный раствор, имитирующий сточную воду гальванического производства, с содержанием ионов тяжелых металлов, в 50 раз превышающем ПДК: меди (10,6 мг/дм³), цинка (88,9 мг/дм³) и никеля (1,49 мг/дм³). Адсорбционную очистку модельного раствора осуществляли в статических и динамических условиях.

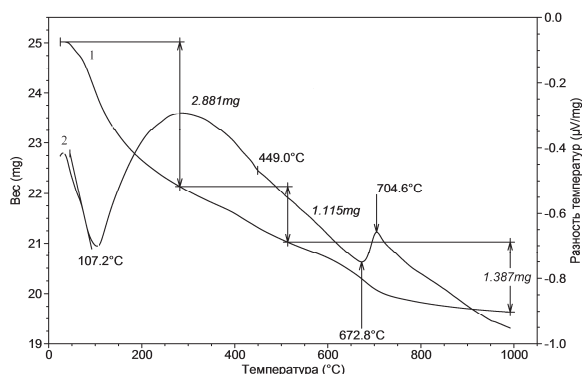


Рис. 3. Термограмма образца тоберморита, полученного с добавлением 5 % железосодержащего шлама: 1) дифференциальная сканирующая калориметрия; 2) термогравиметрия

При статической обработке 0,8 г адсорбента помещали в 200 мл модельного раствора, смесь тщательно перемешивали и оставляли на сутки для достижения сорбционного равновесия. Через некоторое время на поверхности сорбента в растворе наблюдали образование хлопьевидного осадка. Спустя сутки раствор фильтровали через фильтр «синяя лента». В полученном фильтрате определяли остаточное содержание металлов. Определение содержания ионов никеля проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии, а ионов меди и цинка методом инверсионной вольтамперометрии. Полученные результаты представлены в табл. 3. Лучшие адсорбционные свойства проявил образец, полученный из смеси с добавлением 5 % железосодержащего шлама. Образование хлопьевидного осадка на поверхности сорбентов указывало на то, что помимо ионного обмена происходит процесс хемосорбции с образованием гидроксидов металлов, входящих в состав модельного раствора, что обусловлено щелочной средой поверхности адсорбентов. Действительно, определение свободной щелочности водной вытяжки сорбентов составило 20–25 ммоль/л.

Исходя из полученных результатов, для исследований в динамических условиях, в целях экономии ресурсов, были выбраны только два сорбента: без введения железосодержащего шлама и с добавлением его в количестве 5 %. Для проведения

сорбционной очистки в динамических условиях 5 г сорбента засыпали в стеклянную колонку, через которую со скоростью 5–6 мл/мин пропускали модельный раствор. Общий объем пропущенного модельного раствора составлял 400 мл. Для анализа остаточного количества ионов металлов в каждом опыте отбирали последовательно по две пробы объемом по 200 мл. Эффективность очистки, соответствующая адсорбционной способности образцов, рассчитывалась как отношение разности концентраций загрязнителя (иона тяжелого металла) в воде до и после контакта с адсорбентом к начальному содержанию загрязнителя.

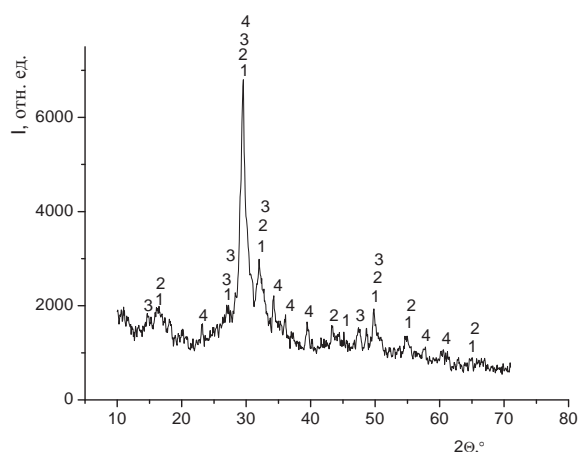


Рис. 4. Рентгенограмма образца тоберморита, полученного с добавлением 5 % железосодержащего шлама: 1 – тоберморит ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$); 2 – плумбьерит ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 7H_2O$); 3 – риверсайдит ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$); 4 – кальцит ($CaCO_3$)

Результаты, представленные в табл. 3, указывают на то, что эффективность очистки модельного раствора в статических условиях гораздо выше, чем в динамических условиях, что объясняется большей продолжительностью контакта активной поверхности адсорбентов с частицами загрязнителей. Лучшие характеристики наблюдаются у образца, полученного из смеси с добавлением 5 % железосодержащего шлама. Данный сорбент обеспечивает высокую эффективность очистки от ионов тяжелых металлов: Cu – 98,9, Zn – 98,5 и Ni – 95,7 %.

Таблица 3. Показатели эффективности очистки воды от ионов тяжелых металлов

Содержание ионов тяжелых металлов, мг/дм ³		Адсорбционные свойства тоберморитовых адсорбентов							
		В статистических условиях				В динамических условиях			
		1	2	3	4	1	1	3	3
Cu	В исходной воде	10,60	10,60	10,60	10,60	10,60	10,60	10,60	10,60
	После контакта с адсорбентом	0,15	0,25	0,12	0,17	3,48	2,83	5,80	2,60
	Эффективность очистки, %	98,6	97,6	98,9	98,4	67,2	73,3	45,30	75,5
Zn	В исходной воде	88,90	88,90	88,90	88,9	88,90	88,90	88,90	88,9
	После контакта с адсорбентом	9,30	25,10	1,29	6,60	37,20	24,20	54,30	47,7
	Эффективность очистки, %	89,50	71,8	98,50	92,60	58,20	72,80	38,9	46,3
Ni	В исходной воде	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
	После контакта с адсорбентом	0,23	0,28	0,064	95,70	0,48	0,36	0,69	0,56
	Эффективность очистки, %	84,6	81,2	95,7	85,90	67,8	75,8	53,70	62,4

Выводы

1. Установлена принципиальная возможность синтеза тоберморитовых адсорбентов, пригодных для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Определены технологические параметры получения тоберморита в процессе автоклавной обработки: давление 10 атм., температура 190 °С, продолжительность 5 ч.
2. Установлено, что оптимальными для получения тоберморита являются два состава со следующим содержанием компонентов (мас. %): стекло ламповое – 54,4, известь гашеная – 42,4,

гидроксид натрия – 3,2; стекло ламповое – 54,5, известь гашеная – 38,5, гидроксид натрия – 2,0, железосодержащий шлак – 5,0.

3. Установлено, что эффективность тоберморитовых адсорбентов в статических условиях выше, по сравнению с динамическими условиями, и составляет в среднем для образца, полученного без железосодержащего шлака – 91 % и для образца с 5 % шлака – 98 %.

Исследования выполнены на оборудовании «Научно-аналитического центра» НИ Томского политехнического университета при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № 1235.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imteaz M.A., Ali M.M.Y., Arulrajah A. Possible environmental impacts of recycled glass used as a pavement base material // *Waste Management&Research*. – 2012. – V. 30. – № 9. – P. 917–921.
2. Боженов П.И. В сб.: Безотходные технологии и использование вторичных продуктов и отходов в промышленности строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1985. – С. 38–40.
3. Edwards K.L., Axinte E., Tabacaru L.L. A critical study of the emergence of glass and glassy metals as «green» materials // *Materials&Design*. – 2013. – V. 50. – P. 712–723.
4. Mueller J.R., Boehm M.W., Drummond C. Direction of CRT waste glass processing: Electronics recycling industry communication // *Waste Management*. – 2012. – V. 32. – № 8. – P. 1560–1565.
5. Alani A., MacMullen J., Telik O., Zhang Z.Y. Investigation into the thermal performance of recycled glass screed for construction purposes // *Construction and Building Materials*. – 2012. – V. 29. – P. 527–532.
6. Зайцева Е.И. Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол // *Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2003. – Т. XLVII. – № 4. – С. 26–31.
7. Makowski C., Finkl C.W., Rusenko K. Suitability of Recycled Glass Cullet as Artificial Dune Fill along Coastal Environments // *Journal of Coastal Research*. – 2013. – V. 29. – № 4. – P. 772–782.
8. Coleman N.J. 11 Å tobermorite ion exchanger from recycled container glass // *Int. J. of Environment and Waste Management*. – 2011. – V. 8. – № 3/4. – P. 366–382.
9. Лйбау Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. – 416 с.
10. Антипина С.А., Верецагин В.И. Термостойкий материал для литья алюминия // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 8–11.
11. Coleman N.J. Interactions of Cd (II) with waste-derived 11 Å tobermorites // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – V. 48. – P. 62–70.
12. Reinik J., Heinmaa I., Mikkola J.P., Kirso U. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – P. 669–676.
13. Coleman N.J., Trice C.J., Nicholson J.W. 11 Å tobermorite from cement bypass dust and waste container glass: a feasibility study // *Int. J. Miner. Process*. – 2009. – V. 93. – P. 73–78.
14. Боженов П.И. Технология автоклавных материалов. – Л.: Стройиздат, 1978. – 368 с.
15. Способ получения сорбента на основе смешанных гидроксидов металлов. пат. Рос. Федерация № 2060814; заявл. 09.02.1993; опубл. 27.05.1996; Бюл. № 17. – 3 с.
16. Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В. Синтез тоберморита на основе промышленного стеклобоя. Перспективы развития фундаментальных наук: Труды IX Междунар. конф. студентов и молодых учёных. – Томск, 2012. – С. 420–422.

Поступила 20.12.2013 г.

UDC 666.1.022.8

TOBERMORITE ABSORBENT SYNTHESIS FOR WATER PURIFICATION

Elena Yu. Lebedeva,Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: kriolanta@mail.ru**Alina A. Kobyakova,**Lyceum at TPU, Russia, 634028, Tomsk, A. Ivanov street, 4.
E-mail: alinka_kobyakova@mail.ru**Nadezhda T. Usova,**Cand. Sc., Lyceum at TPU, Russia, 634028, Tomsk, A. Ivanov street, 4.
E-mail: usovant@tpu.ru**Olga V. Kazmina,**Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: kazmina@tpu.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to provide the technology of industrial recycling of secondary glass waste and water purification from heavy metals.

The main aim of the study: to determine the basic possibility of tobermorite absorbent synthesis on the base of secondary glass waste for water purification from heavy metals.

The methods used in the study: X-ray phase analysis, differential and thermal analysis, chemical analysis, nuclear and absorbing spectroscopy, method of an inversion voltamperometry.

The results: The basic opportunity of tobermorite synthesis water purification was established. The authors have determined the technological parameters of obtaining tobermorite at autoclave processing: pressure 10 atm., temperature 190 °C, 5 hours of temporary endurance. The compositions of initial compounds were developed (wt. %): waste of lamp glass is 54,4–54,5; extinguished lime is 38,5–42,4, caustic sodium is 2,0–3,3, iron slime is 5. It was established, that the efficiency of the tobermorite filter is higher in static conditions, in comparison with dynamic conditions. It was averaged for samples obtained without iron slime – 91 %, for the sample with 5 % of iron slime – 98 %.

Key words:

Cullet, tobermorite, water treatment, adsorption, ferriferous slime.

REFERENCES

1. Imteaz M.A., Ali M.M.Y., Arulrajah A. Possible environmental impacts of recycled glass used as a pavement base material. *Waste Management & Research*, 2012, vol. 30, no. 9, pp. 917–921.
2. Bozhenov P.I. *Bezotkhodnye tekhnologii i ispolzovanie vtorichnykh produktov i otkhodov v promyshlennosti stroitelnykh materialov* [Waste-free technologies and use of secondary products and waste in the industry of construction materials]. Moscow, Stroyizdat, 1985. Pp. 38–40.
3. Edwards K.L., Axinte E., Tabacaru L.L. A critical study of the emergence of glass and glassy metals as «green» materials. *Materials & Design*, 2013, vol. 50, pp. 712–723.
4. Mueller J.R., Boehm M.W., Drummond C. Direction of CRT waste glass processing: Electronics recycling industry communication. *Waste Management & Research*, 2012, vol. 32, no. 8, pp. 1560–1565.
5. Alani A., MacMullen J., Telik O., Zhang Z.Y. Investigation into the thermal performance of recycled glass screed for construction purposes. *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 29, pp. 527–532.
6. Zaytseva E.I. Stroitelnye bezobzhigovye kompozity na osnove boya tekhnicheskikh stekol [Construction composites without roasting on the base of technical glass waste]. *Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva*, 2003, vol. XLVII, no. 4, pp. 26–31.
7. Makowski C., Finkl C.W., Rusenko K. Suitability of Recycled Glass Cullet as Artificial Dune Fill along Coastal Environments. *Journal of Coastal Research*, 2013, vol. 29, no. 4, pp. 772–782.
8. Coleman N.J. 11 Å tobermorite ion exchanger from recycled container glass. *Int. J. of Environment and Waste Management*, 2011, vol. 8, no. 3/4, pp. 366–382.
9. Libau F. *Strukturnaya khimiya silikatov* [Structural chemistry of silicates]. Moscow, Mir Publ., 1988. 416 p.
10. Antipina S.A., Vereshchagin V.I. Termostoyky material dlya litya alyuminiya [Heat-resistant material for aluminum molding]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 8–11.
11. Coleman N.J. Interactions of Cd (II) with waste-derived 11 Å tobermorites. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 48, pp. 62–70.
12. Reinik J., Heinmaa I., Mikkola J.P., Kirso U. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites. *Fuel*, 2007, vol. 86, pp. 669–676.
13. Coleman N.J., Trice C.J., Nicholson J.W. 11 Å tobermorite from cement bypass dust and waste container glass: A feasibility study. *Int. J. Miner. Process*, 2009, vol. 93, pp. 73–78.
14. Bozhenov P.I. *Tekhnologiya avtoklavnykh materialov* [Technology of autoclave materials]. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1978. 368 p.
15. Kazantseva N.M., Nikiforov A.Yu., Ilyina L.A., Zolotova T.P. *Sposob polucheniya sorbenta na osnove smeshannykh gidroksidov metallov* [The way of receiving a sorbent on the base of the mixed metals hydroxides]. Patent RF, no. 2060814, 1993.
16. Lebedeva E.Yu., Kazmina O.V. Sintez tobermorita na osnove promyshlennogo stekloboya [Tobermorite synthesis on the base of industrial cullet]. *Perspektivy razvitiya fundamentalnykh nauk. Trudy IX Mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchennykh* [Prospects of development of fundamental sciences. Works IX of the International conference of students and young scientists]. Russia, Tomsk, 2012, pp. 420–422.

УДК 544.452.2

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Ильин Александр Петрович,

д-р физ.-мат. наук, профессор каф. общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: genchem@mail.ru

Мостовщиков Андрей Владимирович,

аспирант каф. общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: genchem@mail.ru

Актуальность работы связана с необходимостью поиска альтернативных технологий получения нитрида алюминия.

Цель работы: обоснование возможного механизма формирования монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе и разработка феноменологической модели этих процессов.

Методы исследования: дифракционные исследования с высоким временным разрешением (синхротронное излучение), растровая электронная микроскопия, термодинамические расчёты.

Результаты: экспериментально установлено, что в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе формируются микромонокристаллы в однородном магнитном поле и вытянутые нелинейные остроконечные кристаллы в неоднородном магнитном поле. Предложена феноменологическая модель формирования монокристаллов в условиях теплового взрыва: в результате воздействия магнитного поля на продукты горения происходит их стабилизация и переохлаждение, рост монокристаллов происходит в тепловой волне при переходе рентгеноаморфной фазы в устойчивое монокристаллическое состояние.

Ключевые слова:

Нанопорошок алюминия, магнитное поле, тепловой взрыв, кристаллические фазы, микромонокристаллы, нитрид алюминия, последовательность образования фаз.

Введение

Формирование монокристаллов, согласно классическим представлениям, происходит в условиях, близких к равновесным, с низкой скоростью [1]. В процессе роста монокристаллов создаются условия пересыщения вещества в жидкой или газовой фазе. Известно, что действие магнитного и электрического полей способствует формированию менее дефектных монокристаллов [2]. Именно это действие позволяет, например, транспортировать объемные и линейные дефекты в алмазе на поверхность, что обеспечивает повышение качества алмаза [3]. Экспериментально установлено, что в условиях теплового взрыва при сгорании нанопорошка алюминия в воздухе стабилизируется нитрид алюминия, причем при определенных условиях (масса навески, теплоотвод и массоперенос) были получены монокристаллы [4]. До настоящего времени не существует теории кристаллизации веществ в быстротекущих процессах. В то же время причины образования в условиях теплового взрыва до конца не изучены: имеющиеся теории формирования монокристаллов не позволяют объяснить этот феномен.

Целью настоящей работы являлось обоснование возможного механизма формирования монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе и разработка феноменологической модели этих процессов.

Процессы при горении нанопорошка алюминия

В работе использовали нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводника в среде газообразного аргона. Описание установки и характеристики нанопорошка приведены в работе [5].

Нанопорошок алюминия горит в две стадии: на первой стадии горения происходит выгорание абсорбированного наночастицами водорода и разогрев частиц до 600...800 °С. На второй (высокотемпературной) стадии горения температура достигает 2000...2100 °С. Скорость горения на второй стадии резко возрастает. Значительное пересыщение парами возможно только при повышении скорости горения и температуры. После достижения максимума снижается скорость реакции, температура, пересыщение. На стадии охлаждения, которая протекает со средней скоростью 10^{-8} К/с, происходило формирование аморфизированных и хаотически построенных кристаллических структур AlN. При этом образовались вытянутые кристаллы (вискеры) и трехмерные рыхлые кристаллические структуры. В условиях свободного доступа воздуха и ограничения теплоотвода (алундовый тигель) и наложения постоянного магнитного поля (с индукцией 0,34 Тл, рис. 1) происходило формирование монокристаллов нитрида алюминия гексагонального габитуса с характерными размерами 2–6 мкм (рис. 2) [6].

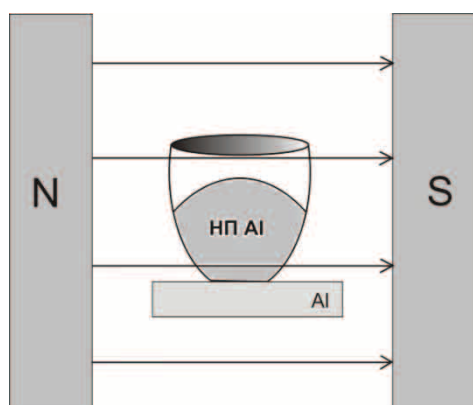


Рис. 1. Схема сжигания в воздухе нанопорошка алюминия в однородном магнитном поле

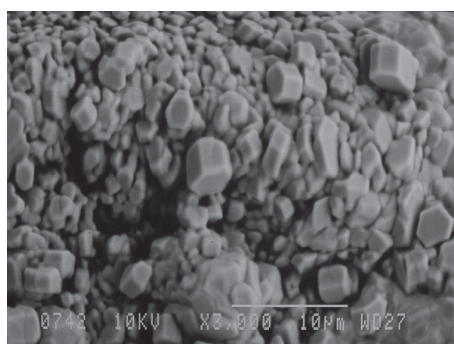
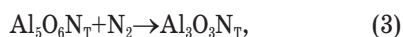
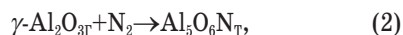
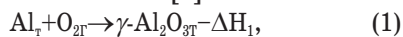


Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в тигле в однородном магнитном поле

Схема формирования нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия [7] в системе Al-O-N:



Уравнение (1) отражает наиболее экзотермическую стадию окисления, предшествующую азотированию на второй стадии при высокой температуре, уравнения (2–4) отражают процесс последовательного вытеснения кислорода азотом, т. е. процесс образования нитрида алюминия из оксинитрида алюминия. Уравнение (5) отражает процесс кристаллизации нитрида алюминия, и выделение скрытой теплоты кристаллизации.

При высокой температуре и действии постоянного магнитного поля происходит ориентирование заряженных и полярных частиц, что способствует формированию протяженных структур, замедлению кристаллизации и большему переохлаждению продуктов сгорания. По мере охлаждения сразу не происходит переход рентгенаморфной фазы нитрида алюминия в кристаллическое состояние: запасенная энтальпия кристаллизации возрастает со снижением температуры и переохлаждением. В рентгенаморфном состоянии вещества могут за-

пасать энергию, по величине составляющую 2/3 от теплоты плавления вещества [8]. Переход из рентгенаморфного состояния в кристаллическое, как правило, происходит в виде распространяющейся с высокой скоростью вдоль кристаллита тепловой волны. При этом при достаточной скорости распространения волны температура во фронте волны горения может возрастать и достигать температуры плавления вещества.

Для создания неоднородного магнитного поля использовали два плоских магнита, разделенных диэлектрическими вставками (рис. 3). После инициирования горения процессы химического взаимодействия происходили в тигле.

По мере продвижения тепловой волны за счёт высокой скорости выделения энергии температура возрастает до перехода формирующегося кристалла в вязко-текучее состояние (предплавление). При этом направление роста монокристалла меняется, и он продолжает кристаллизоваться до очередного перехода в вязкотекучее состояние. Результаты этих процессов наблюдали экспериментально: на рис. 4 представлены кристаллы вытянутой формы с длиной линейного участка 16 мкм и углом поворота направления кристаллизации до 90°, полученные при сгорании нанопорошка алюминия массой 3 г в алундовом тигле в неоднородном магнитном поле с индукцией 0,37 Тл.

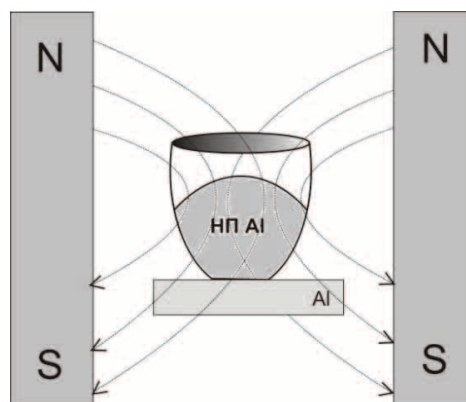


Рис. 3. Схема сжигания в воздухе нанопорошка алюминия в неоднородном магнитном поле

Необходимо отметить, что при уменьшении толщины формирующегося кристалла (рис. 4) величина выделяющейся энергии снижается, и кристаллизация (образование монокристалла) прекращается: кристалл вырождается в уменьшающийся по диаметру игольчатый кристалл (рис. 4, отмечено стрелкой). Вероятно, что монокристалл сформировался из рентгенаморфного ассоциата вытянутой формы, который утончался по мере роста.

Для нитевидных тонких кристаллов (рис. 5), полученных при сгорании образца нанопорошка алюминия в виде конической навески массой 3 г на подложке из поликора в неоднородном магнитном поле с индукцией 0,37 Тл образование монокристаллов не наблюдалось: для формирования тепловой волны вещества не достаточно, и величина

выделяющейся энергии кристаллизации не приводила к процессу формирования монокристаллов.

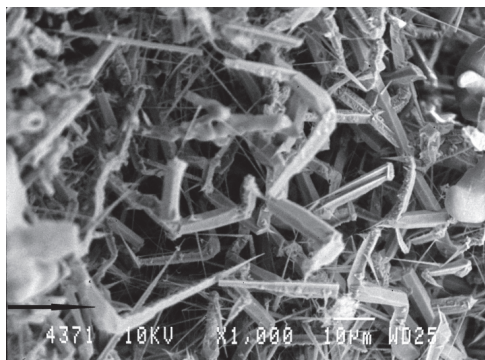


Рис. 4. Микрофотография продуктов сгорания НП Al в алундовом тигле при воздействии неоднородного магнитного поля

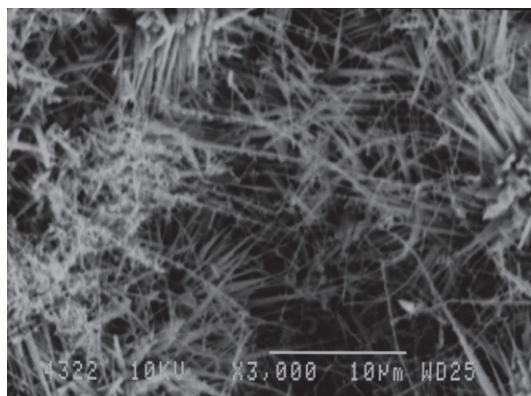


Рис. 5. Микрофотография продуктов сгорания образца НП Al конической формы при воздействии неоднородного магнитного поля

Схематически процесс образования монокристаллических структур нитрида алюминия при сгорании нанопорошка алюминия в магнитном поле можно представить в виде схемы (рис. 6).

Таким образом, формирование монокристаллов нитрида алюминия в неравновесных условиях горения в воздухе протекает на стадии охлаждения путем фазового перехода аморфизированных продуктов в тепловой волне релаксации с переходом в монокристалл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974. – 540 с.
2. Лякишев Н.П., Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы. – М.: ЭЛИЗ, 2002. – 312 с.
3. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров // Физика горения и взрыва. – 1984. – № 5. – С. 100–104.
4. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Роот Л.О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 20. – С. 49–53.
5. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва про-

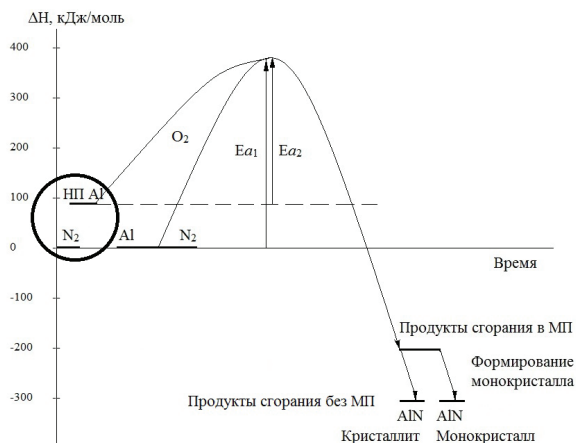


Рис. 6. Схема формирования монокристалла нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе

Заключение

Экспериментально установлено, что в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе формируются микромонокристаллы и вытянутые нелинейные ограниченные кристаллы. Вероятно, что постоянное магнитное поле способствует переохлаждению продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе и запасанию энергии неокристаллизованными продуктами горения, а резкое снижение температуры при наложении магнитного поля удерживает полярные структурные единицы от перехода в кристаллическое состояние. Вероятно, такая запасенная энергия метастабильного состояния позволяет запасти до 2/3 от энергии кристаллизации в переохлажденном состоянии. При переходе в кристаллическое состояние выделяется запасенная энергия в виде тепловой волны, в которой происходит формирование монокристаллов AlN. Это единственная модель, которая позволяет объяснить формирование монокристаллов в условиях теплового взрыва и переохлаждения продуктов горения, в то время как известные модели роста монокристаллов не позволяют без нарушения основных законов физики и химии объяснить этот экспериментальный факт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-98011 и ГЗ «Наука» № 1235.

водников. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223 с.

6. Способ получения микрокристаллов нитрида алюминия: пат. Российская Федерация № 2437968, заявл. 01.07.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36. – 4 с.
7. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 72–76.
8. Ильин А.И., Крапошин В.С. Стеклообразные структуры, подвергнутые действию высокоэнергетических пучков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 6. – С. 5–16.

Поступила 10.03.2014 г.

UDC 544.452.2

PHENOMENOLOGY OF ALUMINUM NITRIDE CRYSTALS FORMATION IN MAGNETIC FIELD UNDER HEAT EXPLOSION

Alexander P. Ilyin,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: genchem@mail.ru

Andrey V. Mostovshchikov,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: genchem@mail.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to find a new technology of obtaining aluminum nitride.

The main aim of the study to justify the possible mechanism of aluminum nitride crystal formation under thermal explosion during combustion of aluminum nanopowder in air and to propose the phenomenology model of these processes.

The methods used in the study: X-ray diffraction studying with high time resolution (synchrotron radiation), SEM-microscopy, thermodynamic calculation.

The results: It was established experimentally during combustion of aluminum nanopowder in air under thermal explosion the micro size monocrystals are formed in homogeneous magnetic field and elongated nonlinear crystals with faceting are formed in inhomogeneous magnetic field. The authors have proposed the phenomenology model of aluminum nitride crystal formation under thermal explosion during aluminum nanopowder combustion. The faceting crystal formation is the result of magnetic field influence on stabilization of combustion product and their subcooling. Monocrystals grow in heat wave as a result of transition of X-ray amorphous phase in stable monocrystal condition.

Key words:

Aluminum nanopowder, magnetic field, thermal explosion, crystal phases, micro size monocrystal, aluminum nitride, phase-formation sequence.

REFERENCES

1. Laudise R.A., Parker R. *Rost monokristalov* [The Growth of Single Crystals] Moscow, Mir Publ., 1974. 540 p.
2. Lyakishev N.P., Burkhanov G.S. *Metallicheskie monokristally* [Metal single crystals]. Moscow, ELIZ Publ., 2002. 312 p.
3. Staver A.M., Gubareva N.V., Lyamkin A.I., Petrov E.A. Ultradi-spersnyealmaznye poroshki, poluchennye s ispolzovaniem energii vzryva [Ultra-dispersed diamond powders obtained with the use of explosion energy]. *Fizika goreniya i vzryva*, 1984, no. 5, pp. 100–104.
4. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O. Rost monokristallov nitrida alyuminiya v usloviyakh teplovogo vzryva [Growth of aluminum nitride single crystals under thermal explosion conditions]. *Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 965–966.
5. Ilyin A.P., Nazarenko O.B., Tikhonov D.V. *Osobennosti polucheniya nanoporoshkov v usloviyakh elektrichenskogo vzryva provodnikov* [Features of obtaining nanopowders under electrical explosion of conductors]. Tomsk, Tomsk polytechnic university Publ. House, 2013. 223 p.
6. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Tolbanova L.O., Korshunov A.V. *Sposob polucheniya mikrokristallov nitrida alyuminiya* [A method for producing microcrystals of aluminum nitride]. Patent RF, no. 2437968, 2011.
7. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Timchenko N.A. Izuchenie posledovatelnosti fazoobrazovaniya pri gorenii presovannogo nanoporoshka alyuminiya v vozdukh s primeneniem sinkhrotronnogo izlucheniya [Phase formation sequence in combustion of pressed aluminum nanopowder in air studied by synchrotron Radiation]. *Fizika goreniya i vzryva – Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 72–76.
8. Ilyin A.I., Kraposhin V.S. *Stekloobraznye struktury, podvergnutye deystviyu vysokoenergeticheskikh puchkov* [Glassy structure exposed to high-energy beams]. *Poverhnost. Fizika, khimiya, mekhanika*, 1991, no. 6, pp. 5–16.

УДК 665.61:(547.21+547.53+547.6+547.73)

НАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО ОТЛОЖЕНИЯ

Герасимова Наталья Николаевна,

канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Коваленко Елена Юрьевна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения детальной информации о содержании и составе углеводородов и гетероатомных компонентов в высокопарафинистых нефтях и образующихся из них асфальтосмолопарафиновых отложениях для решения проблем добычи и транспорта нетрадиционного углеводородного сырья.

Цель работы: выявление особенностей распределения и состава парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов и ароматических серосодержащих соединений в высокопарафинистой нефти и полученном из неё органическом отложении.

Методы исследования: элементный анализ, жидкостно-адсорбционная хроматография, газовая хроматография-масс-спектрометрия.

Результаты: Установлено сходство распределения и состава отдельных типов насыщенных и ароматических соединений в масляных компонентах высокопарафинистой нефти и полученном из неё органическом отложении. Показано, что в обоих образцах присутствуют одинаковые гомологические ряды *n*-алканов (C_{10} – C_{37}), алкилциклогексанов (C_{12} – C_{25}), алкилбензолов (C_{15} – C_{29}), незамещенные нафталин, фенантрен и дибензотиофен и их алкилпроизводные (C_1 – C_4). Среди идентифицированных соединений преобладают (C_{12} – C_{22})-алканы, (C_{12} – C_{17})-алкилциклогексаны и (C_{15} – C_{17})-*n*-алкилбензолы, C_1 -алкилнафталины, C_1 -алкилфенантрены и (C_1 – C_2)-алкилдибензотиофены. Изомерный состав изученных соединений одинаков.

Ключевые слова:

Нефть, органическое отложение, парафины, алкилциклогексаны, алкилбензолы, нафталины, фенантрены, дибензотиофены, распределение, состав.

Введение

Наблюдаемое в настоящее время увеличение доли высоковязких трудноизвлекаемых нефтей в общем объеме углеводородных запасов ставит перед добывающей и перерабатывающей отраслями промышленности ряд сложных проблем, связанных с выбором технологий рационального использования нетрадиционных источников углеводородного сырья [1]. Значительное место среди них занимают нефти, обогащенные высокомолекулярными парафиновыми углеводородами. Большое содержание твердых парафинов приводит к их выпадению из нефтяного раствора и образованию, совместно с асфальтенами и смолами, органических отложений (АСПО), снижающих эффективность процессов добычи и транспорта нефтей [2–4]. При этом известно, что в смолисто-асфальтеновых веществах (САВ) сосредоточена большая часть нефтяных гетероатомных соединений (ГАС), многие из которых являются природными поверхностно-активными веществами и участвуют в различных взаимодействиях нефтяной системы [5–7]. В связи с этим актуальными становятся сравнительные исследования состава высокопарафинистых нефтей и органических отложений на их основе для выявления участия нефтяных компонентов в образовании АСПО на нефтедобывающем оборудовании и в нефтепроводах.

Целью настоящей работы является выявление особенностей распределения и структурно-группового состава парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов и ароматических серосодержащих соединений (СС) в высокопарафинистой нефти и полученном из неё органическом отложении.

Объекты и методы исследования

Исследовали высокопарафинистую (9,2 мас. % твердых парафинов) нефть Южно-Табаганского месторождения и АСПО, полученное из этой нефти в условиях лабораторного эксперимента.

Количественную оценку процесса образования отложения проводили на установке, разработанной на основе метода холодного стержня [8]. Установка состоит из металлического стержня, охлаждаемого водой (температура 10...12 °С) и хладогентом (температуру этилового спирта в криостате варьировали от 0 до –30 °С). В качестве теплоносителя в термостате использовали дистиллированную воду (температура – 20...50 °С). Время эксперимента – 1 ч, навеска нефти – 40 г. Количество отложения, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически. Результатом опыта является среднее арифметическое двух параллельных опытов.

Экспериментальные данные получены на оборудовании центра коллективного пользования Томского научного центра.

При выполнении эксперимента использовали следующие аналитические методы: общее содержание серы ($S_{\text{общ.}}$) определяли сжиганием по Шеннигеру [9], асфальтеновые вещества выделяли осаждением из образцов, разбавленных 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 70...90 °С, масляные и смолистые вещества – жидкостно-адсорбционной хроматографией на оксиде кремния в соответствии со стандартной методикой [6].

Состав масляных компонентов исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на DFS приборе «Thermo Scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных [10–14] и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02, насчитывающей более 163 тыс. наименований. Относительную распространенность каждого гомолога внутри определенного класса соединений оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех гомологов этого класса.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с общепринятой классификацией [15] исходный нефтяной образец относится к среднеплотным, малосмолистым, сернистым нефтям (табл. 1). Количество АСПО, выделенного из нефти в лабораторном эксперименте, составляет 17,5 мас. % (табл. 1). Плотность полученного продукта повышена по сравнению с нефтью, что может быть связано с содержанием САВ в исследованных образцах [5, 6, 15]. Из данных табл. 1 видно, что полученное АСПО более обогащено САВ (10,8 мас. %), чем исходная нефть (7,7 мас. %). При этом в составе САВ органического отложения практически не наблюдается увеличения содержания асфальтенов, но заметно повышение концентрации смолистых компонентов.

Таблица 1. Характеристика высокопарафинистой нефти и асфальтосмолопарафинового отложения

Показатели	Образцы	
	Нефть	АСПО
Выход, мас. %	100,0	17,5
Плотность, кг/м ³	873	889
Содержание, мас. %:		
$S_{\text{общ.}}$	0,6	0,6
масла	92,3	89,2
асфальтены	1,2	1,3
смолы	6,5	9,5

Сходство содержания общей серы в нефти и в исследуемом отложении (табл. 1) свидетельствует о том, что в процессе образования АСПО на холодном стержне соединения серы проявляют свойства, сходные со свойствами основной части углеводородов данной нефтяной дисперсной системы, и не накапливаются в отложении.

Для получения информации о структурно-групповом составе углеводородов (УВ) и СС нефти и полученного из неё АСПО, методом ХМС анализировали масляные компоненты, составляющие основную часть образцов (табл. 1). В их составе идентифицированы одинаковые типы УВ (парафиновые, нафтеновые, ароматические) и ароматические СС (табл. 2). В обоих образцах доминируют алканы. Наблюдается одинаковое сравнительно высокое содержание ароматических углеводородов (11,6 и 11,2 отн. % в нефти и АСПО, соответственно), представленных моно-, би- и трициклическими структурами. Преобладают бициклические арены, содержание моно- и трициклических ароматических соединений наименьшее. Циклоалканы присутствуют в подчиненных количествах. Отмечены следовые концентрации ароматических СС. Такие структуры заслуживают особого внимания, так как являются термически и химически устойчивыми и оказывают негативное воздействие на каталитические процессы переработки нефтяного сырья, качество товарных нефтепродуктов и окружающую среду [16, 17]. Нами исследованы дибензотиофены (ДБТ), которые доминируют в ряду СС большинства нефтей Западной Сибири [14].

Таблица 2. Распределение парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов и серосодержащих соединений

Соединение	Содержание, % относительно суммы идентифицированных соединений	
	Нефть	АСПО
алканы	84,3	84,9
циклоалканы	3,7	3,5
моноарены	1,2	1,0
биарены	9,8	9,7
триарены	0,6	0,5
дибензотиофены	0,4	0,4

Выявлено сходство молекулярно-массового распределения отдельных одноименных типов соединений для масляных компонентов нефти и АСПО (рис. 1–3).

Парафиновые УВ (m/z 57) представлены гомологическими рядами n -алканов от C_{10} до C_{37} (рис. 1, а) с неярко выраженным бимодальным молекулярно-массовым распределением и максимумами, приходящими на C_{13} и C_{17} в обоих образцах. Основное количество (85,2 и 86,4 отн. %) составляют гомологи C_{12} – C_{22} . По содержанию наиболее высокомолекулярных (твердых) парафинов (C_{23} – C_{37}) образцы нефти и АСПО практически не различаются (10,1 и 10,8 отн. %).

Циклоалканы обоих образцов представлены гомологическими рядами соединений от C_{12} до C_{25} (рис. 1, б). Явное преобладание в их масс-спектрах фрагментного иона с m/z 83 позволяет отнести анализируемые соединения к алкилциклогексанам. Большую часть идентифицированных структур (77,6 и 75,3 отн. %) составляют наиболее низкомолекулярные гомологи C_{12} – C_{17} .

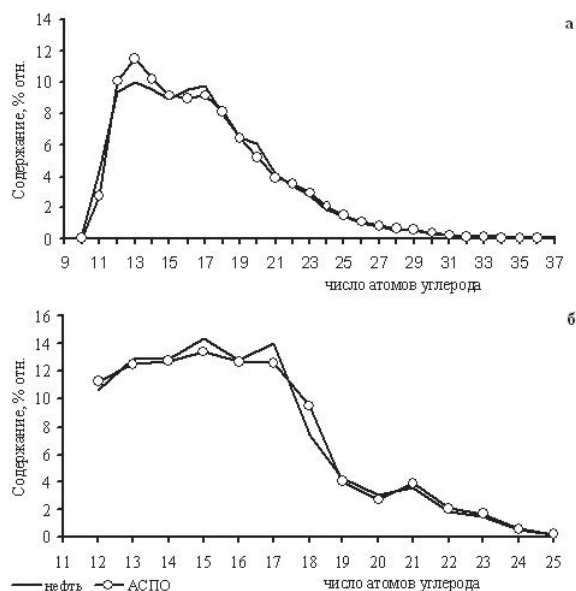


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение: а) *n*-алканов; б) алкилциклогексанов

Для моноаренов нефти и АСПО также наблюдается сходное молекулярно-массовое распределение. Среди моноароматических соединений (m/z 91) идентифицированы одинаковые гомологические ряды *n*-алкилбензолов (C_{15} – C_{29}). Их основную массу (56,6 и 54,4 отн. %) составляют три первых гомолога состава $C_{15}H_{24}$ – $C_{17}H_{28}$ (рис. 2). Следует отметить существенное содержание (10,5 и 12,4 отн. %) *n*-пентадецилбензола ($C_{21}H_{36}$).

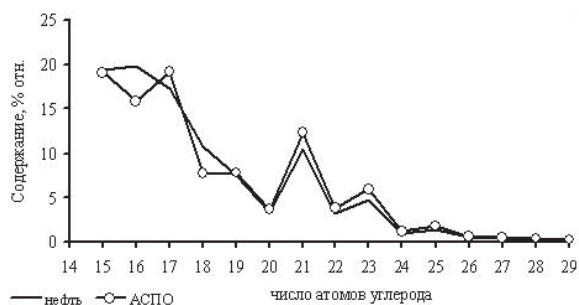


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов

Распределения би- и триаренов и дибензотиофенов в образцах нефти и АСПО имеют унимодальный характер (рис. 3).

Бициклические ароматические УВ представлены нафталином (Н) и его C_1 – C_4 гомологами, трициклические – фенантrenom (Ф) и его C_1 – C_3 гомоло-

гами (рис. 3, а, б). Максимумы в распределении нафталинов (38,4 и 40,7 отн. %) и фенантренов (46,2 и 45,8 отн. %) приходятся на C_1 -гомологи.

В составе C_1 -Н установлены 2-метил- и 1-метилнафталины, с преобладанием 2-метилнафталина. Среди C_2 -Н и C_4 -Н присутствуют структуры только с метильными заместителями (рис. 4, а, б). Среди C_3 -Н, помимо триметилнафталинов, установлены небольшие количества этил- и пропилнафталинов.

C_1 -Ф представлены структурами, в которых заместители могут находиться в положениях 1-; 2-; 3- и 9-, присутствующими практически в равных концентрациях. В составе (C_2 – C_3)-Ф идентифицированы соединения как с метильными, так и с этильными заместителями. Большую их часть составляют метилпроизводные.

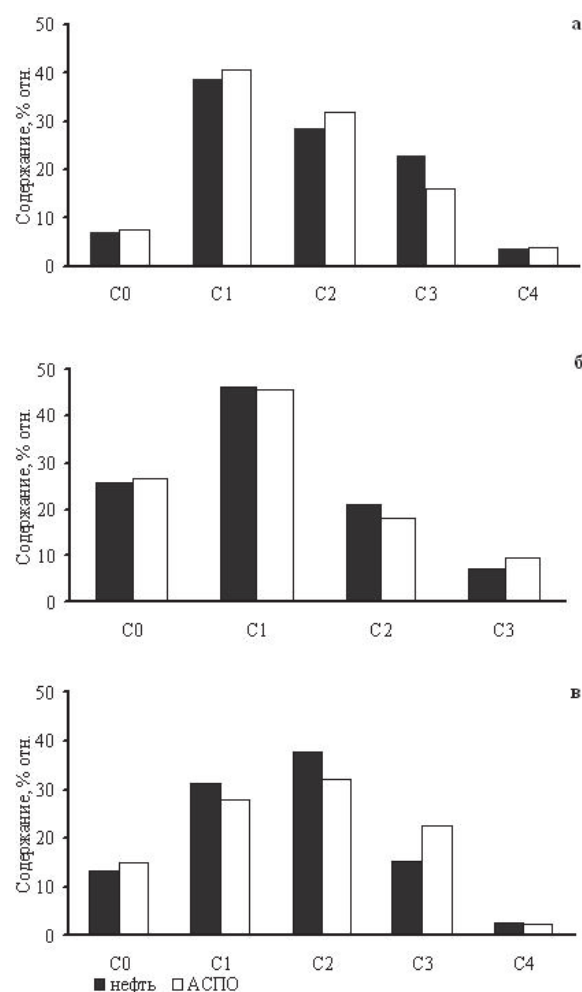


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение: а) нафталинов; б) фенантренов; в) дибензотиофенов

Среди ДБТ нефти и АСПО установлены первый член ряда и его C_1 – C_4 алкилзамещенные структуры (рис. 3, в), с преобладанием (68,8 и 60,1 отн. %) C_1 – C_2 гомологов. В составе (C_1 – C_2)-ДБТ обоих образцов, также как и в случае алкилнафталинов и алкилфенантренов, преобладают структуры с метильными заместителями (рис. 4, в, г). Среди (C_3 – C_4)-ДБТ идентифицированы триметил-, этил-

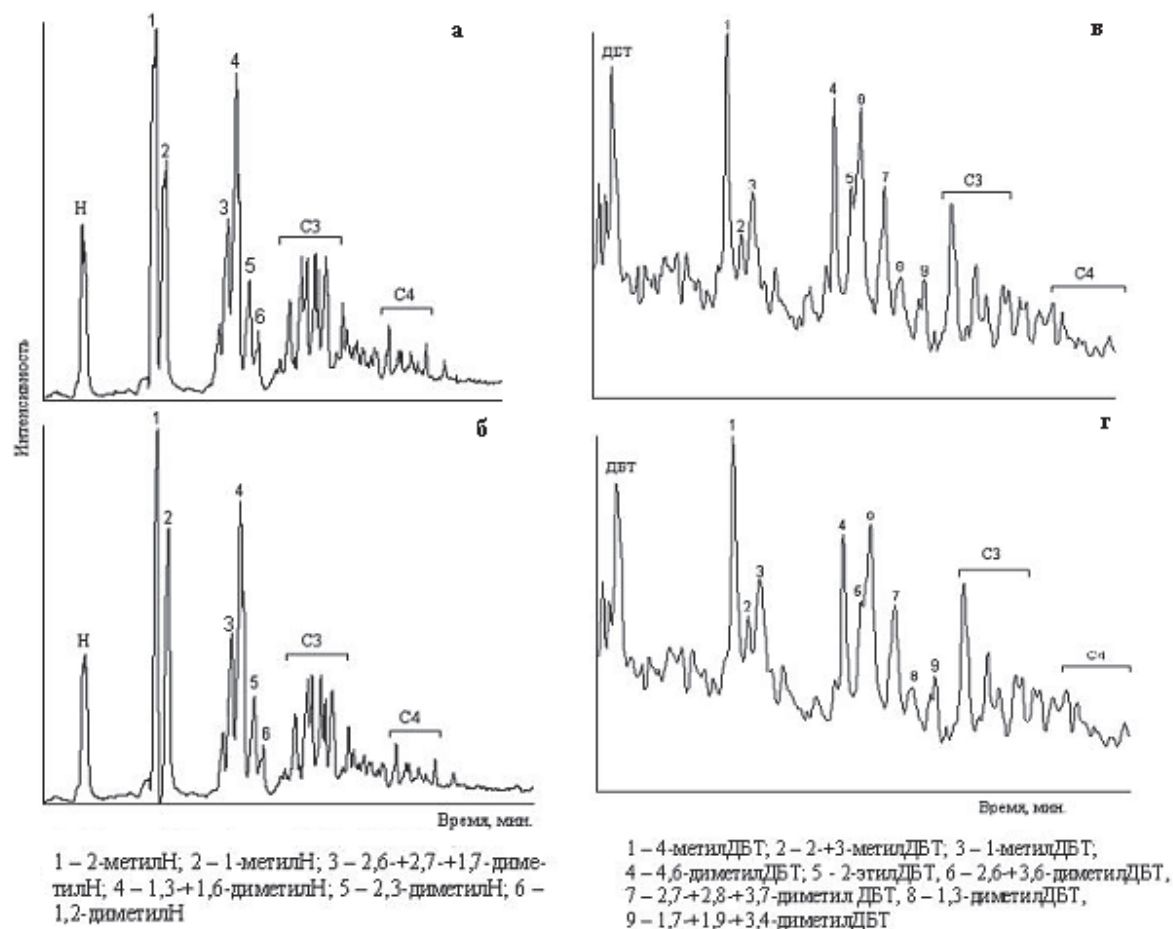


Рис. 4. Масс-хроматограммы нафталинов масел нефти (а) и АСПО (б) и дибензотиофенов масел нефти (в) и АСПО (г)

метил-, пропил-, этил-диметил-, диэтил-, пропил-метил-, бутил-ДБТ. Изомерный состав алкилДБТ нефти и АСПО характеризуется наличием структур с заместителями, расположенными в положениях, ближайших к атому серы (пики 1, 4, 6, 9 на рис. 4, в, г).

Сравнительный анализ полученных результатов и данных, опубликованных в литературе [4, 18], показывает, что исследованный образец АСПО не имеет ожидаемых отличий от нефти в распределении и составе высокомолекулярных соединений. Так, по нашим данным в молекулярно-массовых распределениях н-алканов, алкилциклогексанов, алкилбензолов и полициклических ароматических УВ и СС органического отложения не наблюдается увеличения доли наиболее высокомолекулярных гомологов. Это может быть связано как с условиями получения АСПО, так и с особенностями состава нефти [4].

Выводы

На основании изучения состава масляных компонентов высокопарафинистой нефти и АСПО, полученного в условиях эксперимента, установлено сходство распределения и состава отдельных типов насыщенных и ароматических соединений. В обоих образцах установлены одинаковые гомологические ряды н-алканов ($C_{10}-C_{37}$), алкилциклогексанов ($C_{12}-C_{25}$), алкилбензолов ($C_{15}-C_{29}$), голаядерные нафталин, фенантрен, дибензотиофен и их алкилпроизводные (C_1-C_4). Среди идентифицированных соединений преобладают ($C_{12}-C_{22}$)-алканы, ($C_{12}-C_{17}$)-алкилциклогексаны и ($C_{15}-C_{17}$)-н-алкилбензолы, C_1 -алкилнафталины, C_1 -алкилфенантрены и (C_1-C_2)-алкилдибензотиофены. И в нефти, и в АСПО присутствуют одноименные изомеры.

Авторы благодарят старшего научного сотрудника ИХН СО РАН, канд. хим. наук И.В. Прозорову за любезно предоставленный образец АСПО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка и промышленное освоение супрамолекулярных энергосберегающих нанотехнологий добычи, подготовки и глубокой переработки тяжелых нефтей и природных битумов / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, Н.Р. Муллахметов, Д.Ф. Фаттахов, А.А. Галлиев, М.Р. Идрисов, Р.Ш. Бадретдинов, А.Т. Файзрахманов // Научно-технологический центр «Природные битумы» Казанского государственного технологического университета г. Казань. Научный электронный архив. URL: <http://econf.rae.ru/article/4549> (дата обращения: 21.05.2013).
2. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Парафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений физико-химических свойств // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 1. – С. 54–58.
3. Горная энциклопедия / под ред. Е.А. Козловского. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1984–1991. – Т. 1. – 560 с.
4. Иванова Л. В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 268–284. URL: http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf (дата обращения: 21.05.2013).
5. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
6. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
7. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства Ч. 1. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
8. Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультияев С.В. Моделирование процесса образования парафиновых отложений нефти на холодном металлическом стержне // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. научно-техн. конф. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – Т. 1. – С. 202–203.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 207 с.
10. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
11. Головкин А.К., Контарович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 282–293.
12. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum / R., Alexander R.I. Kagi, S.J. Rowland, P.N. Sheppard, T.V. Chirila // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. – P. 385–395.
13. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons / H. Budzinski, Ph. Garrigues, M. Radke, J. Connan, J. Oudin // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – P. 917–926.
14. Сергун В.П., Мин Р.С. Сернистые соединения в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 86–91.
15. Камьянов В.Ф. Основы химии нефти. Ч. 1. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 132 с.
16. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
17. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания дизельного топлива / Б.Л. Лебедев, С.А. Логинов, Л.О. Коган, Е.В. Лобзин, В.М. Капустин, А.И. Луговойской, К.Б. Рудяк // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2001. – № 11. – С. 62–67.
18. Ганеева Ю.М. Надмолекулярная структура высокомолекулярных компонентов нефти и её влияние на свойства нефтяных систем: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Казань, 2013. – 42 с.

Поступила 11.02.2014 г.

UDC 665.61:(547.21+547.53+547.6+547.73)

SATURATED AND AROMATIC COMPOUNDS OF HIGHLY PARAFFINIC OIL AND ORGANIC DEPOSIT

Natalia N. Gerasimova,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4. E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Elena Yu. Kovalenko,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the necessity to obtain the detailed information on the content and composition of hydrocarbons and heteroatomic components in high-paraffinic oils and the asfalto-resin-paraffin deposits formed of the latter to solve the problems of production and transport of nonconventional hydrocarbonic raw materials.

The main aim of the study is to determine the features of distribution and structure of paraffin, naphthenic and aromatic hydrocarbons and aromatic sulfur-containing compounds in high-paraffinic oil and the organic deposit obtained from it.

The methods used in the study: element analysis, liquid and adsorptive chromatography, gas chromatography-mass spectrometry.

The results: The authors have determined the similarity of distribution and structure of certain types of saturated and aromatic compounds in oil components of high-paraffinic oil and organic deposit. It is shown that both samples contain identical homological ranks of n-alkanes (C₁₀–C₃₇), alkylcyclohexanes (C₁₂–C₂₅), alkylbenzenes (C₁₅–C₂₉), not replaced naphthalene, phenanthrene and dibenzothiofene, and their alkyl derivative (C₁–C₄). (C₁₂–C₂₂)-alkanes, (C₁₂–C₂₅)-cyclohexanes, (C₁₅–C₁₇)-alkylbenzenes, C₁-alkylnaftalin, C₁-alkylphenanthrene and (C₁–C₂)-alkyldibenzothiophenes prevail among the identified compounds of both samples. Isomeric composition of the studied compounds is identical.

Key words:

Oil, organic deposit, paraffin, alkylcyclohexane, alkylbenzenes, naphthalenes, phenanthrenes, dibenzothiophenes, distribution, structure.

REFERENCES

- Kemalov R.A., Kemalov A.F., Mullakhmetov N.R., Fat-takhov D.F., Galliev A.A., Idrisov M.R., Badretdinov R.Sh., Fa-yzrakhmanov A.T. Razrabotka i promyshlennoye osvoyeniye supramolekulyarnykh energosberegayushchikh nanotekhnology dobychi, podgotovki i glubokoy pererabotki tyazhelykh neftey i prirodnykh bitumov [Development and industrialization of supramolekular energy saving nanotechnologies of production, preparation and deep processing of heavy oils and natural bitumens]. *Nauchno-tehnologicheskyy tsentr «Prirodnye bitумы» Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta g. Kazan. Nauchnyy elektronnyy arkhiv*. Available at: <http://econf.rae.ru/article/4549> (accessed 21 May 2013).
- Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. Parafinistye nefte: zakonomernosti prostranstvennykh i vremennykh izmeneny fiziko-khimicheskikh svoystv [Paraffinic oils: regularities of spatial and temporary changes of physical and chemical properties]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 313, no. 1, pp. 54–58.
- Gornaya entsiklopediya* [Mountain encyclopedia]. Ed. by E.A. Kozlovskogo. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1984–1991. Vol. 1, 560 p.
- Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. Asfaltosmoloparafino-vye otlozheniya v protsessakh dobychi, transporta i khraneniya [Asfaltene-rezin-paraffin deposits at oil production, transportation and storage]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal «Neftegazovoye delo»*, 2011, no. 1, pp. 268–284. Available at: http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf (accessed 21 May 2013).
- Kamyaynov V.F., Aksenov V.S., Titov V.I. *Geteroatomnye komponenty neftey* [Heteroatomic compounds of the crude oils]. Novosibirsk, Nauka, 1983. 238 p.
- Sovremennyye metody issledovaniya neftey* [Modern Oil Investigation Techniques]. Ed. by A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra, 1984. 431 p.
- Safieva R.Z. *Khimiya nefte i gaza. Neftyanyye dispersnyye sistemy: sostav i svoystva* [Oil and gas chemistry. Oil disperse systems: structure and properties]. Moscow, RGU nefte i gaza im. I.M. Gubkina, 2004. P. 1, 112 p.
- Zemlyanskiy E.O., Grebnev A.N., Gulyayev C.V. Modelirovaniye protsessa obrazovaniya parafinovykh otlozheny nefte na kholodnom metallicheskom sterzhne [Modeling the processes of formation of oil paraffin deposits on a cold metal core]. *Neft i gaz Zapadnoy Sibiri: materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Proc. International research conference. Oils and gas of Western Siberia]. Tyumen, TyumGNGU, 2005, vol. 1, pp. 202–203.
- Klimova V.A. *Osnovnyye mikrometody analiza organicheskikh so-yedineny* [Main micromethods for analyzing organic compounds]. Moscow, Khimiya, 1975. 207 p.
- Petrov A.I.A. *Uglevodorody nefte* [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka, 1984. 264 p.
- Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. Geokhimicheskaya kharakteristika neftey Zapadnoy Sibiri po sostavu alkilbenzovol [Geochemical characterization of oils in Western Siberia by composition of alkylbenzenes]. *Geokhimiya*, 2000, no. 3, pp. 282–293.
- Alexander R., Kagi R.I., Rowland S.J., Sheppard P.N., Chirila T.V. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, pp. 385–395.
- Budzinski H., Garrigues Ph., Radke M., Connan J., Oudin J. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 917–926.
- Sergun V.P., Min R.S. Sernistyye soyedineniya v neftyakh yursko-paleozoyskogo kompleksa Zapadnoy Sibiri [Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic-Paleozoic Play in Western Siberia]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 86–91.
- Kamyaynov V.F. *Osnovy khimii nefte* [Fundamentals of chemistry of oil]. Tomsk, TGU Publ., 1981. P. I, 132 p.
- Bagriy E.I., Nekhaev A.I. Neftekhimiya i zashchita okruzhayushchey sredy [Petrochemistry and environment protection]. *Neftekhimiya*, 1999, vol. 39, no. 2, pp. 83–97.
- Lebedev B.L., Loginov S.A., Kogan K.O., Lobzin E.V., Kapustin V.M., Lugovskoy A.I., Rudyak K.B. Issledovaniye sostava i reaktivnoy sposobnosti sernistykh soyedineny v protsesse gidrobesserivaniya dizelnogo topliva [Research of structure and reactivity of sulphurous compounds at diesel fuel hydrodesulphurization]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskyye dostizheniya i peredovoy opyt*, 2001, no. 11, pp. 62–67.
- Ganeyeva Yu.M. *Nadmolekulyarnaya struktura vysokomolekulyarnykh komponentov nefte i ee vliyaniye na svoystva neftyanyykh sistem*. Avtoref. Dokt. Diss. [Supramolecular structure of high-molecular components of oil and its influence on properties of oil systems. Abstract Dr. Diss.]. Kazan, 2013. 42 p.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Принимаются статьи, подготовленные в MS Word-2003 (файл и распечатка). Статья должна быть подписана авторами и иметь сопроводительное письмо на бланке организации.

Объем статьи не менее 8 стр., но не более 20 стр., включая рисунки и таблицы, размещенные в тексте по упоминанию. Размер бумаги А4, поля по 25 мм. Текст в 1 интервал **без переносов, лишних пробелов и абзацных интервалов**, шрифт Times New Roman, 12 пунктов. Файлы рисунков (в градациях серого) в jpg, tif, cdr или иных форматах редакторов Photoshop, Corel Draw с разрешением 300 dpi прилагаются к статье. Рисунки и таблицы: **Рис. 1. Название; Таблица. Название.** Кавычки вида «...». Интервалы – 1,2...1,8 мм или 5–7 шт. Формулы – в MathType, настройка по умолчанию. Нумеруются только те формулы, на которые есть ссылка в тексте.

Курсивом – буквы латинского и греческого алфавита, кроме входящих в имена собственные, обозначения стандартных математических функций и химических элементов ($U_{пр.}$, Φ_i , но Al_2O_3 , $\cos\alpha_i$, max, lg, «BASF»). Векторы – полужирным курсивом. Список литературы – по ГОСТ Р 7.0.5–2008 (см. пример). Литература – по упоминанию: [1, 2], [2. С. 245], [3–7]. Список литературы должен включать не менее 20 источников.

УДК 621.37 (Пример оформления статьи)

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГУЛИРОВКИ (название на английском языке)

Петров Иван Иванович, канд. техн. наук, доцент каф. обработки металлов давлением факультета стандартизации, химии и биотехнологии ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Россия, 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38. E-mail: vip111@yandex.ru

Иванов Андрей Андреевич, д-р хим. наук, профессор каф. химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: iip@tpu.ru

Показана возможность расчета ... Установлено, что ... Сделан вывод о том, что ... (Аннотация, 10 кегль, не менее 150 слов).

Ключевые слова: (ниже ключевые слова на английском языке)

Усилительный каскад, регулировка тока

В [1, 2] показано, что усилительный каскад с автоматической регулировкой потребляемого тока (АРПТ) позволяет получить ...

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фамилия И.О. Название книги. – М.: Издательство, 2014. – 123 с.
2. Название книги / под ред. И.О. Фамилия. – М.: Издательство, 2014. – 123 с.
3. Фамилия И.О. Название статьи // Журнал. – 2014. – Т. 316. – № 1. – С. 71–77.
4. Фамилия И.О. Название диссертации: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2008. – 19 с.
5. Название изобретения: пат. 2000000 Рос. Федерация. № 2009129009/10; заявл. 27.07.13; опубл. 10.10.14, Бюл. № 4. – 3 с.
6. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование конференции: Труды VII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. – Томск, 2014. – Т. 1. – С. 226–228.
7. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование ресурса. 2013. URL: <http://www.tpu.ru/html/izvestia.htm> (дата обращения: 25.09.2014).

REFERENCES

Поступила 25.01.2013 г.

Руководство для авторов и образец оформления статьи: <http://portal.tpu.ru/izvestiya>


Редактирование *А.С. Глазырин*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Перевод на англ. язык и корректура *С.В. Жаркова*

Подписано к печати 11.04.2014. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 17,68. Уч.-изд. л. 15,99.
Заказ 289-14. Тираж 500 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822) 606-291, www.tpu.ru, izv@tpu.ru