
TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XXII Международной научно-практической
конференции студентов и молодых ученых

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ**

ТОМ 2

ХХТ-2021

17–20 мая 2021 года, г. Томск

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

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 2

Материалы
XXII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 125-летию со дня основания
Томского политехнического университета

17–20 мая 2021 г.

Томск 2021

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
Х46 XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2021 г.). В 2 томах. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 430 с.

ISBN 978-5-4387-0996-1 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-0994-7

В сборнике представлены материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В материалах сборника обсуждаются современные проблемы химии и химической технологии. Большое внимание уделено исследованиям в области промышленного оборудования химических технологий. Значительная часть докладов посвящена синтезу новых материалов. Рассмотрены современные подходы для моделирования процессов подготовки и переработки углеводородного сырья, применяемые как в образовательных процессах, так и при проектировании промышленных объектов. Приведены материалы, описывающие разработки молодых ученых для борьбы с коронавирусом SARS-CoV-2.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет
конференции:

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

ISBN 978-5-4387-0996-1 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-0994-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

**СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ20**

Повышение энергетической эффективности производства стирола	20
<i>А.И. Долгих, И. Ульянов</i>	
Катализаторы каталитического крекинга нефтехимического назначения	22
<i>О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, П.В. Липин, К.И. Дмитриев, К.С. Плехова, А.С. Юртаева</i>	
Формализованная схема превращения легкого углеводородного сырья на цеолитном катализаторе	23
<i>А.А. Алтынов</i>	
Моделирование установки двухступенчатой низкотемпературной конденсации	25
<i>Е.С. Апарина</i>	
Разработка алгоритма расчета группового состава сырья в математической модели гидроочистки вакуумного газойля	26
<i>С.Б. Аркенова, Д.А. Афанасьева, Т.А. Калиев</i>	
Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного дистиллята	28
<i>Д.А. Афанасьева, С.Б. Аркенова, Т.А. Калиев</i>	
Оценка термодинамической вероятности протекания реакций образования нафтенов перераспределением водорода в циклоолефинах при переработке на цеолите	29
<i>Н.С. Багдасарян, А.А. Алтынов</i>	
Определение физико-химических свойств и группового состава вакуумного дистиллята из смеси казахстанской и западно-сибирской нефтей	31
<i>П.Д. Безруких, Е.Ф. Гриценко, А.А. Орешина</i>	
Математическое моделирование процесса каталитической депарафинизации с учетом распределения n-парафинов в сырье	32
<i>Н.С. Белинская</i>	
Получение товарного дизельного топлива вовлечением биодизеля, синтезированного из различного растительного масла	33
<i>Н.Е. Белозерцева, О.М. Торчакова, М.В. Киргина</i>	
Квантово-химическое моделирование при оценке взаимодействия углеводородов дизельных фракций с депрессорной и депрессорно-диспергирующей присадкой	35
<i>А.А. Бердникова, А.С. Мамец, Е.В. Францина</i>	
Закономерности влияния фракционного состава, содержания парафиновых и ароматических углеводородов в составе дизельного топлива на эффективность действия депрессоров	36
<i>И.А. Богданов</i>	
Рассмотрение возможности получения маргинальных продуктов из тяжелой смолы пиролиза	38
<i>Ю.А. Брагина</i>	
Нестационарное математическое моделирование пиролиза бензиновой фракции	39
<i>А.А. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов</i>	
Математическое моделирование цеоформинга стабильного газового конденсата	41
<i>Р.А. Быков, М.В. Киргина</i>	

Математическое моделирование процесса конверсии попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды	42
<i>В.В. Быкова, Н.С. Белинская</i>	
Термическая деструкция компонентов высокосернистого гудрона в присутствии дикумилпероксида	44
<i>А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов, Ю.А. Иовик</i>	
Прогнозирование работы катализатора дегидрирования высших парафинов	45
<i>М.С. Григораиш</i>	
Сравнительный анализ способов оценки времени удерживания водонефтяной эмульсии	46
<i>И.Р. Долгов</i>	
Анализ низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо / тяжелый газойль / депрессор	48
<i>А.О. Ефанова, И.А. Богданов, М.В. Киргина</i>	
Новые ингибиторы коррозии на основе гетероциклических соединений	49
<i>Н.М. Жунусбекова, А.Т. Оспанова</i>	
Моделирование процесса разделения ШФЛУ	50
<i>Т.А. Загорская, А.А. Игошина</i>	
Исследование направления превращений смолисто-асфальтовых компонентов мазута в среде сверхкритического изопропилового спирта	52
<i>П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова</i>	
Оценка возможности получения зимнего и арктического дизельного топлива на базе прямогонной фракции добавлением депрессора	53
<i>Р.Е. Керн, И.А. Богданов</i>	
Вовлечение низкокипящих компонентов в товарные автомобильные бензины	54
<i>Е.Б. Ковалева</i>	
Исследование компонентного состава нефтяного сырья и оценка его влияния на эффективность процесса каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования	56
<i>О.К. Красовская</i>	
Гидрогенизация фенантрена в присутствии катализатора NiCo/хризотил	57
<i>Ж.Г. Кудайбергенова, Д.Е. Айтбекова, А. Тусипхан, С. Тянах</i>	
Создание и оптимизация состава композитных порошковых топлив «уголь-опилки сосны»	58
<i>Т.Е. Кусков, А.Г. Матвеева, Е.М. Подгорбунских, И.О. Ломовский</i>	
Разработка эффективного метода для предупреждения накопления нефтяных отложений при подготовке нефти	59
<i>Д.Д. Ларюшкина, Н.М. Старостин</i>	
Исследование направления превращений смолисто-асфальтовых веществ при совместной конверсии с растительными маслами	60
<i>Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова, С.В. Бояр</i>	
Анализ формализованного углеводородного состава продуктов переработки углеводородов C ₅ -C ₇ на цеолите	62
<i>Д.М. Лукьянов, И.А. Богданов</i>	
Способ оценки структурно-механических свойств технологических жидкостей для гидроразрыва пласта	63
<i>Л.А. Магадова, Д.Н. Малкин, П.К. Крисанова, С.А. Бородин</i>	
Влияние каталитической добавки (микросиликума) на процесс термической деструкции тяжелых нефтяных остатков	65
<i>Д.К. Макенов</i>	
Исследование влияния депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства дизельного топлива	66
<i>А.С. Мамец, А.Д. Павлова, А.А. Бердникова</i>	

Формализованная схема образования ксилолов и этилбензола перераспределением водорода в олефинах при переработке на цеолите	67
<i>К.Э. Марданов, А.А. Алтынов</i>	
Исследование направлений превращений углеводородов дизельных фракций при безводородной переработке на цеолите	69
<i>Е.И. Мартыанова, И.А. Богданов</i>	
Прогнозирование показателей процесса каталитического крекинга при замене каталитической системы	70
<i>М.Ю. Межова, Г.Ю. Назарова</i>	
Реологические исследования нефтекислотных эмульсий на основе нефтей Ромашкинского месторождения	72
<i>К.К. Мерзляков, Т.И. Юнусов</i>	
Влияние бензольных и спиртобензольных смол на свойства и состав осадков нефтяного парафина	73
<i>А.В. Морозова</i>	
Выявление закономерностей влияния цетана на эффективность действия депрессорной присадки	74
<i>Я.П. Морозова, И.А. Богданов</i>	
Вариации углеводородного состава извлекаемой нефти	76
<i>Ю.А. Муравская</i>	
Процессы преобразования органического вещества доманиковых пород в суб- и сверхкритической воде	77
<i>З.Р. Насырова, Г.П. Каюкова, А.В. Вахин, А.А. Милованкин</i>	
Исследование состава и свойств сырья каталитического крекинга для создания цифрового двойника процесса	78
<i>А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Г.Ю. Назарова</i>	
Исследование влияния добавления n-парафинов на эффективность действия депрессора для дизельного топлива различного состава	79
<i>А. Орлова</i>	
Влияние ультразвукового воздействия на свойства нефтяных систем	81
<i>А.В. Павленко, А.В. Морозова</i>	
Расчеты низкотемпературных свойств дизельных топлив с использованием математической модели	82
<i>А.А. Павлова, В.В. Машнич, М.В. Майлин</i>	
Исследование и моделирование влияния присадок и добавок на эксплуатационные характеристики моторных топлив	83
<i>Н.Д. Радченко, Д.М. Нелюбова</i>	
Термодинамический анализ реакций процесса гидроочистки вакуумного газойля	84
<i>Е.Р. Самойлов, А.Д. Афанасьева, Т.А. Калиев</i>	
Влияние ультразвуковой обработки на состав и свойство широкой фракции первичной каменноугольной смолы	85
<i>Р.С. Сейтжан, А. Түсіпхан, Н.Ж. Балпанова</i>	
Моделирование процесса сульфирования линейных алкилбензолов с учетом массопереноса	87
<i>Д.Ю. Сладков, И.М. Долганов, А.А. Солопова</i>	
Оценка влияния состава сырья на материальный баланс установки каталитического крекинга КТ-1/1 с применением математической модели	88
<i>В.К. Солдатов, Г.Ю. Назарова</i>	
Оценка целесообразности добавления растительного масла к прямогонной дизельной фракции при переработке на цеолите	90
<i>Д.В. Соснина, А.А. Алтынов, Н.Е. Белозерцева</i>	
Исследование механизмов ингибирования осаждения высокомолекулярных компонентов тяжёлого нефтяного сырья	91
<i>А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова</i>	

Выбор оптимальной температуры ввода депрессорной присадки для дизельного топлива	92
<i>К.М. Титаев, И.А. Богданов</i>	
Биодизельное топливо как добавка для улучшения предельной температуры фильтруемости дизельных топлив	94
<i>О.М. Торчакова, Н.Е. Белозерцева</i>	
Изменение состава продуктов крекинга тяжелой нефти в присутствии предшественников оксида никеля	95
<i>Х.Х. Уразов, Н.Н. Свириденко</i>	
Пред-реформинг углеводородов, входящих в состав попутного нефтяного газа, на $Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ катализаторах	96
<i>А.С. Урлуков</i>	
Исследование влияния варьирования времени на процесс получения гуминовых растворов из торфосодержащего сырья	98
<i>И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин, А.Ф. Монастырёв</i>	
Исследование влияния варьирования температуры на процесс получения гуминовых растворов из торфосодержащего сырья	99
<i>И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин, А.Ф. Монастырёв</i>	
Исследование состава и структуры порфиринов нефтей Западно-Сибирских месторождений	100
<i>Е.Н. Федорова, К.Б. Кривцова</i>	
Изучение состава и свойств конденсата коксового газа ПАО «НЛМК»	101
<i>П.С. Фокин</i>	
Влияние магнитной обработки на водонефтяные эмульсии	102
<i>Я.И. Чайкина</i>	
Математическое моделирование процесса пиролиза этан – пропановой фракции	103
<i>М.Н. Чернышов, И.М. Долганов</i>	
Азоторганические соединения проб вакуумного газойля	105
<i>Е.А. Шалева</i>	
СЕКЦИЯ 5 ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	107
Способ очистки метилдиэтанолamina от муравьиной кислоты и термостабильных солей	107
<i>Т.А. Андреева</i>	
Получение наноструктурных бинарных оксид-сульфидных триботехнических материалов	108
<i>О.Н. Астафьев</i>	
Оценка эффективности новых конструкций смесителей	109
<i>И.А. Беляков</i>	
Исследование процесса получения магнитных сплавов методом гидрирования-дегидрирования с возможностью применения атомарного водорода	111
<i>Е.К. Грачев</i>	
Проверка возможности получения оксидов урана термическим разложением под воздействием микроволнового излучения	112
<i>О.С. Дмитриева, М.Г. Дмитриев, А.С. Корнилов, Д.А. Капралов, К.О. Копанева, А.А. Колобова</i>	
Интенсификация процесса ректификации в колонне с падающей пленкой	113
<i>Д.А. Земцов, Н.В. Дерягина</i>	
Исследование процесса доизмельчения цирконсодержащего концентрата	115
<i>В.А. Казанцова, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Исследование влияния конструктивных параметров турбины на длину волокна	116
<i>Е.В. Каплёв, Д.Ю. Васильева</i>	

Применение процесса магнитной сепарации для обогащения Вьетнамских ильменитовых руд	117
<i>Т.Б. Киеу, Ш.Х. Ле, В.А. Карелин</i>	
Флотационное обогащение ильменитовых руд из Вьетнама	118
<i>Ш.Х. Ле, Т.Б. Киеу, В.А. Карелин</i>	
Технология выделения метилизобутилкетона из реакционной смеси	120
<i>М.А. Маевский</i>	
Исследование возможности извлечения оксида кремния из золошлаковых материалов Северской ТЭЦ	121
<i>Д.А. Муханов</i>	
Рудоподготовка цирконсодержащего концентрата к выщелачиванию	122
<i>Ю.Л. Орешкина, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Разделение промышленной смеси этанол – вода – хлорбензол	124
<i>Е.А. Охлопкова</i>	
Исследование процесса десорбции цезия с композитного сорбента на основе двойного ферроцианида калия-меди	125
<i>И.А. Пивоваров</i>	
Сравнительное исследование перемешивающих устройств для вязких и невязких сред	126
<i>В.А. Санникова, А.А. Рабина</i>	
Твердофазное экстракционное извлечение редкоземельных металлов из продуктов апатитового производства	127
<i>В.В. Сергеев</i>	
Интенсификация процесса извлечения гуминовых веществ с использованием роторного гомогенизатора	129
<i>С.А. Синчинов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Разработка опытной установки получения безводного фтороводорода методом ректификации 70 % плавиковой кислоты	130
<i>В.С. Соловьёв, И. Амеличкин, Р. Медведев</i>	
Математическое моделирование работы многотрубного пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола	131
<i>А.А. Солопова, И.О. Долганова, И.М. Долганов</i>	
Экспериментальные исследования процесса получения этилацетата дегидрированием этанола в условиях реакционно-ректификационного аппарата	132
<i>О.И. Сычева, И.П. Семенов</i>	
Влияние вязкости и поверхностного натяжения жидкости на режимы и последствия столкновений одиночных капель жидкостей	134
<i>П.П. Ткаченко, Н.Е. Шлегель, С.С. Кропотова</i>	
Исследование возможности разделения пластиковых отходов	135
<i>Е.В. Чуклин</i>	
СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.....	137
Получение органоминерального удобрения методом компостирования осадков городских сточных вод	137
<i>Е.К. Аганичева, Т.Т. Шербоев, Е.А. Плехун</i>	
Глубокая переработка жидких продуктов пиролиза с целью получения диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты	138
<i>А.Г. Бобков, О.С. Родченко</i>	
Превращение метана в жидкие продукты на металлсодержащих цеолитных катализаторах	139
<i>Ж. Будаев, А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына</i>	
Экоаналитический контроль атмосферного воздуха в период аварийной ситуации	140

<i>Э.Ф. Валиева, В.И. Сафарова, Р.М. Хатмуллина</i>	
Использование горелой породы для получения строительных изделий	142
<i>Е.П. Василец, О.В. Арнт, Е.В. Кудрявцева, А.Р. Рапиков</i>	
Влияние антропогенных и природных факторов на состав органических компонентов воды и донных отложений водоемов арктической зоны	143
<i>Н.А. Волкова</i>	
Октаэдрический комплекс кобальта для фиксации углекислого газа в мягких условиях	144
<i>М.А. Емельянов, Н.В. Столетова, В.И. Малеев, В.А. Ларионов</i>	
Определение содержания целлюлозы в вегетативной части павлонии	146
<i>Ю.Н. Зиновьева</i>	
Оценка влияния сточных вод радиохимических предприятий на реки Сибири	147
<i>А.А. Казютина</i>	
Каталитическое окисление анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода	148
<i>М.М. Козлова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева</i>	
Деструктивная переработка отходов 3D-печати	149
<i>В.В. Кревсун</i>	
Оценка эффективности природоохранной деятельности российских химических предприятий	151
<i>Е.И. Кудрявцева</i>	
Сорбция ионов тяжелых металлов на основе цеолитов	152
<i>И.А. Ляшко</i>	
Испарение капель водо-метанольного раствора в стационарном объеме воздуха с высокой температурой	153
<i>А.С. Наумкин, Г.С. Потехин</i>	
Методы глубокого обессеривания сульфатного скипидара	155
<i>М.Ю. Патрихин, М.В. Кузьмичева, И.В. Речков, Н.В. Дерягина</i>	
Полифенольные соединения в листьях и древесине Павлонии	156
<i>М.Н. Романова</i>	
Снижение радиационной токсичности гуминовыми веществами. БиOLUMИнесцентный мониторинг	157
<i>В.С. Соловьёв, М.А. Лапина, О.В. Колесник, Е.С. Ковель</i>	
Влияние гуминовых веществ на формы нахождения радионуклидов и токсичных элементов в природных водах	159
<i>А.С. Торопов</i>	
Влияние условий экстракции на выход экстрактивных веществ	160
<i>Ю.А. Троцкий</i>	
Извлечение ценных продуктов из C ₅ фракции селективной реакцией диенов с диметилмалеиматом	161
<i>В.Б. Тулина, Д.В. Штобза</i>	
Получение и исследование физико-химических свойств гранулированных углей на основе шунгита	163
<i>Ж.Т. Умирбекова</i>	
Повышение прочностных свойств биоразлагаемой упаковки из бумажного сырья	164
<i>А.В. Ушаков, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, К.А. Хохлов</i>	
Материалы строительного назначения на основе отходов техногенного происхождения	165
<i>М.А. Ходырева, А.Н. Гуменюк</i>	
Совершенствование биологической очистки сточных вод на предприятии лесоперерабатывающей промышленности	166
<i>Д.Р. Хузина</i>	
Разработка физических и химических методов очистки растворов содержащих активные фармацевтические соединения	168
<i>А.А. Цхе, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, А.В. Мостовщиков</i>	

Критерии оценки пожарного риска процессов зажигания и горения лесных горючих материалов в природных ландшафтах Томской области <i>Е.И. Чалдаева, А.И. Сечин</i>	169
Разработка способа получения отопительного газа из отходов растениеводства <i>Л.В. Чупикова</i>	170
СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ (АНГЛИЙСКИЙ)	172
Deoxygenative hydroboration of amides catalyzed by POCN pincer complexes of Nickel (II) <i>A.A. Adilkhanova, V.F. Frolova, K.A. Gudun, A.Y. Khalimon</i>	172
Biodegradation of inorganic phosphorus compounds <i>Y.A. Akosah, A.Z. Mindubaev</i>	173
The influence of co-precipitation technique on the agglomeration and functional properties of GdFeO ₃ nanoparticles <i>Y. Albadi</i>	174
Formalized scheme for the light hydrocarbon feedstock conversion on a zeolite catalyst <i>A.A. Altynov</i>	176
Development of an algorithm for raw materials group composition calculation in a vacuum gas oil hydrotreating mathematical model..... <i>S.B. Arkenova, D.A. Afanasyeva, T.A. Kaliyev</i>	177
The processing of titanomagnetite concentrates with a high titanium dioxide content <i>A.S. Atmadzhidi</i>	179
Synthetic Approaches to the Preparation of Natural Acyl Aryl Glycosides <i>D.L. Avetian</i>	180
Fabrication of bactericidal 3D gradient materials based on hydroxyapatite <i>V.T. Badretdinova, T.A. Serykh</i>	181
Assessment of the thermodynamic probability of naphthenes formation by hydrogen transfer reactions from cycloolefins, during their processing on zeolite <i>N.S. Bagdasaryan, A.A. Altynov</i>	183
Commercial diesel fuel production using biodiesel synthesized from various plant feedstock <i>N.E. Belozertseva, O.M. Torchakova</i>	185
Quantum-chemical modeling in assessing the interaction of diesel fractions hydrocarbons with a depressant and depressant-dispersant additive <i>A.A. Berdnikova, E.V. Frantsina</i>	186
Influence of fractional composition and the content of paraffinic and aromatic hydrocarbons in the composition of diesel fuel on the depressants' efficiency <i>I.A. Bogdanov</i>	188
Unsteady benzene fraction pyrolysis simulation <i>A.A. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов</i>	189
Mathematical modeling of the stable gas condensate processing on a zeolite catalyst <i>R.A. Bykov, M.V. Kirgina</i>	190
Research of the associated petroleum gas conversion into aromatic hydrocarbons on a zeolite catalyst <i>V.V. Bykova, N.S. Belinskaya</i>	192
Chitosan-based films for Gramicidin S sustained release <i>A.A. Drannikov, I.S. Vatlin</i>	193
Determination of vanillin in smoking mixtures by spectrophotometry <i>E.A. Efremenko, O.A. Bastrygina, A.P. Chernova</i>	194

Prolonged nitrogen fertilization technology	196
<i>D.N. Eremin, I.M. Gafiyatullin</i>	
Cu (II), Mn (II), Ni (II) and Co (II) complexes with isothiazole and polypyridine derivatives: synthesis, crystal structures and cytotoxicity	197
<i>Yu.A. Eremina</i>	
Save energy in distillation	199
<i>M.M. Fahmy, N.V. Deryagina, D.A. Zemtsov</i>	
Determination of drotaverine hydrochloride at hanging mercury drop electrode by voltammetry	200
<i>I.N. Kalashnikova</i>	
Development and implementation of a program of actions to improve the quality of pipe brand polypropylene	201
<i>A.V. Khachkovsky</i>	
Laser-processed metal/polymer composites: Application in clean energy, electronic devices, and sensors	202
<i>A. Lipovka, R.D. Rodriguez, S. Shchadenko, G. Murastov, M. Fatkullin, I. Petrov, H.T. Tuan, N.E. Villa, W. Sheng, J. Chen, I. Amin, E. Sheremet</i>	
Analysis of the formalized hydrocarbon composition for the products of C ₅ –C ₇ hydrocarbons processing on zeolite	203
<i>D.M. Lykhanov, I.A. Bogdanov</i>	
Diastereoselective synthesis of tetrahydroisoquinolines through the Pd-catalyzed post-Ugi transformations	205
<i>A.M. Makhmet, M. Zaman, M. Hasan, A.A. Peshkov</i>	
Alkaline hydrolysis for recycling PET	206
<i>U.V. Maksimova</i>	
Formalized scheme for the formation of xylenes and ethylbenzene by hydrogen transfer reactions in olefins during processing on zeolites	208
<i>K.E. Mardanov, A.A. Altynov</i>	
Directions of conversion of diesel fraction hydrocarbons, during their hydrogen-free processing on zeolite	209
<i>E.I. Martyanova, I.A. Bogdanov</i>	
Heterocyclic iodonium salts: preparation, structure and perspectives	211
<i>I.A. Mironova</i>	
Identification of the regularities of the cetane influence on the effectiveness of the depressant additive	212
<i>Y.P. Morozova, I.A. Bogdanov</i>	
Ecological State of Technogeneous Saline Soil of Oil-Contaminated Alluvial Ecosystems and Their Remediation Techniques	213
<i>M.V. Nosova</i>	
Synthesis of morpholines through the PPh ₃ -catalyzed post-Ugi intramolecular umpolung oxa-Michael addition	215
<i>G.A. Nuroldayeva, N. Amire, M. Hasan, A.M. Makhmet, A.A. Peshkov</i>	
Catalytic cracking feedstock composition and properties investigation for the process digital twin development purpose	216
<i>A.A. Oreshina, E.K. Vymyatnin, G.Y. Nazarova</i>	
Influence of the n-paraffins addition on the efficiency of the depressant for diesel fuel with various compositions	218
<i>A. Orlova</i>	
Mathematical modeling of sulfonation reactor	219
<i>M.A. Pasyukova, A.A. Solopova, I.O. Dolganova</i>	
Synthesis of zeolite materials and study of their properties	220
<i>M.O. Патэ</i>	
Voltammetric determination of Indomethyl	221
<i>M.A. Pavlenko, K.A. Leonov</i>	

Laser treatment of face masks: a step forward in personal respiratory protection	222
<i>I. Petrov, S. Shadenko, A. Lipovka, E. Konstantinova, V. Prakash, R.D. Rodriguez</i>	
Investigation of the electrochemical properties of indomethacin for its quantitative determination	223
<i>A.A. Philonenko, K.A. Leonov</i>	
The thermal decomposition of polylactide waste	224
<i>A.O. Piven, A.A. Noskova</i>	
Wastewater reuse for irrigation of municipal greens	226
<i>A. Puškáčová, I. Růžičková, J. Wanner</i>	
Fundamental research of the processes of bone tissue formation in the presence of optically active organic molecules	227
<i>T.A. Serykh, V.T. Badretdinova, A.P. Chernova</i>	
Structural features and luminescent properties of lanthanide complexes with enaminedione derivatives	228
<i>K.S. Smirnova</i>	
Feasibility evaluation of adding vegetable oil to straight-run diesel fraction during zeoforming	230
<i>D.V. Sosnina, A.A. Altynov, N.E. Belozertseva</i>	
Investigation of plasmachemical synthesis of nanosized oxide compounds for plutonium-thorium dispersion nuclear fuel	231
<i>A.E. Tikhonov, I.Yu. Novoselov</i>	
Analysis of powder synthesized in Mo–C–N system by scanning electron microscopy	232
<i>Yu.Z. Vassilyeva, P.N. Kononenko</i>	
Hydrocracking feedstock composition and properties investigation for hydrocarbon group analysis	233
<i>E.K. Vymyatnin, A.A. Oreshina</i>	
Investigation of acid-base properties of natural materials	234
<i>A.E. Zhimareva, A.P. Chernova, V.A. Kutugin</i>	
СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	236
Синтез и полимеризация фторпроизводных мономеров на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида	236
<i>A.C. Акимов, В.И. Рожкова</i>	
Биосовместимые электропроводящие пленки хитозана / ПВП / графена	237
<i>A.C. Буинов, Э.Р. Гафарова</i>	
Разработка состава экструдруемых антифрикционных стеклокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для 3D-технологий	239
<i>Д.Г. Буслович, Ю.В. Донцов</i>	
Прочность фенолоформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций	240
<i>A.P. Валеева, А.И. Сабирзянова, Г.М. Бикбулатова, С.А. Забелкин</i>	
Исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена с перфторированными соединениями	241
<i>К.А. Васильева</i>	
Применение полимер-цинковых композитов в электро-каталитическом гидрировании органических соединений	243
<i>Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева, Н.М. Иванова</i>	
Новые биоразлагаемые сополимеры бетулина с производными оксикарбоновых кислот	244
<i>А. Горбунова, А.Л. Зиновьев, S.A.C. Carabineiro, Е.Н. Колобова</i>	
Влияние механической обработки на бычий сывороточный альбумин	245
<i>К.В. Доме</i>	
Низко- и высокотемпературный способы получения цис-5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида	247
<i>А.А. Жарков</i>	

Гидролитическая сополиконденсация 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана	248
<i>Д.С. Зайцева, Р.И. Молодцов</i>	
Изучение кинетики 1,3-диполярного циклоприсоединения олефинов к 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксидам	250
<i>П.М. Калетина, С.А. Черкасов</i>	
Получение лактида из некондиционного ПЛА-филамента	251
<i>В.В. Кревсун, А.А. Носкова, Л.Е. Шлапакова</i>	
Изучение структуры и свойств сополимеров, полученных с использованием трифункционального мономера	252
<i>М.С. Кузнецов, А.А. Редикульцев</i>	
Исследование свойств сополимеров, полученных с использованием бифункциональных мономеров	253
<i>А.В. Курило, И.Н. Опейкин, М.А. Помешалкина</i>	
Механические и трибологические свойства композитов на основе полиимида и полиэфиримида, армированных поверхностно-модифицированными углеродными волокнами различного размера	255
<i>Ло Цзянкунь, В.О. Алексенко, Д.Г. Буслевич</i>	
Синтез сополимеров на основе диэтиловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и би-функциональных сомономеров	256
<i>У.В. Максимова</i>	
Получение DLP методами 3D-печати изделий на основе полибензимидазолов	257
<i>З.А. Матвеев, Б.Ч. Холхоев, В.Ф. Бурдуковский</i>	
Исследование характеристик покрытий на основе битума и модифицированного атактического полипропилена	259
<i>Л.А. Михеева, С.Ю. Федецов</i>	
Синтез алкин-терминального агента передачи цепи для получения блок-сополимеров методом совмещения полимеризации с обратимой передачей цепи и клик-реакции	260
<i>Н.К. Неумолотов, А.Д. Ябланович</i>	
Получение фторированного диэфира на основе малеинового ангидрида и спирта-теломера n1 (1,1,3-тригидротетрафторпропиловый спирт) по реакции этерификации	261
<i>В.В. Никонова</i>	
Термокаталитическая деструкция полилактида	263
<i>А.А. Носкова, А.О. Пивень</i>	
Продукты трансформации серосодержащих дисперсных систем, иницированной микроволновым излучением	264
<i>А.Н. Павлюк, П.С. Соболев</i>	
Синтез алкоксипроизводных линейных олигоорганосфазенфосфониллов	265
<i>Е.И. Потавина, М.А. Никонов</i>	
Получение графт полимеров на основе атактического полипропилена и стирола	267
<i>С.О. Савичева, Н.А. Саввина</i>	
Особенности термического разложения хлорангидридов сульфокислот	268
<i>А.А. Селезнев, С.И. Голубова, А.Ю. Рогожкин</i>	
Изучение возможности применения ПАВ-полимерных составов на поздних стадиях разработки нефтяных пластов	269
<i>А.А. Серебрянников</i>	
Термоокислительная деструкция композиций полидициклопентадиена с декабромдифенилоксидом	270
<i>Та Куанг Кыонг</i>	

Исследование свойств эластомеров на основе изопренового каучука совмещенного с бутадиен-нитрильным	272
<i>С.А. Тапыев</i>	
Влияние природы техногенных наполнителей на отверждение и свойства высоконаполненных акриловых композиционных материалов	273
<i>С.А. Тимерханов, Е.В. Елесин, П.Б. Дьяченко</i>	
Модификация атактического полипропилена малеиновым ангидридом	274
<i>Я.В. Третьяков, С.О. Савичева</i>	
Кристаллизация вторичных полиэтиленов в углеводородных средах различного состава	275
<i>Г.Р. Фазылзянова, Е.С. Охотникова</i>	
Синтез и исследование физико-химических свойств полимер-силикатных композитов	277
<i>Н.С. Худайбергенов, К.М. Сартбаева, Т.К. Исакова</i>	
Оптимизация синтеза 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата	278
<i>Д.В. Чекменёва, Н.А. Смирнова</i>	
Исследование трибологических характеристик сополимера дициклопентадиена с ди(1,1,7-перфторгептил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилатом	279
<i>В.М. Штекляйн</i>	
Создание базы данных бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов, обеспечивающей их сравнительный анализ	280
<i>Д.А. Ясен</i>	
СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ).....	282
Разработка новой программы преподавания химии в старших классах в рамках подготовки к участию в олимпиадах высокого уровня	282
<i>П.В. Прасолов</i>	
Разработка флуоресцентного метода для определения антибиотиков в пищевых продуктах	283
<i>Д.Е. Баянова, А.С. Перевощикова, А.А. Кирдяшкина, Д.А. Костерина, Г.М. Добровольская, Н.А. Климов</i>	
Определение жесткости воды г. Улан-Удэ	284
<i>Т.А. Бунаев, О.И. Панарек</i>	
Дизайн гидрогелей для целевой и контролируемой трансдермальной доставки лекарственных препаратов	286
<i>А.О. Бутько</i>	
Физико-химические взаимодействия в технологии пищевых продуктов	287
<i>А.Ю. Гончарук</i>	
Новые реакции конденсации	
1,6-диамино-4-(гет)арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов	289
<i>А.А. Долганов, А.А. Хадиятова, Е.Е. Корепанов, А.Г. Левченко, Д.Д. Гузь, П.Г. Дахно, А.Р. Чикава</i>	
Определение содержания нефтепродуктов в воде титриметрическим методом анализа	290
<i>К.Б. Ефремова</i>	
Квалифицированное использование побочных продуктов нефтехимии	292
<i>Е.С. Змеева</i>	
Синтез биологически активного вещества с противовоспалительным свойством	293
<i>М.Н. Кузнецов, А.Т. Шелудякова</i>	
Магнитные сорбенты для сбора нефти из синтетического нетканого волокна на основе полипропилена	294
<i>А.М. Лихачева</i>	
Влияние глиногипса на физикомеханические свойства цементов марки СЕМ I 52.5N	295
<i>Дж.С. Мазманян, Г.Б. Папян, С.В. Мазманян</i>	

Сухие строительные смеси на основе цемента СЕМ I 52.5N для внутренних и внешних работ	296
<i>Дж.С. Мазманян, А.А. Саргсян, Г.Б. Папян, С.В. Мазманян</i>	
Минералы As в золото-кварцевом месторождении Улюк-Бар (Южный Урал)	298
<i>В.С. Мичурина</i>	
Жесткость воды в технологии пищевых продуктов	299
<i>Е.В. Мотина</i>	
Хроматографический профиль антиоксидантов растений субтропических культур	301
<i>П.Е. Олейникова, А.Т. Арасланова, К.В. Василенко, Р.В. Уразаев</i>	
Жесткость воды и устойчивость дисперсных систем	302
<i>Т.Д. Рафииков</i>	
Синтез арендиазоний тозилатов для создания новых материалов, обладающих антагонистическими свойствами по отношению к структуре атеросклеротических бляшек	303
<i>А.А. Румянцева, К.А. Никифорова</i>	
Разработка средств для снижения избыточного потоотделения у подростков	304
<i>М.В. Суслова</i>	
Получение композитного хирургического шовного материала	306
<i>Е.Н. Шевелева</i>	
Изучение цитотоксичности метилового эфира 4-(α - β -D-глюкопиранозилокси) бензойной кислоты на нормальных и опухолевых клеточных культурах	307
<i>А.Т. Шелудякова, М.Н. Кузнецов, М.С. Третьякова</i>	
Экологическая проблема озера Малое в Академгородке г. Новосибирска	308
<i>О.С. Яровая</i>	
СЕКЦИЯ 10 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	310
Mixed-dimensional van der Waals heterointerfaces	310
<i>A. Matković</i>	
Вибрационные магнитометры: устройство и методы измерений	311
<i>Д.А. Великанов</i>	
Metal chalcogenide nanoparticle doped graphene oxide: Synthesis, characterization, and photocatalytic application to reduce methylene blue to leuco methylene blue in aqueous mixture	311
<i>Sachin Dev, Man Singh</i>	
Антенны на основе композитов графена и полимеров для мониторинга живых тканей	312
<i>Е.Г. Абызова, Е. Догадина, Е. Большасов, С.И. Твердохлебов, Р.Д. Родригес</i>	
Влияние температуры на плазмон-управляемый фотокатализ	313
<i>А.А. Аверкиев, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет</i>	
Влияние магнетронного со-распыления титановой и медной мишеней на элементный состав поверхности скаффолдов из поликапролактона	315
<i>А.Д. Бадараев</i>	
Резистивный проводящий полимерный слой для защиты от перезаряда литий-ионных аккумуляторов	316
<i>Е.В. Белецкий, А.А. Федорова, Д.А. Лукьянов, А.Ю. Кальнин, В.А. Ершов, С.Е. Данилов, Д.В. Спиридонова, Е.В. Алексеева</i>	
Исследование условий синтеза на морфологию анодных пленок олова	317
<i>Т.А. Васильева</i>	
Синтез и исследование гибридного наноматериала Re@МУНТ	318
<i>И.В. Вилков, А.М. Обьедков</i>	

Исследование влияния обработки электронным пучком на физико-механические свойства системы титанового сплава Ti–Nb–Zr–Ta	320
<i>А.П. Волкова, Р.А. Сурменев, Д. Храпов, И.Ю. Грубова, А.Д. Тересов, Н.Н. Коваль, А.В. Коптюг, А.И. Тюрин</i>	
Использование биметаллических наночастиц (Cu–Fe)O против морского биообрастания	321
<i>Е.А. Ворнакова, О.В. Бакина, Л.Б. Наумова</i>	
Тензорезистивный эффект в композитах на основе полибензимидазола с углеродными нанотрубками	322
<i>Д.И. Гапич, В.А. Кузнецов, Б.Ч. Холхоев</i>	
Исследование фазового состава муллита полученного плазменным методом	323
<i>Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов</i>	
Исследование дисперсионных характеристик наночастиц селена, стабилизированных полисахаридами	325
<i>А.А. Гвозденко, А.В. Блинов, Д.Г. Маглакелидзе, А.Б. Голик</i>	
Новый подход к регулированию размера и формы наночастиц гидроксиапатита в гидротермальных условиях	326
<i>В.О. Главинская, Е.А. Сюккалова, Н.П. Бобрышева, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская</i>	
ЗД и струйная печать полимерных материалов для оптики и медицины	327
<i>А.О. Гончаренко, В.О. Нетеребская, А.Е. Мурзова, О.А. Кучур, В.Г. Никонорова, В.В. Криштоп, А.В. Виноградов, С.М. Морозова</i>	
Введение метал-органических каркасов в структуру пьезо-полимеров как путь к получению новых гибридных пьезоматериалов	328
<i>Р.О. Гуляев, О.В. Семенов, О.А. Гусельникова</i>	
Разработка способов диспергирования частиц волластонита в объеме полимерной матрицы	330
<i>С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко</i>	
Рентгенофазовый анализ керамик системы $Y_2O_3-Al_2O_3$	331
<i>Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин</i>	
Влияние характеристик оболочки на основе гидроксиапатита на магнитные свойства и мрт-сигнал стабилизированных наночастиц магнетита	332
<i>В.В. Желтова, А.А. Власова, Н.П. Бобрышева, И.Р. Абдуллин, В.Г. Семенов, М.А. Вознесенский, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская</i>	
Особенности структуры сформированных электронным пучком вне вакуума слоев Ti–Ta, Ti–Ta–Mo и их пассивные состояния после обработки в азотной кислоте	333
<i>Д.Д. Исаев, Д.С. Волков</i>	
Фотолюминесценция многослойных квантовых точек А (II)В (VI), легированных ионами марганца (II), свинца (II) и меди (I, II)	334
<i>А.А. Исаева</i>	
Оптические свойства и размеры наночастиц Re_2S_7 , полученных фотохимическим методом	336
<i>Е.А. Исаева</i>	
Влияние механоактивации смеси карбоната лития и рутила на синтез $Li_4Ti_5O_{12}$	337
<i>Йе Ко Ко Хтун</i>	
Сорбционные антимикробные наноструктуры, полученные окислением водой биметаллических наночастиц Al/Ag в различных условиях	338
<i>С.О. Казанцев</i>	
Исследование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для дисперсионного REMIX-топлива	339
<i>А.А. Каренгин, И.Ю. Новоселов, В.И. Расторгуев</i>	
Безвакуумный электродуговой синтез карбидов вольфрама	341
<i>А.И. Кокорина, А.А. Гумовская</i>	

Создание новых функциональных материалов на основе наночастиц золота и комплекса железа342 <i>Е.С. Копытова, Е.В. Свиридова</i>	342
Многокомпонентные неводные электролиты для эксплуатации суперконденсаторов с двойным электрическим слоем при экстремально низких температурах343 <i>И.И. Кочетов</i>	343
Нанозимы из берлинской лазури для иммунодиагностики344 <i>М.Д. Кропанева, П.В. Храмцов, М.Б. Раев</i>	344
Композиты на основе хитозана в качестве сенсоров деформации346 <i>В.А. Кузнецов, А.С. Буинов</i>	346
Коллоидно-химические характеристики нанопористых стекол в растворах 1-1, 2-1 и 3-1 зарядных электролитов346 <i>А.С. Кузнецова</i>	346
Глубокая очистка тетраэтоксисилана347 <i>Ю.И. Левин, М.А. Мошняга, М.В. Рябцева, Н.Г. Табунова, А.О. Чернышенко</i>	347
Получение нанесенных слоев на основе смеси оксидов марганца и кобальта на поверхности керамических трубчатых мембран349 <i>Н.Х. Лин</i>	349
Получение нанесенных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран с использованием смеси зольей MnO_2 и Co_3O_4350 <i>Н.Х. Лин</i>	350
Получение 2-фенилбензимидазол-функционализированного графена351 <i>З.А. Матвеев, Б.Ч. Холхоев, В.Ф. Бурдуковский</i>	351
Подбор режимов осаждения прекурсора катодного материала для ЛИА352 <i>Д.С. Меняйлов</i>	352
Синтез и фотоэлектрохимические свойства оксида железа (III)354 <i>Т.А. Молодцова</i>	354
Мезопористый наноструктурированный $Na_2Ti_3O_7$ с иерархической архитектурой: синтез и свойства355 <i>А.И. Неумоин, А.А. Соколов</i>	355
Синтез порошковых люминофоров Се : YAG методом распылительной сушки356 <i>В.Д. Пайгин, А.Э. Илела, Д.Т. Валиев, С.А. Степанов</i>	356
Скрининг смешанных оксидных твердых растворов для создания композитов с программируемым тепловым расширением358 <i>М.Ю. Петрушина</i>	358
Наночастицы $Ni-SnO_2$ для химической и антибактериальной очистки сточных вод: взаимосвязь условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств359 <i>А.А. Подурец, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, М.Г. Осмоловский</i>	359
Конструирование нанокомпозитных биосовместимых систем доставки лекарственных средств на основе наночастиц360 <i>В.К. Попова</i>	360
Исследование влияния температуры отжига на свойства пьезокерамики из титаната бария361 <i>А.А. Прач, В.В. Заречнев, И.О. Парий</i>	361
Синтез наночастиц магнетита методом соосаждения и исследование влияния атмосферы азота на их магнитные свойства363 <i>А. Прядко, С.В. Синяевский</i>	363
Многокомпонентные неводные электролиты на основе циклических карбонатов для двойнослойных симметричных суперконденсаторов364 <i>Л.А. Пунтусова</i>	364

Исследование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для дисперсионного МОХ-топлива	365
<i>В.И. Расторгуев, И.Ю. Новоселов, А.Е. Тихонов</i>	
Влияние увеличения давления СВ-синтеза наноразмерного дисульфида вольфрама на скорость горения	366
<i>К.А. Рахимбеков</i>	
Допирование гидроксипатита 3D элементами как перспективный подход к получению косметических пигментов	368
<i>А.В. Садецкая, Н.П. Бобрышева, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская, М.А. Вознесенский</i>	
Синтез и изучение физико-химических свойств композитов на основе полианилина и наноразмерной серы	369
<i>Т.Т. Садыков, А.Н. Андриянова</i>	
Дизайн новых гибридных материалов на основе MoS_2 для водородной энергетики	370
<i>Е.В. Свиридова</i>	
Циклоприсоединение углекислого газа при комнатной температуре и в отсутствие растворителя	372
<i>О.В. Семёнов, О.А. Гусельникова</i>	
Исследование влияния углеродсодержащего нанонаполнителя на поверхностное электросопротивление силиконовой матрицы	373
<i>О.В. Семенуха</i>	
Перспективные каталитические композиции Ag/CeO_2 для решения экологических проблем	374
<i>Е.А. Симакина</i>	
Исследование влияния лимонной кислоты на фазовый состав и намагниченность наночастиц магнетита, синтезированных методом совместного осаждения	376
<i>С.В. Синяевский, А. Прядко</i>	
V-замещенная производная TiO_2 (V), как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов	377
<i>А.А. Соколов, Д.П. Опра</i>	
Создание фотоактивных самоочищающихся тканевых материалов для деструкции химических веществ, вирусов и бактерий под действием видимого света	378
<i>М.И. Соловьева, Н.С. Ковалевский</i>	
Исследование влияния природы аниона в структуре поли (ионных) жидкостей на оптические свойства	380
<i>Т.Г. Стаценко, Д.С. Колчанов, Д.С. Гец, И.Ю. Чернышев, Г.А. Ермолаев, В.С. Волков, А.В. Полежаев, С.В. Макаров, А.В. Виноградов, С.М. Морозова</i>	
Микролинзы с градиентным показателем преломления на основе ионных полимеров	381
<i>Т.Г. Стаценко, Г.А. Ермолаев, Д.С. Гец, Д.С. Колчанов, И.Ю. Чернышев, А.В. Полежаев, И.Е. Елисеев, В.С. Волков, С.В. Макаров, А.В. Виноградов, С.М. Морозова</i>	
Кинетика деградации двухслойных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма	382
<i>А.Ю. Тетерина, В.Э. Фетисова, В.С. Комлев</i>	
Разработка антибактериальных гидрофобных тканей для спортивной одежды	383
<i>М.В. Трегубенко, Е.С. Пермякова</i>	
Синтез, морфология и исследование свойств наночастиц оксида тантала (V) для применения в тераностике	385
<i>Д.А. Трефилина</i>	
Биосовместимые магнитоэлектрические наночастицы для адресной доставки лекарств	386
<i>А.О. Уракова, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменева</i>	
Температурные зависимости электросопротивления композитов на основе полибензимидазола	388
<i>А.А. Федоров, В.А. Кузнецов, Б.Ч. Холхоев</i>	

Стекла в системе $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$: условия синтеза, область стеклообразования, физико-химические свойства	389
<i>Ю.А. Фирсова</i>	
Структурные особенности гибких электродных материалов, полученных с помощью переменного асимметричного тока	390
<i>А.В. Храменкова, А.И. Изварин</i>	
Особенности синтеза белковых наночастиц	391
<i>П.В. Храмцов</i>	
Моделирование пьезоэлектрического отклика биорезорбируемых полимерных волокон на основе поли-3-оксибутирата	392
<i>П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменева</i>	
Электрический взрыв проволочек как метод получения наночастиц ZnO-Ag с повышенной антибактериальной активностью	394
<i>В.Р. Чжоу, О.В. Бакина, Л.Б. Наумова</i>	
Влияние влажности воздуха на электросопротивление полимерных композитов	395
<i>А.С. Чухарева, В.А. Кузнецов, Б.Ч. Холхоев</i>	
Адсорбция 4-нитрофенола на ксерогелях TiO_2 , модифицированных серебром, при активации УФ облучением	396
<i>Е.С. Шальгина, И.А. Фролов</i>	
Исследование продуктов периклаза, полученных в воздушно-плазменной среде	397
<i>В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин</i>	
Синтез и исследование композиционных материалов на основе органических хемосорбентов углекислого газа	399
<i>А.Ж. Шешковас</i>	
Антибактериальная активность новых катионных производных хитозана и наночастиц на их основе	400
<i>Н.З. Ягафаров, А.С. Критченков, В.Н. Хрусталева</i>	
SYMPOSIUM NON-COVALENT INTERACTIONS IN CRYSTALO-CHEMICAL DESIGN AND SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY	402
Unusual π - π -stacking interactions in the structure of hybrid polyoxometalates: experimental and DFT studies	405
<i>P.A. Abramov, A.S. Novikov</i>	
Polyhalogen-halometalates of 15 and 16 group elements: structural overview	405
<i>Sergey A. Adonin</i>	
The Noncovalent Bonds System (HaB, ChB, PnB, TtB, <i>ets.</i>) relays on electronic criterion	406
<i>E.V. Bartashevich</i>	
Crystal engineering based on halogen substituted phthalonitriles	406
<i>S.V. Baykov, D.M. Ivanov</i>	
Reactions of transition metal hydrides orchestrated by non-covalent interactions	408
<i>N.V. Belkova, E.S. Osipova, O.A. Filippov, E.S. Gulyaeva, V.A. Kirkina, E.S. Shubina</i>	
Supramolecular assembly of dinuclear platinum (II) and rhodium (I) complexes via halogen bonding	409
<i>A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov, V.Yu. Kukushkin</i>	
Noncovalent interactions in the structures of noble metal complexes with redox active ligands	410
<i>Artem L. Gushchin, Alexander S. Novikov</i>	
From semicoordination to metal-involving halogen bonding in adducts of square planar dithiocarbamates with <i>sym</i> -triiodotrifluorobenzene	411
<i>D.M. Ivanov</i>	

Design of new supramolecular coordination cages based on tetrasulfonylcalix[4]arenes in the crystalline phase	412
<i>M.V. Knyazeva, A.S. Ovsyannikov, E.V. Popova, S.R. Kleshnina, D.R. Islamov, P.V. Dorovatovskii, A.T. Gubaydullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin</i>	
Supramolecular motives in the complexation of crown-containing anthraquinone imines with metal cations	413
<i>A.A. Kudrevatykh</i>	
(Thia)calix[4]arenes and their functional derivatives as versatile building blocks for design of crystalline materials	415
<i>A.S. Ovsyannikov, M.V. Knyazeva, S.E. Solovieva, I.S. Antipin</i>	
Zwitterionic iodonium salts as tectons for design of halogen bonded organic frameworks (XOFs)	416
<i>N.S. Soldatova, D.M. Ivanov, P.S. Postnikov</i>	
Interionic halogen bonding in hexaiododiplatinates (II)	417
<i>A.I. Sumina, A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov</i>	
Ultra-deformable lipid nanocarriers for agricultural application	419
<i>L.A. Vasileva, G.A. Gaynanova, L.Ya. Zakharova</i>	
Supramolecular interactions in the chemistry of bispidines	420
<i>S.Z. Vatsadze</i>	
Тетрахлороаураты диарилиодония	420
<i>И.С. Алиярова, Н.С. Солдатова, Д.М. Иванов</i>	
Тетрахлороплатинаты как новые супрамолекулярные тектоны для кристаллохимического дизайна	422
<i>В.В. Сулонов, А.А. Елисеева, Н.С. Солдатова, А.С. Новиков, Д.М. Иванов, А.Ю. Дубовцев, Н.А. Бокач</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	424

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА

А.И. Долгих, И. Ульянов

АО «Сибур-Химпром»

614055, Россия, г. Пермь, ул. Промышленная, дом 98, DolgikhAI@shp.sibur.ru

В качестве квалификационной работы выбран проект по повышению энергетической эффективности производства стирола. Реализация данного проекта позволит сократить потребление природного газа, водяного пара и электроэнергии.

Проект решает следующие кейсы: неэффективная работа блока конденсации углеводородов, сжигание на факеле значительного объема водородсодержащего газа, неиспользование рекуперативного тепла. Решения, разработанные нашей командой, прямо влияют на индекс энергетической эффективности (ИЭ): мы сокращаем потребление природного газа за счет его частичного замещения водородсодержащим газом и уменьшаем потребление водяного пара за счет

подогрева потока питания ректификационной колонны ее кубовым потоком.

В ходе работы нами были получены динамические модели, которые были замоделированы с помощью системы DYN SIM II.

По рисунку 1 мы сможем с вами увидеть до каких температур должен охлаждать наш теплообменник T-210A, если его поверхность теплообменна 2530 м².

На рисунке 2, мы замоделировали ситуацию с реальными технологическими параметрами, и получили сокращение теплообменной поверхности до 1500 м².

Так же с помощью DYN SIM мы создали новую технологическую схему по полезному сжиганию абсорбционного газа в топливной сети

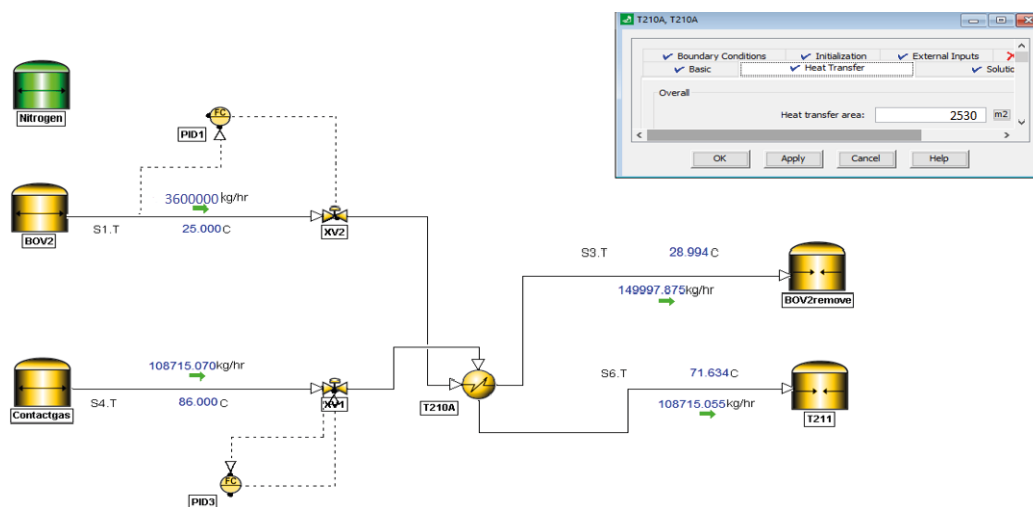


Рис. 1. Результаты расчета T-210 A при площади теплообменна в 2530 м²

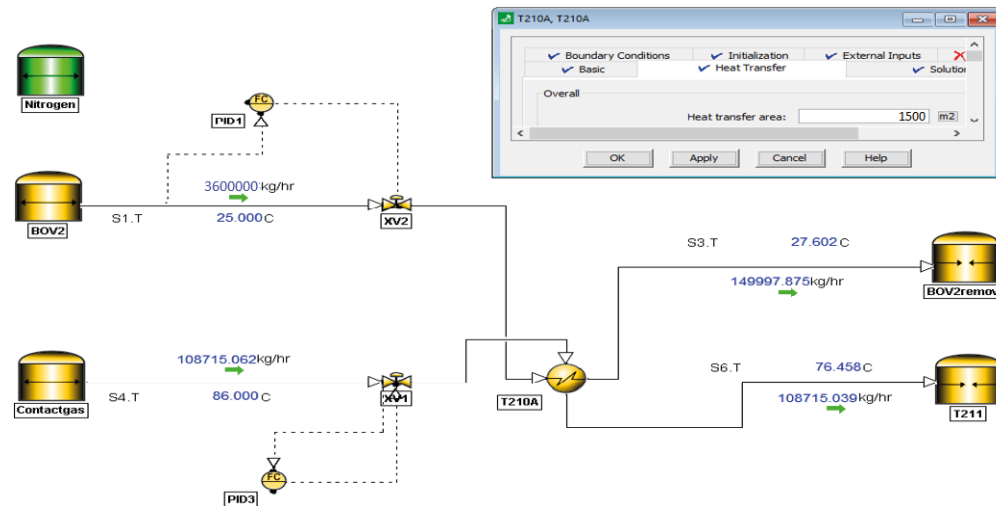


Рис. 2. Результаты расчет T-210A при площади теплообмена в 1500 м²

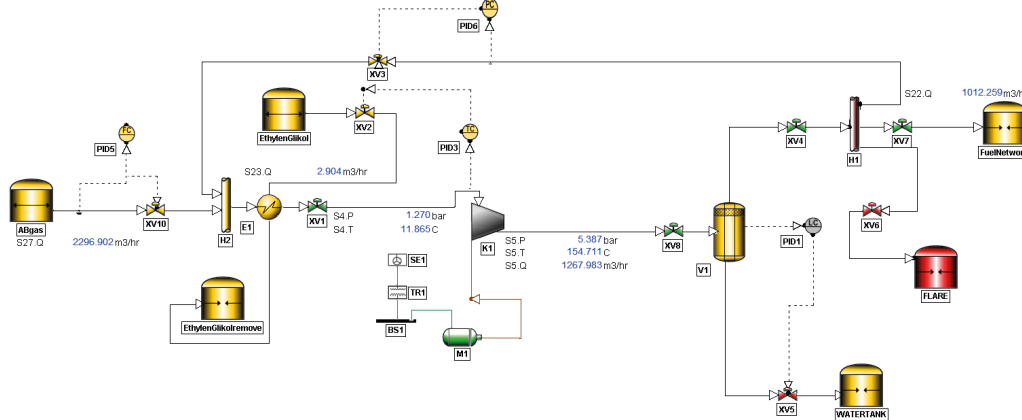


Рис. 3. Результаты расчета новой ТС «Линия сжатия газа в топливную сеть»

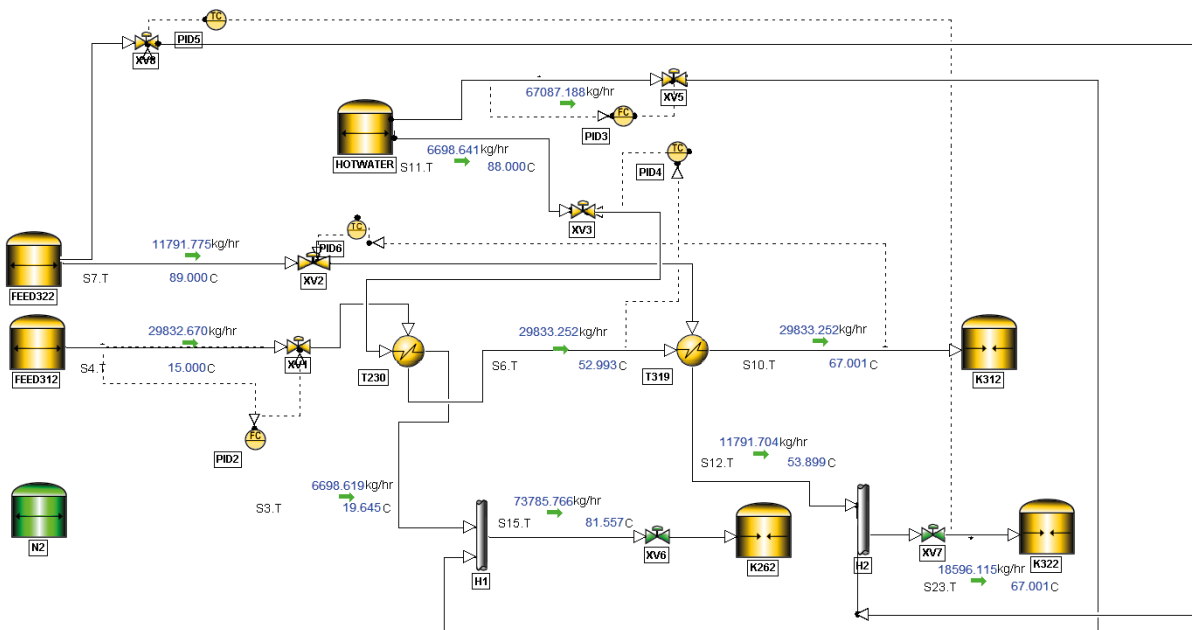


Рис. 4. Использование рекуперации тепла

предприятия. Данная технологическая схема представлена на рисунке 3.

Результатом решения третьего кейса, по использованию рекуперации тепла стала техноло-

гическая схема замоделированная в DYN SIM II. Схема представлена на рисунке 4.

Данные технические решения, будут внедрены на АО «Сибур-Химпром» в период с 2021 по 2024 год.

Список литературы

1. Luyben W. *Design and Control of the Styrene Process. Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011 50. – 1231–124.
2. Dimian A.C. Costin Sorin Bildea C.S. *Energy Efficient Styrene Process: Design and Plant-wide Control. Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019. – 58. – 4890–4905.
3. Wang A., Liu G. et.al. *Styrene process condensate treatment with a combination process of UF and NF for reuse. Journal of Hazardous Materials* 244–245, 2013. – 457–462.
4. Manenti G. *Shell-and-Tube Heat Exchangers for Process Industry. Alfa-Laval lectures*, 2020. – 17. – 1–17.
5. Manenti G. *Heat Transfer Theory and Welded Heat Exchangers. Alfa-Laval lectures*, 2020. – 98. – 1–98.

КАТАЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, П.В. Липин,
К.И. Дмитриев, К.С. Плехова, А.С. Юртаева
Центр новых химических технологий

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
(Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН)

644040, Россия, г.Омск, ул. Нефтезаводская, д.54, potap@ihcp.ru

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к изменению структуры потребления нефтепродуктов. Увеличение объемов производства пластических масс (полиэтилена, полипропилена и др.), снижение объемов потребления товарных бензинов в связи с возрастанием доли электротранспорта приводит к изменению требований к составу продуктов для процессов нефтепереработки, в том числе и каталитическому крекингу.

Каталитический крекинг является одним из важнейших процессов вторичной переработки нефти, обеспечивающий увеличение выхода компонентов товарных бензинов и дизельных топлив, а также легких олефинов – этилена, пропилена и бутиленов. Классический вариант процесса – каталитический крекинг топливного назначения направлен на получение компонентов моторных топлив – бензиновой фракции и фракции легкого каталитического газойля, выступающей в качестве компонента дизельного топлива. При переработке гидроочищенных типов сырья выход светлых продуктов на лучших катализаторах ведущих мировых производителей составляет около 65–70 мас.% на сырье,

в том числе более 55 мас.% бензина крекинга. Например, на катализаторах, разработанных по технологии ЦНХТ ИК СО РАН, выход бензиновой фракции н.к. – 215 °С достигает 59 мас.%. При этом выход C₃,C₄-олефинов составляет около 10–12 мас.%.

Изменение потребности в различных продуктах обуславливает необходимость увеличение выхода легких олефинов в 1,3–2,5 раза. В случае рассмотрения легких олефинов в качестве основного целевого продукта, говорят о каталитическом крекинге нефтехимического назначения. Выход светлых нефтепродуктов, в том числе и бензиновой фракции, снижается. Реализация данного процесса требует существенно отличающихся катализатора и/или аппаратурного оформления установки.

Применение специализированного катализатора и осуществление процесса крекинга в жестких условиях (высокая температура, повышенная кратность циркуляция катализатора) позволяют существенно повысить выход C₂–C₄-олефинов. Катализаторы глубокого каталитического крекинга, разработанные в ЦНХТ ИК СО РАН, обеспечивают выход суммы эти-

лена, пропилена и бутиленов более 35 мас.%. При этом повышение температуры позволяет получать продукт с повышенным содержанием этилена.

Часто актуальной задачей является переоборудование существующих установок каталитического крекинга топливного назначения на нефтехимический вариант без существенного изменения реакторного блока установки. При этом увеличение выхода легких олефинов достигается посредством изменения состава применяемого катализатора, а условия осуществления процесса крекинга остаются постоянными.

Катализаторы крекинга нефтехимического назначения имеют принципиальное отличие от катализаторов крекинга топливного назначения присутствие в композиции относительно высокого содержания второго цеолита ZSM-5. Увеличение селективности образования легких олефинов для катализаторов каталитического

крекинга может быть достигнуто применением модифицированных компонентов катализатора с низкой активностью в реакциях межмолекулярного переноса водорода. В рамках исследований в ЦНХТ ИК СО РАН разработаны подходы по катионному модифицированию цеолита Y (катионы редкоземельных элементов) и анионному – цеолита ZSM-5 (соединения фосфора), которые позволяют создавать катализаторы крекинга нефтехимического назначения, обеспечивающие не менее 25 мас.% легких C₂–C₄-олефинов при крекинге сырья с различной степенью гидроочистки при стандартной температуре процесса (510–530 °C).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект ААА-А-А21-121011890074-4).

Список литературы

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // *Российский химический журнал*, 2007. – Т. 51. – №4. – С. 23–29.
2. Doronin V.P., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Lipin P.V., Dmitriev K.I., Plekhova K.S., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V. // *Catalysis Today*, 2021. – DOI: 10.1016/j.cattod.2021.02.017.

ФОРМАЛИЗОВАННАЯ СХЕМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.А. Алтынов

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР Е.И. Короткова

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

Ежегодный рост потребления товарных нефтепродуктов становится причиной поиска альтернативного сырья для переработки. Не маловажным в производстве моторного топлива является подбор катализатора, основываясь на его экологичности, стоимости, активности и селективности. Перспективным сырьем для производства высокооктановых компонентов автомобильного бензина является стабильный газовый конденсат, а перспективным катализатором – цеолит. Процесс цеоформинга объединяет в себе обе составляющие.

Для прогнозирования и оптимизации цеоформинга легкого углеводородного сырья различного состава необходима математическая модель процесса. Основой любой математи-

ческой модели процесса является составление формализованной схемы превращения веществ.

На основе экспериментальных данных об индивидуальном углеводородном составе образцов стабильного газового конденсата и продуктов их переработки на цеолитном катализаторе был составлен список теоретически возможных реакций. Общее количество теоретически возможных реакций – 805. В Таблице 1 представлен перечень теоретически возможных реакций.

Для всех теоретически возможных реакций с использованием методов квантовой химии в программной среде Gaussian (GaussianView 5.0) были определены термодинамические характеристики [1]. Расчет значений энергии Гиббса проводили при условиях реализации процесса

цеоформинг (при температурах 375 °С (648 К); 400 °С (673 К); 425 °С (698 К) и давлении 2,5 атм.).

По результатам термодинамического анализа установлено, что в условиях цеоформинга стабильного газового конденсата термодинамически возможно протекание 721 реакции. В Таблице 2 представлен перечень термодинамически возможных реакций.

Исходя из списка полученных реакций, формализованная схема превращений углеводородов будет выглядеть следующим образом (рисунок 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90157.

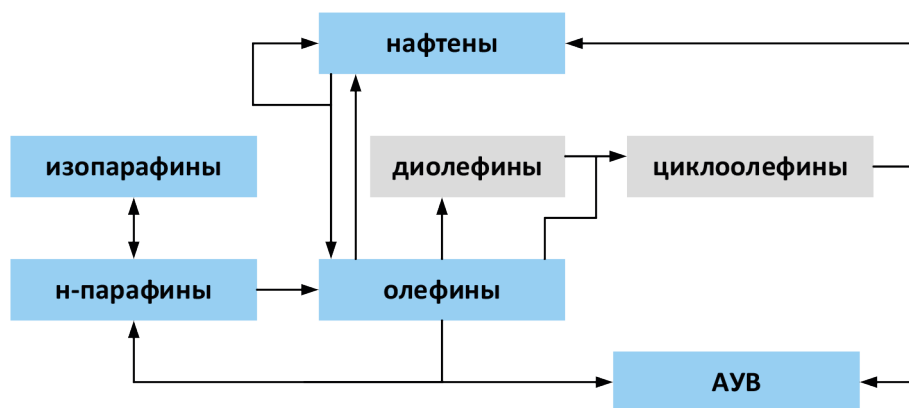


Рис. 1. Формализованная схема превращения легкого углеводородного сырья на цеолитном катализаторе

Таблица 1. Перечень теоретически возможных реакций

Тип реакции	Количество реакций
Изомеризация парафиновых углеводородов	102
Крекинг парафиновых углеводородов с образованием олефинов	34
Перераспределение водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов (АУВ) и н-парафинов	600
Перераспределение водорода в олефинах с образованием диолефинов	22
Диеновый синтез с образованием циклоолефинов	12
Перераспределение водорода в циклоолефинах с образованием нафтенов и АУВ	7
Алкилирование с образованием нафтенов из олефинов	21
Крекинг нафтенов с образованием олефинов и нафтенов	7

Таблица 2. Перечень термодинамически возможных реакций

Тип реакции	Количество реакций
Изомеризация парафиновых углеводородов	51
Крекинг парафиновых углеводородов с образованием олефинов	28
Перераспределение водорода в олефинах с образованием АУВ и н-парафинов	600
Перераспределение водорода в олефинах с образованием диолефинов	4
Диеновый синтез с образованием циклоолефинов	7
Перераспределение водорода в циклоолефинах с образованием нафтенов и АУВ	7
Алкилирование с образованием нафтенов из олефинов	21
Крекинг нафтенов с образованием олефинов и нафтенов	3

Список литературы

1. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., 2000. – 19 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Е.С. Апарина

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ Е.В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, Томская обл., г. Томск, проспект Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Введение

В рамках исследовательской работы рассматривался процесс низкотемпературной конденсации (НКТ) потока газа месторождения Кировской области. Данный процесс предназначен для разделения углеводородных газов, то есть выделения отдельных фракций для дальнейшей их переработки и использования. Актуальность представленной работы обусловлена не только подбором технологических параметров целостной технологической схемы процесса низкотемпературной конденсации, широко применяемого в промышленности, но и использованием в качестве сырья газа с месторождения, эксплуатируемого в настоящее время [1]. Моделирование производилось в среде программы Aspen HYSYS [2].

Теоретическая часть

Разделение углеводородных газов методом НТК предполагает охлаждение исходного газа отдельным источником холода до требуемой температуры при постоянном давлении, откуда фракции извлекаемых продуктов конденсируются и в дальнейшем разделяются на газожидкостных сепараторах [3].

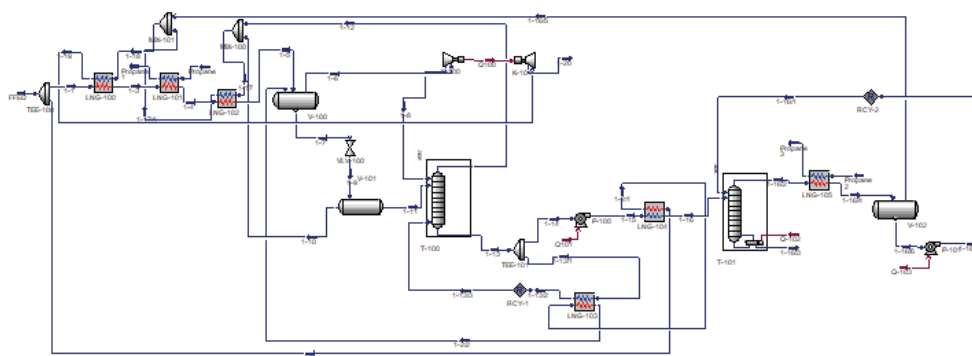
Первым этапом работы было построение технологической схемы процесса низкотемпературной конденсации в среде моделирования Aspen HYSYS, в результате чего были получены данные по расходам и составам потоков, выходящих из установок схемы.

Поскольку температурные режимы и установленное давление оказывают непосредственное воздействие на выделение отдельных компонентов газового потока [3], необходимо было выявить наиболее оптимальные значения данных параметров посредством их варьирования в аппаратах. Это являлось основой второго этапа работы.

Третий этап заключался в обработке полученных данных, сопоставлении результатов при разных значениях температуры и давления на установках и реализации на схеме процесса низкотемпературной конденсации с выбранными для отдельных аппаратов параметрами. Технологическая схема исследуемого процесса представлена на рисунке 1.

Результаты работы и вывод

Целью работы являлось воспроизведение технологической схемы процесса низкотемпературной конденсации в моделирующей среде Aspen HYSYS, запуск в качестве сырья



потока газа с составом газа разрабатываемого месторождения, исследование параметров, установленных на заводе Кировской области и варьирование параметров для подбора наиболее оптимального соотношения температуры и давления всех аппаратов технологической схемы процесса.

Список литературы

1. Савченко А.Л. *Первичная переработка нефти и газа: учебное пособие*. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 128 с.
2. Кузнецов О.А. *Основы работы в программе Aspen HYSYS*. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 153 с.
3. Kidnay A.J., Parrish W.R. *Fundamentals of natural gas processing*. FL: CRC Press, 2006. – 418 p.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА РАСЧЕТА ГРУППОВОГО СОСТАВА СЫРЬЯ В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

С.Б. Аркенова¹, Д.А. Афанасьева¹, Т.А. Калиев^{1,2}

Научные руководители – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина¹; к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
Казахстан, г. Павлодар, arkenova19@gmail.com

В условиях ухудшающейся сырьевой базы возрастает роль процесса гидроочистки сырья каталитического крекинга, благодаря которому из тяжелой и высокосернистой нефти получают экологически чистое транспортное топливо со сверхнизким и почти нулевым содержанием серы, а также за счет удаления каталитических ядов увеличивается время эксплуатации катализаторов каталитического крекинга [1].

На современном информационном уровне применением методов математического моделирования и компьютерных моделирующих систем решается ряд технических задач [2]. Вместе с тем, создание адекватной модели гидроочистки вакуумного газойля усложняется трудностью идентификации групп углеводородов и отсутствием проведения регулярных анализов по определению группового состава сырья в заводских лабораториях, в отличие от анализов на фракционный состав, плотность и вязкость. Таким образом, разработка методики по связи таких параметров как регулярные показатели с компонентным составом сырья актуальна.

Таким образом, в результате исследования была разработана схема процесса, определены параметры отдельных установок технологической схемы процесса низкотемпературной конденсации, при которых выход газовой части максимален и наблюдается наивысшая степень извлечения отдельных компонентов из исходного газового потока.

Целью данной работы является разработка алгоритма для расчета группового состава сырья гидроочистки на основе заводских данных. Алгоритм расчета представлен на рисунке 1. В качестве входных данных выступают результаты лабораторных анализов по фракционному составу, плотности и кинематической вязкости.

В основу разработанной методики легла система из трех уравнений:

$$\begin{cases} x_p + x_N + x_{A+R} = 1 \\ 1,05 \cdot x_p + 1,03 \cdot x_N + 1,08 \cdot x_{A+R} = Ri \\ 0,74 \cdot x_p + 0,89 \cdot x_N + 0,96 \cdot x_{A+R} = VGC \end{cases}$$

В данной системе уравнений, первое уравнение является мольным балансом группового состава вакуумного газойля, второе и третье уравнение – законом аддитивности для интерцепта рефракции и вязкостно-весовой константы соответственно [3].

Разработанная методика была апробирована с помощью набора данных с одного из действующего нефтеперерабатывающего производ-

ства. Было установлено, что с ростом средней молярной температуры кипения массовая доля насыщенных углеводородов уменьшается, как показано на рисунке 2, а ароматических углеводородов и смол – увеличивается.

Таким образом, был предложен алгоритм для оценки компонентного состава сырья процесса гидроочистки. Погрешность расчетов не

превышает 5%. Модуль расчета на основе данного алгоритма заложен в кинетическую модель гидроочистки вакуумного газойля, что позволит рекомендовать оптимальный технологический режим эксплуатации установки гидроочистки вакуумного газойля в зависимости от состава перерабатываемого сырья.



Рис. 1. Блок-схема алгоритма расчета группового состава вакуумного газойля

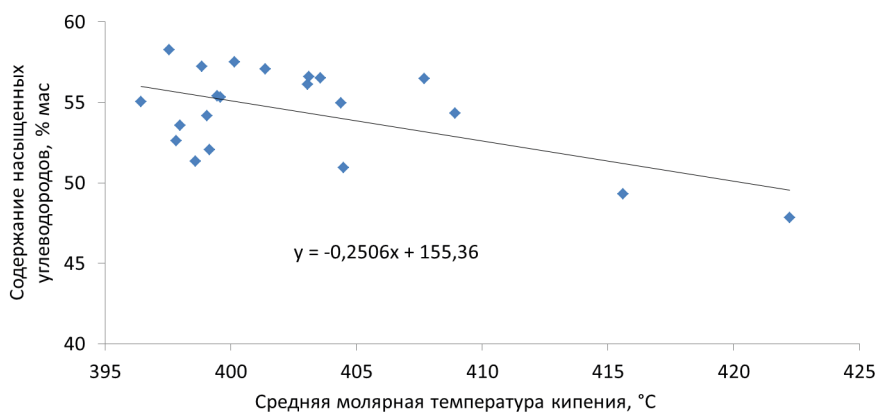


Рис. 2. Зависимость массовой концентрации насыщенных углеводородов от средней молярной температуры кипения вакуумного дистиллята

Список литературы

1. Анчита Х., Снейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. – СПб.: Профессия, 2012. – 384 с.
2. Чузлов В.А., Долганов И.М., Иванчина Э.Д. [и др.] // Деловой журнал *Neftegaz.RU*, 2020. – №9. – С. 38–44.
3. Riazi M.R., Daubert T.E. // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1980. – Vol. 19. – P. 289–294.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА

Д.А. Афанасьева¹, С.Б. Аркенова¹, Т.А. Калиев^{1,2}

Научные руководители – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина¹; к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
Казахстан, г. Павлодар, vafand@mail.ru

Тенденция увеличения глубины переработки нефти побуждает использовать в процессах нефтепереработки продукты вакуумной перегонки, в частности, «тяжелой» высоковязкой казахстанской нефти.

Вышеуказанный тип сырья содержит существенное количество гетероатомных соединений, отравляющих дорогостоящие катализаторы, что вызывает необходимость совершенствования процесса предварительной гидроочистки сырья, учитывая современные цифровые реалии – с применением методов математического моделирования.

Цель работы – разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного дистиллята, пригодной для прогнозирования состава и свойств сырья процесса каталитического крекинга.

Моделирование кинетики реакции гидросульфуризации основано на решении системы дифференциальных и алгебраических уравнений материального баланса, учитывая наличие трех фаз: газообразной, жидкой и твердой (поверхность катализатора) [1, 2].

Поскольку в газовой фазе реакции отсутствуют, баланс масс для газообразных компонентов – водорода и сероводорода – может быть представлен в следующем виде [2]:

$$\frac{u_g}{RT} \cdot \frac{\partial p_i^G}{\partial z} + k_i^L \cdot a_L \cdot \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) = 0 \quad (1)$$

где u_g – скорость газа; R – газовая постоянная; T – температура процесса; p_i^G – парциальное давление водорода и сероводорода; z – длина реактора; произведение $k_i^L \cdot a_L$ описывает массоперенос между газовой и жидкой фазами; жидкофазные концентрации водорода и сероводорода в равновесии с объемным парциальным давлением представлены соотношением p_i^G/H_i ; c_i^L – жидкофазные концентрации.

Для газообразных веществ (водорода и сероводорода) в жидкой фазе расчет материального баланса производится по уравнению (2) [2]:

$$u_L \cdot \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^L \cdot a_L \cdot \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) + k_i^S \cdot a_S \cdot (c_i^L - c_i^S) = 0 \quad (2)$$

где u_L – скорость жидкости; произведение $k_i^S \cdot a_S$ – описывает массоперенос между жидкой и твердой фазами; c_i^S – жидкофазные концентрации водорода и сероводорода на поверхности катализатора.

Поскольку сероорганические соединения и сероочищенные углеводороды считаются нелетучими [2], материальный баланс для них может быть рассчитан по уравнению (3):

$$u_L \cdot \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^S \cdot a_S \cdot (c_i^L - c_i^S) = 0 \quad (3)$$

Компоненты, транспортируемые между жидкой фазой и поверхностью катализатора (водород, сероводород, сероорганические соединения и сероочищенные углеводороды) расходуются или образуются в ходе химической реакции, следовательно, уравнения представлены в виде:

$$k_i^S \cdot a_S \cdot (c_i^L - c_i^S) = \pm v_i \cdot r \quad (4)$$

где r – скорость химической реакции.

На основе вышеперечисленных уравнений разработана трехфазная математическая модель процесса гидроочистки, реализованная в виде программы на языке Pascal.

В качестве исходных данных приняты результаты работы экспериментальной установки, представленной в работе [2]. В качестве метода решения дифференциальных уравнений выбран метод Эйлера.

Программа состоит из нескольких блоков:

- модуль внесения исходных данных;
- алгоритм решения модели;
- модуль вывода результатов.

Верификация реализованной модели с результатами работы установки [2] показала, что

погрешность расчета составила менее 10%. Таким образом, разработанная математическая модель является адекватной и может применяться

для исследования и оптимизации процесса гидроочистки вакуумного газойля, полученного из высоковязкой казахстанской нефти.

Список литературы

1. Mederos F.S., Ancheyta J. *Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations // Applied Catalysis A: General, 2007. – Vol. 332. – P. 8–21.*
2. Korsten H., Hoffman U. *Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors // AIChE Journal, 1996. – Vol. 42. – №5. – P. 1350–1360.*

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НАФТЕНОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ЦИКЛООЛЕФИНАХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

Н.С. Багдасарян, А.А. Алтынов

Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 10030077@mail.ru

На сегодняшний день одним из наиболее активно развивающихся направлений в области катализа является использование цеолитных катализаторов [1]. В последние годы все большее внимание уделяется цеолитам в качестве катализаторов переработки нефти и газа, а также синтеза некоторых органических веществ.

Одним из процессов, в котором цеолиты используются в качестве катализаторов, является цеоформинг. Процесс цеоформинга обеспечивает повышение детонационной стойкости бензина, при этом, в отличие от каталитического риформинга, в данном процессе становится возможным отказаться от дорогостоящего платинового катализатора и циркуляции водородсодержащего газа.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности все более актуальным становится использование математических моделей производств на физико-химической основе. Для построения математической модели цеоформинга необходимы знания химизма процесса, то есть основных протекающих реакций, а также знание термодинамических и кинетических параметров данных реакций.

В формализованную схему превращения стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе включены реакции образования нафтенов перераспределением водорода в циклоолефинах. Целью данной работы является

расчет термодинамических параметров данных реакции.

Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

- 1) Проведен анализ данных продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата с помощью хроматографического метода;
- 2) Составлен список теоретических возможных реакций;
- 3) Для сформированного списка реакций осуществлен расчет термодинамических параметров в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) [2].

Расчет осуществлялся при условиях реализации процесса цеоформинга: температура – 648, 673 и 698 К (375, 400 и 425 °С соответственно), давление – 2,5 атм.

Представленные результаты позволяют заключить, что протекание всех рассмотренных реакций в условиях проведения процесса цеоформинга легкого углеводородного сырья термодинамически возможно ($\Delta G < 0$). Кроме того, из представленных результатов наглядно видно, что значение энергии Гиббса максимально для реакции №7, продуктом которой является 1,3,4-триметилциклогексан.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль • К	ΔG , кДж/моль
648 К				
1	3 (6-метилциклогексен-1) = 2 (метилциклогексан) + толуол	-177,28	1,93	-178,53
2	3 (6-этилциклогексен-1) = 2 (этилциклогексан) + этилбензол	-177,94	-15,62	-167,81
3	3 (3,6-диметилциклогексен-1) = 2 (1,4-диметилциклогексан) + п-ксилол	-182,74	17,66	-194,18
4	3 (3-этил-6-метилциклогексен-1) = 2 (1-этил-4-метилциклогексан) + 1-этил-4-метилбензол	-188,40	-26,14	-171,46
5	3 (5,6-диметилциклогексен-1) = 2 (1,2-диметилциклогексан) + о-ксилол	-176,68	-31,84	-156,04
6	3 (5-метил-6-этилциклогексен-1) = 2 (1-метил-2-этилциклогексан) + 1-метил-2-этилбензол	-171,81	-7,75	-166,79
7	3 (3,5,6-триметилциклогексен-1) = 2 (1,3,4-триметилциклогексан) + 1,3,4-триметилбензол	-192,98	25,52	-209,51
673 К				
1	3 (6-метилциклогексен-1) = 2 (метилциклогексан) + толуол	-177,33	1,85	-178,58
2	3 (6-этилциклогексен-1) = 2 (этилциклогексан) + этилбензол	-178,03	-15,81	-167,39
3	3 (3,6-диметилциклогексен-1) = 2 (1,4-диметилциклогексан) + п-ксилол	-182,80	17,57	-194,62
4	3 (3-этил-6-метилциклогексен-1) = 2 (1-этил-4-метилциклогексан) + 1-этил-4-метилбензол	-188,68	-26,57	-170,80
5	3 (5,6-диметилциклогексен-1) = 2 (1,2-диметилциклогексан) + о-ксилол	-176,76	-31,96	-155,25
6	3 (5-метил-6-этилциклогексен-1) = 2 (1-метил-2-этилциклогексан) + 1-метил-2-этилбензол	-171,88	-7,85	-166,60
7	3 (3,5,6-триметилциклогексен-1) = 2 (1,3,4-триметилциклогексан) + 1,3,4-триметилбензол	-193,03	25,43	-210,15
698 К				
1	3 (6-метилциклогексен-1) = 2 (метилциклогексан) + толуол	-177,38	1,78	-178,62
2	3 (6-этилциклогексен-1) = 2 (этилциклогексан) + этилбензол	-178,09	-15,93	-166,98
3	3 (3,6-диметилциклогексен-1) = 2 (1,4-диметилциклогексан) + п-ксилол	-182,85	17,48	-195,06
4	3 (3-этил-6-метилциклогексен-1) = 2 (1-этил-4-метилциклогексан) + 1-этил-4-метилбензол	-188,96	-26,98	-170,13
5	3 (5,6-диметилциклогексен-1) = 2 (1,2-диметилциклогексан) + о-ксилол	-176,82	-32,06	-154,44
6	3 (5-метил-6-этилциклогексен-1) = 2 (1-метил-2-этилциклогексан) + 1-метил-2-этилбензол	-171,95	-7,94	-166,41
7	3 (3,5,6-триметилциклогексен-1) = 2 (1,3,4-триметилциклогексан) + 1,3,4-триметилбензол	-182,48	10,91	-190,09

Список литературы

1. Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Кургина М.В. // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2019. – №2. – С. 217–242.
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, 2000. – P. 19.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА ИЗ СМЕСИ КАЗАХСТАНСКОЙ И ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТЕЙ

П.Д. Безруких, Е.Ф. Гриценко, А.А. Орешина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Pdb1@tpu.ru, sasha.oreshina.94@mail.ru*

Нефтеперерабатывающая индустрия включает добычу и переработку только одного вида сырья – нефти, а также производство широко спектра различных нефтепродуктов. Темпы, масштабность и варианты развития данной отрасли тяжелой индустрии оказывает серьезное влияние на развитие и стабилизацию политической и экономической ситуации в государстве. Появление инноваций в сфере химической промышленности способствует совершенствованию методов переработки нефти, повышающих качество выпускаемой продукции. На основании необходимости в улучшении характеристик продуктов в данной отрасли тяжелой индустрии существует необходимость в оптимизации процессов нефтепереработки в различных регионах страны. Данный процесс осуществляется с учетом физико-химических свойств и особенностей места добычи сырья. Основными учитываемыми показателями свойств нефти являются вязкость, молекулярная масса и состав [1].

При выполнении данной работы была поставлена цель: исследование физико-химических характеристик и группового состава вакуумного дистиллята из смеси западно-сибирской нефти.

В проводимых исследованиях были использованы следующие методы: криоскопический метод, предназначенный для определения молекулярной массы нефтепродуктов с использованием установки КРИОН-1; вискозиметрия с использованием капиллярного вискозиметра; карбамидная реакция, необходимая для разделения парафиновой фракции на алканы нормального и разветвленного строения.

Подвижность нефтей в пластовых условиях напрямую зависит от их вязкости. Данный показатель является важным условием при выборе методов и инструментов добычи и транспортировки нефти по магистральным нефтепроводам. Существуют разные методы вискозиметрии, основанные на разных законах физики. Исследования на кинематическую вязкость проводятся

с использованием капиллярного вискозиметра, который пропускает через капилляр заданное количество вещества за определенное время при заданной температуре [2].

Показатель молекулярной массы нефтей, используемый при расчете теплоты и объема парообразования, парциального давления, определении химического состава нефтяных фракций, рассчитывается математически на основании значений других известных физических величин. Распространенным методом исследования молекулярной массы нефтей является метод криоскопии на установке КРИОН-1, основанный на определении точек замерзания исследуемого вещества и растворителя [3]. Основные результаты проведенных исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований вакуумного газойля

Характеристика	Значения
M, г/моль	404,17
ν_{cp} , мм ² /с	6,069
Карбамидная реакция	
$m_{\text{парафин}}$, г	0,1697
$m_{\text{n-алкан}}$, %	86,53
$m_{\text{изо-алкан}}$, %	13,47

Содержание n-алканов в парафиновой фракции сырья составило 86,5%, в свою очередь изо-алканов – 13,5% (табл. 1).

Результаты исследования отражают степень подвижности в нефтепроводах, эффективность и примерные температурные интервалы изменения агрегатного состояния продуктов глубокой переработки сырья.

На основании полученных сведений о нынешних свойствах промышленного вакуумного дистиллята могут быть внесены изменения в настоящую математическую модель процесса каталитического крекинга.

Список литературы

1. Ахметов С.А. *Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп.* – Санкт-Петербург: Недра, 2013. – 541 с.
2. ГОСТ 33-2000. *Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.*
3. Установка КРИОН-1. – [Электронный ресурс] URL: <https://vk.cc/bVqRIF>, свободный доступ. Дата обращения – 30.11.2020.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Н-ПАРАФИНОВ В СЫРЬЕ

Н.С. Белинская

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Объектом исследования является процесс гидродепарафинизации нефтяных дистиллятов, являющийся частью комбинированной промышленной установки производства низкосернистых дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами. Сырьем процесса является смесь прямогонных дизельных фракций, керосиновая фракция, а также прямогонный погон утяжеленного фракционного состава. В процессе получают следующие продукты: гидроочищенные дизельные фракции – компоненты зимнего и летнего дизельного топлива; компонент бензина; углеводородный газ [1].

В данной работе на примере процесса гидродепарафинизации дизельных топлив предложен подход к моделированию процессов гидропереработки нефтяных дистиллятов, основанный на учете химических превращений углеводородов, распределения в сырье содержания н-парафинов по числу атомов углерода в молекуле и их реакционной способности в целевой реакции, а также нестационарного характера протекания процессов вследствие дезактивации катализатора и изменения состава сырья. С использованием предложенного подхода, разработана математическая модель процесса гидродепарафинизации нефтяных дистиллятов. На основе большого массива экспериментальных данных по составу и свойствам сырья, разработана методика пересчета фракционного состава сырья в групповой, а также методика распределения содержания н-парафинов в нефтяных дистиллятах. Выявлены закономерности реакционной способности н-парафинов в целевой реакции (реакции гидрокрекинга) при условиях проведе-

ния процесса гидродепарафинизации в промышленности.

Предлагаемый подход к моделированию процессов гидропереработки представляет собой выполнение следующих стадий разработки математической модели процесса:

1. проведение анализа экспериментальных данных по составу сырья и продуктов, имеющихся представлений о химизме и механизме процесса, произведен выбор и обоснование схемы химических превращений в процессе гидродепарафинизации нефтяных дистиллятов на основе проведенного анализа;
2. разработка методика пересчета фракционного состава сырья в групповой;
3. выявление функциональных зависимостей распределения содержания длинноцепочечных н-парафинов в сырье;
4. установление закономерностей реакционной способности н-парафинов в целевой реакции (реакции гидрокрекинга) при условиях проведения процесса гидродепарафинизации в промышленности;
5. составление системы уравнений нестационарной математической модели процесса гидродепарафинизации нефтяных дистиллятов, учитывающей реакционную способность н-парафинов и реакции вторичного гидрокрекинга.

С применением разработанной математической модели проведена оптимизация процесса по таким технологическим параметрам, как температура и расход водородсодержащего газа.

Оценена эффективность проведения процесса гидродепарафинизации нефтяных дистил-

лятов при оптимальных технологических параметрах (рис. 1, 2).

Таким образом, при проведении процесса при оптимальных технологических параметрах с учетом состава сырья и динамики дезактивации катализатора выход продукта выше на

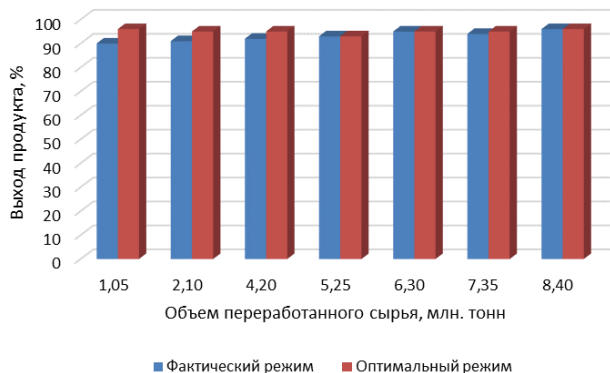


Рис. 1. Выход продукта при фактическом и оптимальном режиме

1–6%, а ресурс катализатора повышается на 10% по сравнению с проведением процесса при фактических технологических параметрах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00023).

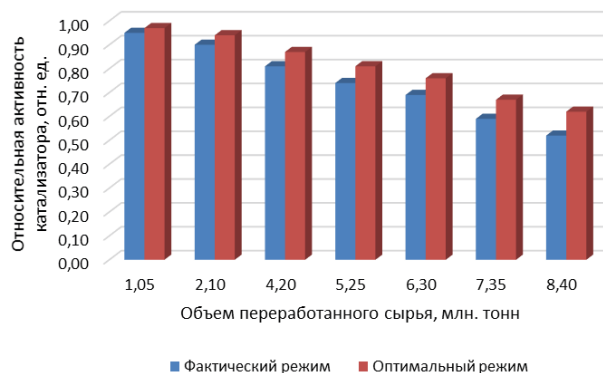


Рис. 2. Относительная активность катализатора при фактическом и оптимальном режиме

Список литературы

1. Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С., Белозерцева Н.Е., Иванчина Э.Д. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2019. – №7. – С. 24–32.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ВОВЛЕЧЕНИЕМ БИОДИЗЕЛЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ РАЗЛИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Н.Е. Белозерцева, О.М. Торчакова, М.В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ М.В. Киргина

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, belozertsevanatasha@mail.ru

Переход на низкоуглеродную экономику и возобновляемые источники энергии становится популярным направлением в развитии энергетической отрасли [1]. Все большее распространение дизельного топлива (ДТ) влечет за собой также и развитие альтернативного направления – производства биодизельного топлива (БиоДТ).

БиоДТ представляет собой смесь моноалкильных сложных эфиров жирных кислот, полученных в результате реакции переэтерификации возобновляемых биологических ресурсов (масел, жиров, отходов, водорослей и др.).

В данной работе исследовано влияние БиоДТ на свойства ДТ, регламентируемые [2]. Исследовались такие свойства как плотность

(ρ), кинематическая вязкость (ν), предельная температура фильтруемости (ПТФ).

БиоДТ было синтезировано с помощью реакции переэтерификации из различных растительных масел: подсолнечного (ПБиоДТ), льняного (ЛБиоДТ), горчичного (ГБиоДТ) и рапсового (РБиоДТ). Переэтерифицирующим агентом выступил этиловый спирт, катализатором – гидроксид натрия. Соотношение масло:этанол составило 1:6, концентрация катализатора – 1,75% от массы растительного масла. Синтез проводился в течение 1 ч при 45 °С.

Результаты исследования свойств ДТ и полученных БиоДТ представлены в таблице 1.

Чистые БиоДТ не соответствуют требованиям [2] для товарных ДТ, ввиду своей высокой вязкости и плотности, по этой причине БиоДТ применяется в качестве добавки к ДТ в определенной концентрации [3]. В рамках работы были приготовлены смеси с различной концентрацией БиоДТ. Смесям были присвоены следующие обозначения: В5, В10, В15, В20, где цифра обозначает содержание БиоДТ в смеси в % об. Результаты определения характеристик смесей ДТ с БиоДТ представлены в таблице 2.

Как можно видеть из Таблицы 2, добавление БиоДТ к ДТ негативно сказывается на физико-химических свойствах последнего. Стоит отметить, что все полученные смеси соответствуют требованиям [2] по плотности (не более 863,4 кг/м³) и вязкости (допустимые пределы 3,0–6,0 мм²/с) для марок Л (летнее) и Е (меж-

сезонное). По значениям ПТФ все полученные смеси соответствуют требованиям [2] для марки Л (летнее) (допустимое значение – не выше –5 °С).

Таким образом, можно сделать вывод, что, не смотря на негативный эффект на физико-химические свойства при вовлечении БиоДТ в смеси, наблюдается положительный эффект на ПТФ, что объясняется отличительной структурой молекул БиоДТ, которые при снижении температуры не застывают, а принимают желеобразную форму в смеси, которая в свою очередь прокачивается через фильтр.

С точки зрения производства смесевых ДТ марки Л (летнее), значимо то, что возможно вовлечение БиоДТ, полученного из различных масел, в количестве до 20 % об., что позволит увеличить объемы производства товарного ДТ.

Таблица 1. Характеристики ДТ и полученных БиоДТ

Свойство	ДТ	ПБиоДТ	ЛБиоДТ	ГБиоДТ	РБиоДТ
ρ при 15 °С, кг/м ³	837,3	888,2	897,1	891,1	900,1
ν при 20 °С, мм ² /с	3,96	9,62	8,88	11,53	20,18
ПТФ, °С	-5	-6	-11	-14	-14

Таблица 2. Характеристики смесей ДТ с БиоДТ

Свойство		ρ при 15 °С, кг/м ³	ν при 20 °С, мм ² /с	ПТФ, °С
ПБиоДТ	В5	839,4	4,13	-7
	В10	841,9	4,33	-7
	В15	844,5	4,53	-7
	В20	846,9	4,74	-11
ЛБиоДТ	В5	839,8	4,31	-10
	В10	843,4	4,28	-10
	В15	846,2	4,44	-10
	В20	849,5	4,62	-12
ГБиоДТ	В5	839,6	4,28	-7
	В10	842,3	4,54	-11
	В15	845,1	4,62	-11
	В20	847,7	4,87	-11
РБиоДТ	В5	840,3	4,29	-11
	В10	843,2	4,62	-11
	В15	846,6	4,98	-12
	В20	849,7	5,41	-12

Список литературы

1. *Special report: global warming of 1,5 °С* – <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/> (дата обращения: 17.02.2021).
2. *ГОСТ 305-2013 Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия.* – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.

3. Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Бальжанова А.Т. и др. // *Химия в интересах устойчиво*

вого развития, 2020. – Т. 28. – №2. – С. 131–140.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ОЦЕНКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ С ДЕПРЕССОРНОЙ И ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКОЙ

А.А. Бердникова, А.С. Мамец, Е.В. Францина
Научный руководитель – к.т.н. Е.В. Францина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aab77@tpu.ru*

В условиях современного Сибирского климата становится актуальным улучшение низкотемпературных характеристик дизельного топлива (ДТ) с помощью добавления депрессорно-диспергирующих (ДД) присадок. Межмолекулярные взаимодействия, возникающие между углеводородами (УВ) ДТ и присадкой, оказывают значительное влияние на количество присадки, необходимой для улучшения свойств ДТ.

В данной работе было проведено квантово-химическое моделирование углеводородов ДТ с ДД присадкой. В качестве депрессорной присадки был выбран – винилацетат, в качестве диспергирующей – н-додецилсукциниамид. Построение групп УВ дизельных фракций (ДФ) и расчёт межмолекулярных взаимодействий проводилось в программном комплексе Gaussian,

при стандартных температуре и давлении. Были выбраны группы УВ, такие как: парафины, ароматические УВ и нафтены, с числом атомов углерода от C₈ до C₁₆. Рассчитывались такие характеристики, как энергия и энтальпия межмолекулярного взаимодействия. Для сравнительной оценки, значения межмолекулярных взаимодействий групп УВ были усреднены. Низкотемпературные характеристики, такие как температура помутнения (Т_п), предельная температура фильтруемости (ПТФ), температура застывания (Т_з) определялись с помощью прибора ИНПН. Результаты приведены в таблицах 1, 2.

Наименьшая энтальпия взаимодействия с присадкой наблюдается для ароматических УВ, что говорит о том, что ДТ, содержащее наибольшее количество ароматических УВ, будет наи-

Таблица 1. Энергия и энтальпия межмолекулярных взаимодействий групп углеводородов дизельных фракций с винилацетатом и н-додецилсукциниамидом

Группа углеводородов	ΔE_{cp} реакции, Дж/моль • К	ΔH_{cp} реакции, кДж/моль
Парафины	13,49	-18,56
Ароматика	13,40	-24,84
Нафтены	13,37	-23,35

Таблица 2. Низкотемпературные свойства ДФ, в зависимости от концентрации (Спр) депрессорно-диспергирующей присадки

Спр, %	ДФ1			ДФ2			ДФ3		
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
0	-25,4	-27	-33,9	-25,5	-26,4	-36,7	-25,4	-26,7	-34,8
0,009	-24	-35,2	-53,1	-25,7	-37	-55,5	-22,5	-33	-49,7
0,01	-23,9	-36	-53,7	-24,5	<-25,8	-54,2	-23	<-24,4	-56
Спр, %	ДФ4			ДФ5					
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С			
0	-2,5	-6,1	-13,4	-16,2	-21,2	-24,5			
0,009	-4,5	-17,7	-28,2	-17,7	-27,5	-34,2			
0,01	-2,3	-11,4	-20,6	-17,2	-29,1	-37,4			

Таблица 3. Углеводородный состав дизельных фракций

Группа углеводородов	ДФ №1	ДФ №2	ДФ №3	ДФ №4	ДФ №5
w парафинов, %	49,74	62,58	58,72	63,46	62,60
w ароматики, %	24,85	16,90	26,55	17,03	22,38
w(ароматики)/w(нафтенов)	1,16	0,79	1,96	0,95	2,95

более приемисто к ДД присадке. Наибольшая энтальпия взаимодействия наблюдается для парафиновых УВ, что говорит о том, что ДТ, содержащее наибольшее количество парафиновых УВ, будет отрицательно влиять на приемистость ДТ к ДД присадке.

Ранее, был определен углеводородный состав ДФ (табл. 3) [1].

Наибольшее содержание ароматических УВ, наблюдается для ДФ №3 (26,55%), поэтому при добавлении присадки 0,01% наблюдается наибольшее снижение T_3 (21 °С). Для ДФ №1 наблюдается аналогичная ситуация (снижение 19,8 °С). Наибольшее количество парафинов наблюдается для ДФ №4 (63,46%) и ДФ №5 (62,60%), поэтому, при добавлении присадки

0,01%, наблюдается наименьшее снижение T_3 , 7,2 °С для ДФ №4 и 12,9 °С для ДФ №5.

Для ДФ №2 наблюдается также большое содержание парафинов (62,58%), и, низкое содержание ароматики (16,90%), что должно указывать на плохую приемистость ДТ к ДД присадке. Однако, наблюдается большое снижение T_3 . Это связано с тем, что, в отличие от ДФ №1, 3, 5, в ДФ №2 – соотношение ароматики к нафтенам < 0,8 (0,79). Таким образом, наибольшее влияние на приемистость ДТ к ДД присадке оказывает содержание ароматики более 20% и соотношение ароматики к нафтенам < 0,8. Содержание парафинов в составе дизельного топлива > 60% ухудшает приемистость ДТ к ДД присадке.

Список литературы

1. E.V. Frantsina, A.A. Grinko, N.I. Krivtsova [et al.] // *Petroleum Science and Technology*, 2020. – Vol. 38. – Iss. 4. – P. 338–344.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА, СОДЕРЖАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРОВ

И.А. Богданов

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР ТПУ Е.И. Короткова

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

Одним из важнейших показателей качества дизельного топлива (ДТ), в том числе оказывающим значительное влияние на эффективность действия присадок является его состав.

В случае с депрессорными присадками наиболее сильное влияние на эффективность их действия оказывает фракционный состав, содержание ароматических и парафиновых углеводородов, что обусловлено механизмом действия данных присадок [1]. Именно влиянием состава топлива на эффективность действия присадок обусловлены ситуации, при которых добавление депрессора в ДТ не оказывает нужного эффекта

на низкотемпературные свойства либо оказываемый эффект является незначительным.

Влияние фракционного состава

Для исследования влияния фракционного состава ДТ на эффективность действия депрессорных присадок была проведена серия исследований, суть которых заключалась в изменении содержания узких дизельных фракций (фракции с температурами выкипания 180–240 °С, 240–300 °С, 300–360 °С) в составе ДТ, последующем добавлении депрессора и определении низкотемпературных свойств смесей. По резуль-

татам исследований было установлено, что облегчение фракционного состава ДТ (увеличение доли легких фракций и/или снижение доли тяжелых фракций) нецелесообразно, в случае если в дальнейшем низкотемпературные свойства топлива планируется улучшать добавлением депрессорных присадок.

Влияние содержания ароматических углеводородов

Исследование влияния содержания ароматических углеводородов в составе ДТ проводилось на модельных смесях. Смеси получали путем добавления чистых ароматических углеводородов различного строения (толуол, тетралин) к прямогонным ДТ с добавлением депрессорных присадок. Было установлено, что добавление тетралина оказывает более выраженный негативный эффект на действие депрессора для всех низкотемпературных характеристик, чем добавление толуола. Данный вывод подтверждается механизмом взаимодействия депрессорных присадок с ароматическими углеводородами: к депрессорам более восприимчивы ароматические углеводороды, содержащие боковые парафиновые цепи, с увеличением числа колец и уменьшением длины боковых цепей восприимчивость к депрессорам снижается. Установленный эффект объясняется разницей в полярности данных соединений – дипольный момент тетралина почти в 2 раза выше дипольного момента толуола, в связи с чем тетралин более активно взаимодействует с депрессором тем самым подавляя его эффект в отношении н-парафинов.

Список литературы

1. Данилов А.М. *Применение присадок в топливах: справочник.* – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.
2. ГОСТ 11851-85 «Нефть. Метод определения парафина». – Москва: Стандартинформ, 2018. – 15 с.

Влияние содержания н-парафинов

Влияние содержания н-парафинов на эффективность действия депрессорных присадок была изучена на топливных смесях, полученных при введении тяжелых н-парафинов (C_{19+}), выделенных из различных дизельных фракций, в прямогонные ДТ с добавлением депрессорных присадок. Используемые тяжелые н-парафины были получены по методике [2], их состав определен с использованием хроматографического комплекса Хроматек-Кристалл.

По результатам исследований установлено, что добавление тяжелых н-парафинов в концентрации от 0,05 до 0,25 % мас. (в зависимости от состава исходного образца ДТ) позволяет значительно повысить эффективность действия депрессорных присадок. При этом дополнительное снижение предельной температуры фильтруемости относительно смеси с присадкой без добавления тяжелых н-парафинов составляет 10–22 °С, температуры застывания – 2–12 °С. Полученный эффект также находит своё объяснение в механизме действия депрессоров, которые могут начать действовать только после появления первых кристаллов н-парафинов. Вводя в смесь тяжелые н-парафины дополнительно, мы не только увеличиваем количество центров начальной кристаллизации, но и благодаря более тяжелым н-парафинам, ускоряем процесс появления первых кристаллов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

РАССМОТРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАРЖИНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

Ю.А. Брагина

Научный руководитель – технолог производства (пиролиз) А.Ю. Морозов

ООО «ЗапСибНефтехим»

626150, Россия, Тюменская обл., г. Тобольск, тер. Восточный Промышленный
Район-Квартал 9, д. 1/1, braginayua@tobolsk.sibur.ru

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) является побочным продуктом процесса пиролиза углеводородного сырья и находит применение в качестве котельного топлива и сырья для производства технического углерода и кокса. Тем не менее ТСП представляет собой ценное углеводородное сырье и может использоваться для получения продуктов с высокой стоимостью. Рациональные способы переработки ТСП позволяют увеличить глубину переработки углеводородного сырья, получить дополнительную прибыль и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду от сжигания. В связи с этим проработка альтернативных способов использования ТСП является актуальным направлением с точки зрения экономического и экологического аспектов.

На ООО «ЗапСибНефтехим» для пиролиза используются этан-пропановая и пропан-бутановая фракции. В связи использованием газового сырья образующаяся смола пиролиза имеет меньшую плотность и вязкость, в отличие от ТСП на предприятиях с бензиновым пиролизом (ООО «Томскнефтехим», ОАО «СИБУР-Нефтехим»). Текущие характеристики ТСП ограничивают ее применение как сырья для производства кокса [1]. В рамках данного исследования рассматривался вопрос повышения качества и стоимости ТСП, производимой на предприятии, а также разработка комплексного решения по утилизации ТСП с учетом экономических и экологических аспектов.

Анализ технологического процесса на узле получения ТСП показал, что для повышения качества товарного продукта необходимо вывести из системы фракцию C_9/C_{10} (легкая смола пиролиза), которая снижает вязкость получаемой тяжелой смолы. Перспективным направлением использования ТСП и фракции C_9/C_{10} является получение нефтеполимерных смол (НПС), которые активно применяются при производстве резиновых смесей и лакокрасочных материалов. [2].

Среди возможных вариантов переработки тяжелой и легкой смолы пиролиза были выявлены следующие направления:

1. Разделение потоков легкой смолы пиролиза (ЛСП) и ТСП для реализации их по различным ценам.
2. Строительство установки получения нефтеполимерных смол из ТСП и ЛСП.
3. Строительство узла выделения нафталина.
4. Использование ЛСП в качестве добавки к зарубежному промывочному маслу для компрессорного оборудования.

В рамках проработки данных вариантов из-за высоких рисков и стоимости строительства новых технологических узлов, варианты 2 и 3 были исключены. Вариант 4 рассматривается как дополнительная опция, так как возможны риски, связанные с некачественной промывкой. В качестве основного решения был выбран вариант 1. Преимуществами данного решения является:

- Раздельная реализация продуктов ЛСП и ТСП, получение дополнительного дохода.
- Выход с товарной ТСП на рынок производителей технического углерода.
- Реализация ЛСП в качестве сырья для получения нефтеполимерных смол.
- Гибкий контроль параметров рециркуляционной смолы пиролиза в контуре первичного фракционирования.
- Отказ от сжигания ТСП низкого качества.

Для подтверждения эффективности выбранного варианта, совместно с коллегами из Polimi была создана технологическая модель узла первичного фракционирования и узла водной заковки в программном пакете Aspen Hysys. Данная модель позволит определять соотношение ТСП и ЛСП в зависимости от параметров процесса и с учетом желаемых характеристик продуктов.

Реализация данного решения позволит получать ТСП с улучшенными характеристиками, которая впоследствии может использоваться как

сырье для получения технического углерода. Также реализация данной инициативы позволит увеличить глубину переработки сырья, даст воз-

можность импортозамещения используемых материалов и окажет положительное воздействие на окружающую среду.

Список литературы

1. Лебедева М.А., Машуков В.И., Головки А.К. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2012. – №20. – С. 633–638.
2. Мухина Т.Н., Лесохина Г.Ф., Колеснико-

ва Т.А., Цеханович М.С. *Состав и переработка тяжелых смол пиролиза : тематический обзор.* – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 77 с.

НЕСТАЦИОНАРНОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

А.А. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов
 Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник ОХИ И.О. Долганова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
 634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, aurbunaev@gmail.com

Основным процессом производства олефинов для полимерной промышленности является пиролиз углеводородов. Однако, его проведение осложнено образованием отложений кокса: это приводит к прогару змеевиков, а также уменьшению выхода целевых продуктов.

Решением этой проблемы видится создание нестационарной математической модели, в основе которой лежит схема реакций, представленная на рисунке 1.

Таким образом, на первом этапе рассчитываются константы скоростей всех реакций:

$$K_j = K_{0j} \cdot \frac{P_0}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right), j \in \{1...172\}$$

Для расчета изменений концентраций компонентов складываются скорости соответствующих реакций, в которых присутствует конкретный компонент, умноженные на его стехиометрический коэффициент:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum a_{ij} \cdot K_j \cdot \prod C_j^{a_{ij}}$$

Однако, для расчета концентрации кокса применяется другая формула [1]:

$$\frac{dC_{\text{кокса}}}{dt} = K_8 C_{\text{кокса}} - \exp(0,023 \cdot C_{\text{кокса}} - 1) \cdot G^{0,8} \cdot G^{0,8} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^{-1,8}$$

Модель была использована, чтобы симулировать пиролиз смеси, состав которой представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав сырья пиролиза

Группа компонентов по длине углеродной цепи	Сумма концентраций, моль/л
C ₄	0,44
C ₅	1,67
C ₆	7,7

В результате была получена динамика концентраций целевых продуктов в течение процесса – рисунок 2.

Достижение определенного пика, сменяющегося уменьшением концентрации связано с усилением побочных процессов. Это можно наблюдать на рисунке 3, где толщина слоя кокса заметно увеличивается ближе к концу.

Тем не менее, на данный момент количество кокса, выраженное в том или ином виде, является единственным компонентом, меняющимся с течением времени. В дальнейшем планируется создать динамику и для остальных компонентов.

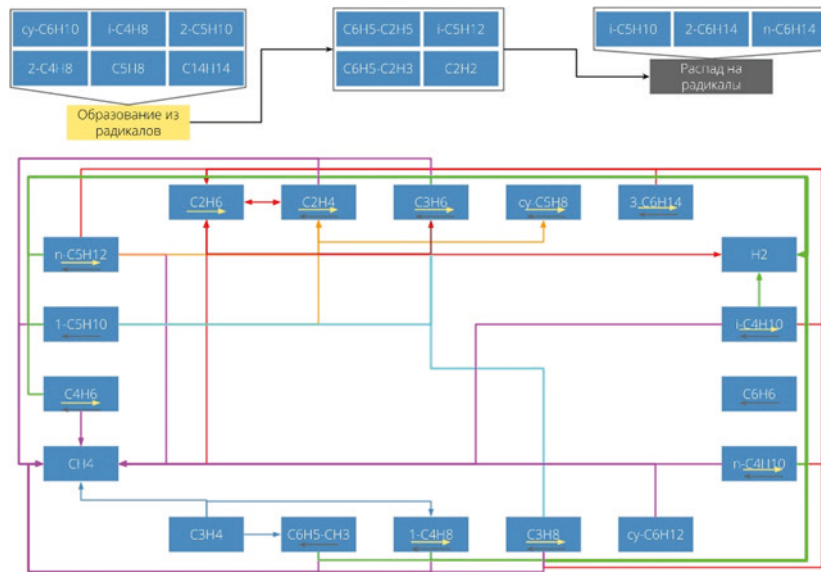


Рис. 1. Схема реакций

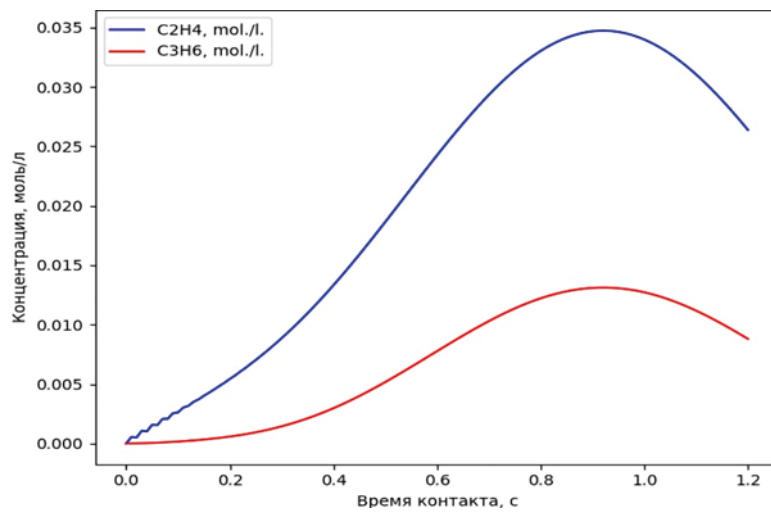


Рис. 2. Динамика концентраций этилена и пропилена

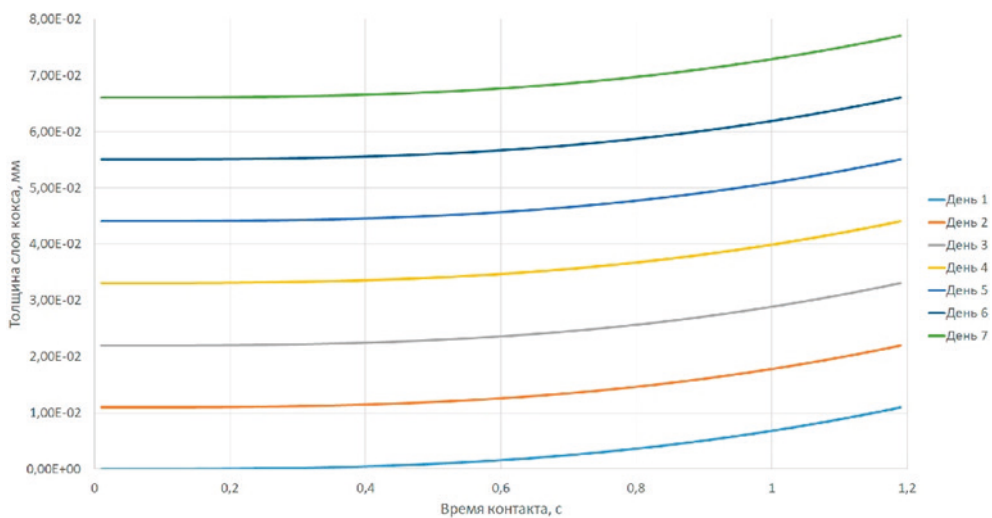


Рис. 3. Накопление кокса в змеевике пиролиза в течение нескольких дней

Список литературы

1. Fernandez-Baujin J.M., Solomon S.M. *New reactor design offers benefits // Oil Gas J., 1976. – V. 74. – P. 94–95.*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Р.А. Быков, М.В. Киргина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, mr.barotap@yandex.ru

Одним из перспективных процессов получения высокооктановых компонентов бензина является процесс переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитных катализаторах (цеоформинг).

К основным положительным сторонам данного процесса относится высокая селективность, стабильность проведения процесса и высокая активность катализатора [1]. Помимо ряда положительных аспектов, цеолитные катализаторы обладают и отрицательными, такими как: достаточно высокая крекирующая способность и быстрая дезактивация. Правильный выбор оптимальных технологических параметров даст возможность использовать только положительные стороны цеолитов, избегая отрицательные. Математическая модель позволит упростить переход на промышленные масштабы реализации процесса и облегчит внедрение на действующих производствах [2].

Целью данной работы является разработка математической модели превращения стабильного газового конденсата в условиях, при которых реализуется процесс, используя опыт промышленных установок цеоформинга.

Для достижения поставленной цели были проанализированы хроматограммы стабильного газового конденсата и продуктов его переработки на цеолите при температурах 375 °С, 400 °С и 425 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Для создания математической модели был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в исследуемом процессе. Был произведен термодинамический расчет параметров реакций при помощи квантово-химических методов расчёта. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Далее на основании литературных источников и термодинамических расчетов реакций

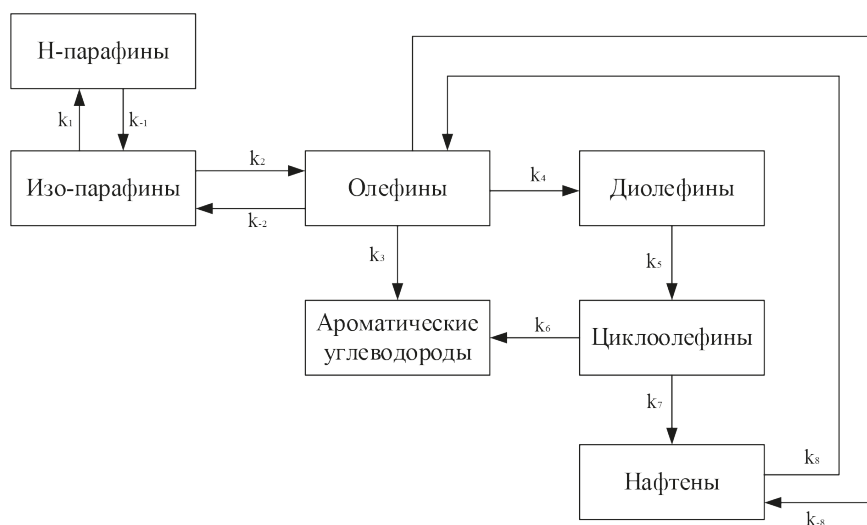


Рис. 1. Формализованная схема превращений стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе: k_1-k_8 – константы скоростей прямых реакций; k_{-1}, k_{-2}, k_{-8} – константы скоростей обратных реакций

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций при 698 К

Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Н-парафины = Изо-парафины	11,162	-8,007
Изо-парафины = Олефины	90,070	-17,027
Олефины = Ароматические углеводороды	-423,713	-327,707
Олефины = Диолефины	-24,042	-17,711
Диолефины = Циклоолефины	-154,795	-31,741
Циклоолефины = Ароматические углеводороды	-168,128	-153,029
Циклоолефины = Нафтены	-168,128	-153,029
Олефины = Нафтены	-211,364	-30,646

была составлена формализованная схема превращений стабильного газового конденсата на цеолите, представленная на рисунке 1.

Разработанная схема превращений стала основой для кинетической модели исследуемого процесса.

Список литературы

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов. *Химия и технология топлив и масел*, 2000. – №1. – С. 8–12.
2. Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смешанных компонентов // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2019. – №2. – С. 217–242.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В.В. Быкова, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, violetta.gneusheva@gmail.com*

Процессы нефтедобычи и нефтепереработки оказывают сильное воздействие на окружающую среду из-за значительного количества попутного нефтяного газа, сжигаемого на факелах [1].

Объектом исследования является процесс конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды. Данный процесс позволяет эффективно утилизировать попутный нефтяной газ и получать ароматические углеводороды – ценное нефтехимическое сырье. Кроме того, в реакциях процесса образуется водородсодержащий газ, который является высокоэнергетическим топливом, находящим всё большее применение

в мировой энергетике. Цеолиты, применяющиеся в данном процессе, характеризуются высокой активностью и селективностью, а также стойкостью к каталитическим ядам [2].

Целью данной работы является разработка математической модели процесса конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды на основе подхода к моделированию [3].

На первом этапе работы проведены расчеты термодинамических параметров реакций процесса при 520 °С, 1,2 МПа (таблица 1).

Далее на основании литературных источников и термодинамических параметров реакций

была составлена формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолите.

Разработанная схема превращений стала основной для кинетической модели исследуемого процесса:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{парафины } C1-C2}}{dt} = -2W_1 + 2W_{-1} + W_3 + W_2 \\ \frac{dC_{\text{парафины } C3-C5}}{dt} = -W_2 + W_{-2} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{олефины}}}{dt} = 4W_1 - 4W_{-1} - 4W_4 + 4W_{-4} + 4W_2 - 4W_{-2} \\ \frac{dC_{\text{ароматические УВ}}}{dt} = -W_5 + W_4 + W_3 - W_{-3} - W_{-4} \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} = W_1 + W_3 + W_4 \\ \frac{dC_{\text{полиароматические УВ}}}{dt} = -W_6 + W_5 - W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = W_6 \end{array} \right.$$

Уравнения скоростей реакций приведены в таблице 2.

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций процесса

Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
2 Парафины $C_1-C_2 \rightarrow$ Парафины $C_3-C_5 + 2H_2$	184,45	-28,0
Парафины $C_3-C_5 \rightarrow$ Олефины + Парафины C_1-C_2	69,52	-27,0
$C_3-C_5 \rightarrow$ Ароматические УВ (C_6-C_{12}) + $4H_2$ + Парафины C_1-C_2	274,15	-65,0
6 Олефины \rightarrow Ароматические УВ + (2-3) H_2	-248,0	-101,0
Ароматические УВ \rightarrow Полиароматические УВ	-94,84	-291,6
Полиароматические УВ \rightarrow Коронен + H_2	-87,3	-97,5

Таблица 2. Уравнения скоростей реакций

Прямая реакция	Обратная реакция
$W_1 = k_1 \cdot C_{\text{парафины } C1-C2}^2$	$W_{-1} = k_7 \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{парафины } C3-C5}$
$W_2 = k_2 \cdot C_{\text{парафины } C3-C5}$	$W_{-2} = k_8 \cdot C_{\text{олефины}} \cdot C_{\text{парафины } C1-C2}$
$W_3 = k_3 \cdot C_{\text{парафины } C3-C5}$	$W_{-3} = k_9 \cdot C_{\text{ароматические УВ}} \cdot C_{H_2} \cdot C_{\text{парафины } C1-C2}$
$W_4 = k_4 \cdot C_{\text{олефины}}^4$	$W_{-4} = k_{10} \cdot C_{\text{ароматические УВ}} \cdot C_{H_2}$
$W_5 = k_5 \cdot C_{\text{ароматические УВ}}$	$W_{-5} = k_{11} \cdot C_{\text{полиароматические УВ}}$
$W_6 = k_6 \cdot C_{\text{полиароматические УВ}}$	

Список литературы

1. Акрамов Т.Ф. Рациональное использование попутного нефтяного газа [Текст] / Т.Ф. Акрамов, Н.Р. Яркеева // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР, 2019. – №1. – С. 68–77.
2. Быкова В.В. Исследование конверсии попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе в ароматические углеводороды // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной науч-

но-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21–24 Сентября 2020. – Томск: ТПУ, 2020 – С. 360.

3. Белинская Н.С. Применение метода математического моделирования для поиска оп-

тимальных технологических параметров процессов алкилирования бензола // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе, 2013. – №1 (5). – С. 125–130.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ ДИКУМИЛПЕРОКСИДА

А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов, Ю.А. Иовик
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.Б. Кривцов

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, mad111-2011@mail.ru

В последние годы в связи с увеличением спроса на моторное топливо (бензиновая фракция) возникает необходимость вовлечения в переработку тяжелых нефтяных остатков (мазут, гудрон), что позволит увеличить глубину нефтепереработки и получить дополнительные количества дистиллятных фракций [1]. Однако переработка вакуумных остатков осложнена высоким содержанием смол, асфальтенов, а также гетероатомных компонентов, которые являются причиной снижения активности катализаторов в процессах нефтепереработки. Перспективным направлением переработки вакуумных остатков является термический крекинг с применением добавок, способных образовывать свободные радикалы в реакционной смеси (напр. дикумилпероксид, стирол и др.), тем самым инициируя реакции, направленные на получение дополнительных количеств топливных фракций [2]. Цель работы заключалась в исследовании влияния добавки дикумилпероксида на состав продуктов крекинга высокосернистого гудрона.

Объектом исследования являлся остаток атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Новокуйбышевском НПЗ (НГ). В составе вакуумного остатка присутствуют в значительном количестве смолы – 33,6%, асфальтены – 5,7%, а также сернистые соединения ($S_{\text{общ}}$ – 3,04 % мас.), низкое атомное отношение Н/С (таблица 1) характеризует гудрон как неподходящее сырье для получения дистиллятных фракций.

Крекинг объекта исследования проводили в автоклавах объемом 12 см³, температура процесса составляла 500 °С, продолжительность – 30 минут. В качестве радикалообразующей добавки был выбран дикумилпероксид (Acros Organics, CAS number 80-43-3, концентрация

99 % мас.). Массовая доля дикумилпероксида (ДКП) составляла от 0,1 до 2,5 % мас. от навески гудрона. Вещественный состав гудрона и продуктов его термической обработки устанавливали по стандартной методике (СТО 1246-2011). Определение фракционного состава исходного объекта исследования и жидких продуктов крекинга в присутствии различных количеств добавки осуществляли, основываясь на данных термогравиметрического анализа, который проводили на дериватографе Q-1000, фирмы MOM (Венгрия).

Т.к. содержание высокомолекулярных компонентов в объекте исследования превышает 39 % мас., изменения в составе целевых продуктов крекинга в значительной степени будут зависеть от их термической стабильности. Установлено, что при термическом крекинге протекают реакции газо- и коксообразования (таблица 2) вследствие деструкции компонентов смол и асфальтенов. Выход дистиллятных фракций составляет 51,3 % мас.

В присутствии добавки дикумилпероксида (0,1 % мас.) интенсифицируются реакции деструкции высокомолекулярных компонентов: доля смол в продуктах крекинга снижается до 11,5%, доля асфальтенов – до 1,3 % мас. Содержание дистиллятных фракций увеличивается, вероятно за счет деструкции компонентов смол. Увеличение количества добавки ДКП (1 % мас.) приводит к замедлению реакций газообразования и конденсации высокомолекулярных компонентов гудрона в твердые продукты крекинга. Это приводит к увеличению выхода жидких продуктов крекинга и содержания масел в их составе, количество фракций с температурой кипения выше >360 °С также увеличивается.

Таблица 1. Свойства гудрона Новокуйбышевского НПЗ

Элементный состав, % мас.		Вещественный состав, % мас.			Фракционный состав		
S	H/C	Масла	Смолы	Асф.	T _{н.к.}	200–360	>360
3,04	1,56	60,7	33,6	5,7	343	1,4	98,6

Таблица 2. Материальный баланс продуктов крекинга гудрона

Условия	Содержание, % мас.						
	Газ	Масла	Смолы	Асф.	Кокс	H.к–200	200–360
НГ	0,0	60,7	33,6	5,7	0,0	0,0	1,4
крекинг НГ	19,7	56,6	13,6	4,9	5,2	27,9	23,4
+0,1 % мас. ДКП	16,6	56,5	11,5	1,3	14,1	28,7	24,2
+1 % мас. ДКП	10,0	63,6	11,7	2,3	12,4	19,8	24,1

Список литературы

1. Kaminski T., Husein M.M. // *Fuel Processing Technology*, 2018. – №181. – P. 331.
2. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2019. – Т. 27. – №1. – С. 31–37.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ

М.С. Григораш

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, msg11@tpu.ru*

Высшие олефины C₁₀–C₁₃ является сырьем для производства поверхностно-активных веществ на основе линейных алкилбензолов. Основным процессом получения таких олефинов является дегидрирование парафиновых углеводородов на Pt-катализаторах. Данные катализаторы обладают достаточно высокой селективностью на уровне около 90% по моноолефинам.

Основными побочными реакциям данного процесса являются коксообразование на поверхности катализатора дегидрирования и крекинг с образованием n-парафинов C₃–C₄. Отложение кокса способствует дезактивации катализатора, что ведет к уменьшению селективности и выхода олефинов. Проведенные ранее численные и экспериментальные исследования обеспечили разработку технических решений, внедрение которых позволило увеличить время использования платинового катализатора более, чем на 100 суток [1].

Цель работы – выполнить мониторинг работы промышленной установки получения олефинов и разработать рекомендации по оптимизации режимов ее эксплуатации за счет

уменьшения содержания кокса на катализаторе дегидрирования.

Был проведен анализ экспериментальных данных с промышленной установки дегидрирования, а также проведены расчеты параметров ее работы с применением математической модели [1].

Был исследован цикл работы катализатора в период с мая 2019 года по декабрь 2020 года. Были проанализированы такие параметры установок, как температура в реакторе дегидрирования, мольное соотношение H₂/сырье, содержание парафинов C₃–C₄, расход деминерализованной воды и выход олефинов.

Анализ режимов работы установки и экспериментальных данных показал, что в течении цикла необходимо увеличивать температуру из-за отложений кокса и дезактивации катализатора. Нужно отметить, чтобы предотвратить снижение активности катализатора также увеличивают расход деминерализованной воды, чтобы снизить количество кокса (рис. 1).

Следующим шагом был расчет содержания кокса на катализаторе дегидрирования. Как по-

казал расчет, значения содержания отлагаемого кокса увеличиваются с повышением температуры, а также уменьшаются с увеличением расхода сырья и мольного соотношения H_2 /сырье. Так, при температуре процесса 470 °С содержание кокса на катализаторе составило 1,493 %, при 480 °С – 1,685 %, при 480 °С – 1,908 % и при 485 °С – 2,167 %.

Таким образом, были определены зависимости содержания кокса на катализаторе от разных технологических параметров процесса дегидрирования. Это дает возможность корректировать данные параметры для уменьшения количества кокса.



Рис. 1. Зависимость выхода олефинов от расхода воды и температуры

Список литературы

1. Evgeniya Frantsina, Elena Ivashkina, Emiliya Ivanchina, Rostislav Romanovskii Decreasing the hydrogen-rich gas circulation ratio and ser-

vice life extension of the C9–C14 alkanes dehydrogenation catalyst // *Chemical Engineering Journal*, 2015. – Vol. 282. – P. 224–232.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОЦЕНКИ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

И.Р. Долгов

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ilya.dolgov94@mail.ru

На текущий момент расходы на строительство объектов подготовки нефти оцениваются в рамках проектов обустройства месторождений, в которых ключевую роль играет оборудование, определяющее как производительность, так и качество продукции. Очевидно, что оптимальность решений по подготовке водонефтяной эмульсии (далее – ВНЭ) сказывается на капитальных и операционных затратах. На начальном этапе проектирования перед проектировщиком встает вопрос каким образом осуществить корректную оценку технологических параметров, необходимых для подготовки нефти.

Расчетный способ определения времени удерживания является достаточно перспективным, поскольку не требует большого количества исходных данных и позволяет значительно сократить время проектирования. Недостатком этого способа является то, что расчет основывается на эмпирических и полуэмпирических зависимостях, не учитывающих все коллоидные процессы [1, 2].

Целью данной работы является расчет среднего диаметра капель (d_{cp}) пластовой воды и требуемого времени удерживания ВНЭ ($\tau_{уд}$) на первой и второй ступенях обезвоживания УПН

на проектные показатели и сопоставление результатов расчета с результатами лабораторных исследований и параметрами текущих режимов эксплуатации действующих объектов одного из месторождений Восточной Сибири.

Из данных представленных в таблице 1 видно, что:

- на выходе ТФС действующих УПН-1 и УПН-2 достигается значительно меньшее значение обводненности ВНЭ (W, % об.) по сравнению с результатами лабораторных исследований и расчетом на проектные показатели, что обуславливается влиянием процесса дегазации, который обеспечивает эффективное перемешивание эмульсии с деэмульгатором;
- на второй ступени обезвоживания время удерживания по результатам расчета и при текущем режиме эксплуатации значительно выше, определенного в рамках лабораторных исследований (более чем в 2 раза),

что объясняется тем, что расчетный способ не учитывает процессы укрупнения капель пластовой воды и основывается на значении среднего диаметра капли пластовой воды.

На основании выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Моделирование процесса разделения водонефтяной эмульсии в лабораторных условиях на текущий момент остается наиболее достоверным способом прогнозирования технологических условий, необходимых для подготовки нефти, т.к. позволяет учесть все коллоидные процессы, происходящие при обезвоживании.

2. Расчетный способ определения времени удерживания является перспективным методом прогнозирования режимов подготовки нефти.

3. Для повышения точности расчетов необходимо учитывать процесс укрупнения капель пластовой воды, протекающий при обезвоживании нефти.

Таблица 1. Результаты оценки времени удерживания

Параметр	Лабораторные исследования				Расчет на проектные показатели				Текущий режим эксплуатации				
	УПН-1		УПН-2		УПН-1		УПН-2		УПН-1		УПН-2		
Аппарат	ТФС ¹⁾	ОГ ²⁾	ТФС	РВС ³⁾	ТФС	ОГ	ТФС	РВС	ТФС	ОГ	ТФС	РВС	
$\tau_{уд}$, мин	12	20	12	30	16	45	6,5	63	9,5	50	12	52	
T, °C	10	45	10	10	10	45	10	45	17	40	16	48	
W, % об.	вх.	30	10	30	10	45	10	45	10	29,7	3,3	34,4	1,52
	вых.	10	0,5	10	0,5	10	1	10	1	3,3	0,1	1,52	0,02
d_{cp} , мкм	вх.	–	–	–	–	264	133	368	185	167	135	217	34
		–	–	–	–	133	55	185	77	66	38	53	6

¹⁾ТФС – трехфазный сепаратор; ²⁾ОГ – отстойник горизонтальный; ³⁾РВС – резервуар вертикальный стальной.

Список литературы

1. Луточкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды: учебник для вузов. 3-е изд., стер. – М.: Альянс, 2005. – 319 с.
2. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: ФЭН, 2000. – 416 с.

АНАЛИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО / ТЯЖЕЛЫЙ ГАЗОЙЛЬ / ДЕПРЕССОР

А.О. Ефанова, И.А. Богданов, М.В. Киргина

Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР И.А. Богданов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aoe4@tpu.ru*

Использование дизельного топлива остается актуальным, а его потребление постоянно растет. Особое внимание уделяется качеству и эффективности дизельного топлива в суровых условиях. Поэтому перед производителями дизельного топлива стоит задача достичь требуемый стандарта [1].

Наиболее релевантным методом достижения необходимых низкотемпературных свойств дизельных топлив при минимальных энергетических и экономических затратах является ввод депрессорных присадок.

Однако депрессорные присадки обладают специфическим механизмом действия. Депрессор адсорбируется на поверхности кристаллов углеводородов (в частности *n*-парафинов) и поэтому для начала действия ему необходимы эти самые кристаллы. Продуктом нефтепереработки, содержащим тяжелые, легко кристаллизующиеся *n*-парафины, является тяжелый газойль.

Целью данной работы является исследование низкотемпературных характеристик композиций топливо/тяжелый газойль/депрессор.

Для проведения анализа были приготовлены 2 набора топливных композиций (по 5 композиций в каждом наборе). В состав топливной

композиции входят: прямогонное дизельное топливо, тяжелый газойль и депрессорная присадка. Для наборов были использованы различные депрессорные присадки. В первом наборе (1) депрессорная присадка добавлялась в объеме 0,30 мл на 100 мл топлива, а во втором (2) в объеме 0,13 мл на 100 мл топлива (концентрации присадок выбраны согласно рекомендациям производителя). Концентрация тяжелого газойля в композициях составляла 1, 3, 5 и 10 % об.

Для полученных композиций были определены: температура помутнения ($T_{п}$), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания ($T_{з}$).

Результаты определения низкотемпературных свойств композиций представлены на рисунке 1.

Из данных, представленных на рисунке 1 видно, что введение 1, 3 и 5 % об. тяжелого газойля усиливает действие используемых депрессоров в отношении температуры застывания. Наиболее эффективным вариантом является добавление 3 % об. тяжелого газойля: депрессия для композиции из первого набора составила 5 °С, из второго набора – 2 °С. Дальнейшее увеличение концентрации тяжелого газойля являет-

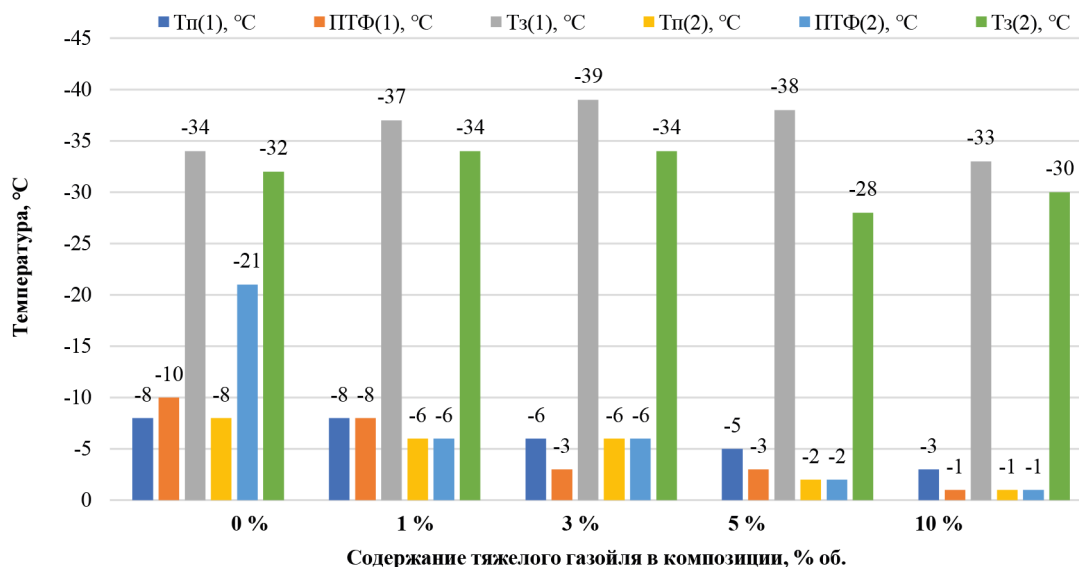


Рис. 1. Результаты определения низкотемпературных свойств композиций

ся нерациональным, т.к. не дает дополнительно-го снижения температуры застывания.

Однако введение тяжелого газойля отрицательно сказывается на температуре помутнения и ПТФ композиций. При увеличении концентрации тяжелого газойля наблюдается увеличение предельной температуры фильтруемости с -10°C до -1°C для первого набора композиции и с -21°C до -1°C для второго. Добавление тя-

желого газойля также повышает значения температуры помутнения с -8°C до -1°C для обоих наборов анализируемых композиций.

Таким образом, наиболее целесообразным является использование малых концентраций тяжелого газойля для повышения эффективности депрессоров в отношении температуры застывания.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200107826>.

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.М. Жунусбекова, А.Т. Оспанова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.К. Искакова

Satbayev University

050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сапгаева, 22а, ospanovakzz@mail.ru

Ингибиторы коррозии-один из самых экономичных способов защиты металлов. Использование ингибиторов позволяет значительно повысить надежность и долговечность оборудования без изменения техпроцесса. Поскольку на эффективность защиты от торможения влияет множество факторов, универсальных ингибиторов не существует. Несмотря на широкий спектр доступных в настоящее время ингибиторов коррозии, мы постоянно ищем новые, более безопасные и эффективные защитные средства [1].

Исследование эффективности применения гетероциклических соединений, сочетающих в своей структуре две структурные группировки-имидазолильную и фосфонатную (КСИ-1) и пирролидиновую и карбодитиокислотную (КСИ-6), используемых в качестве потенциал-

ных ингибиторов коррозии, проводили при комнатной температуре на образцах стали марки Ст3.

Известно, что соляная кислота хорошо растворяет карбонатные породы, что приводит к увеличению проницаемости пласта и следовательно, ее закачивают в скважину для увеличения объемов добычи нефти. С другой стороны, соляная кислота – очень коррозионный агент, который химически разъедает металлы. В связи с этим качестве рабочего раствора использовали 1М раствор соляной кислоты.

Активность ингибитора КСИ-1 и КСИ-6 определяли гравиметрическим методом. Мои исследования дали результат, что гетероциклические производные имидазолилфосфоната (КСИ-1) и пирролидина (КСИ-6) обладают свой-

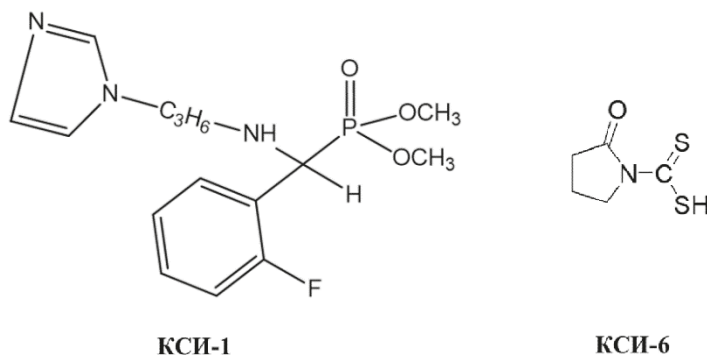


Схема 1.

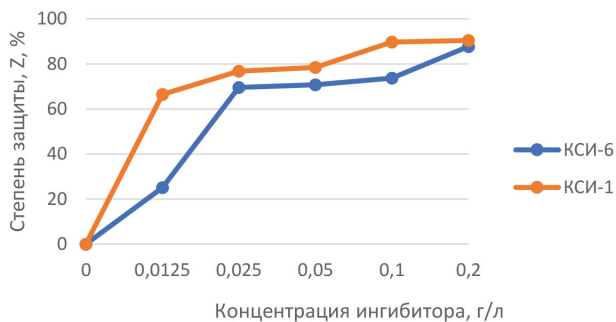


Рис. 1. График зависимости степени защиты стали от концентрации ингибиторов КСИ-1 и КСИ-6

ством к торможению кислотной коррозии в кислых средах. В рисунках 1, 2 приведены степень защиты и эффективность изучаемых ингибиторов (КСИ-1, КСИ-6).

По данным графикам, приведенным выше, можно определить, что КСИ-1 и КСИ-6 обладают высокой ингибирующей активностью в агрессивной среде. Высшая степень защиты

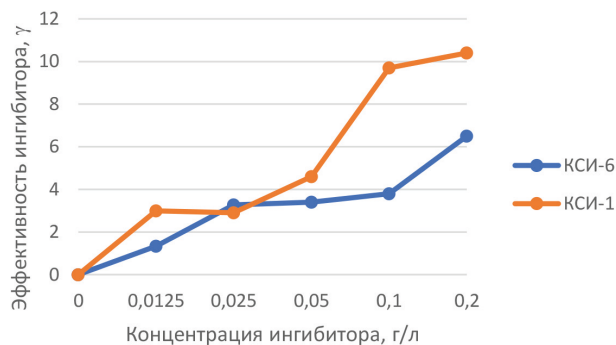


Рис. 2. График определения эффективности КСИ-1 и КСИ-6 от концентрации ингибитора коррозии

достигается при применении КСИ-1 на основе имидазолилфосфоната и при концентрации 0,1 г/л. При данной концентрации степень защиты достигает 87,7 и 90,4%. Изучаемые ингибиторы КСИ-1 и КСИ-6 довольно эффективны в кислой среде, что даст возможность использовать их на предприятиях для торможения коррозии.

Список литературы

1. Jones D.A. *Principles and Prevention of Corrosion*. – New York: Macmillan Publisher: 1992. – 572 p.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ШФЛУ

Т.А. Загорская, А.А. Игошина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.А. Гужель

Амурский государственный университет
675027, Россия, г. Благовещенск, ул. Игнатьевское шоссе, 21, master@amursu.ru

Повышение эффективности процессов переработки широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) играет немаловажную роль при переработке природного газа. ШФЛУ – источник индивидуальных углеводородов, которые в свою очередь являются сырьем для получения различных полимеров, растворителей, компонентов высокооктановых бензинов и т.д. Улучшить показатели производства и характеристики товарных продуктов можно, смоделировав технологический процесс.

Целью работы является разработка эффективной модели процесса газодифракционирования ШФЛУ.

Для достижения цели сформулированы задачи:

- провести анализ лучших технологических решений по разделению ШФЛУ, используя

емым в России и за рубежом, в том числе и патентных технологий;

- на основании проведенного анализа выбрать лучшее конструкторское решение и смоделировать технологический процесс.

Одним из наилучших способов разделения ШФЛУ на индивидуальные углеводороды является процесс ректификации, характеризующийся высокой степенью извлечения легких углеводородов из жирных газов и гибкостью по глубине извлечения выделяемых фракций.

Моделирование проводилось с использованием программного обеспечения Aspen HYSYS 11.0 и Aspen Exchanger Design & Rating 11.0, с помощью которого можно моделировать как вновь проектируемые, так и действующие установки. Моделирование действующих установок актуально всегда, так как в процессе добычи газа или

нефти изменяются характеристики сырья (его состав, количество и физико-химические свойства), а следовательно, процессы подготовки и переработки сырья должны оптимизироваться под новые характеристики сырьевых потоков.

Расчет выполнен при следующих технологических параметрах процесса газодифракционирования:

- в колонне депропанации: давление в ребойлере составляет 1,85 МПа, температура 116,8 °С;
- в колонне дебутанизации: давление в ребойлере 0,75 МПа, температура 118,7 °С

На рисунке 1 представлена схема смоделированного процесса газодифракционирования ШФЛУ.

Предварительно очищенная ШФЛУ направляется в расходную емкость, откуда поступает на газодифракционирование под давлением 1,7 МПа и при температуре 25 °С, нагревается кубовой жидкостью из колонны дебутанизации до температуры 46 и поступает на ректификацию в колонну-депропанатор. Верхний продукт де-

пропанатора – пропановая фракция, основная ее часть отводится как готовый продукт, а часть возвращается в депропанатор в качестве флегмы. Кубовый продукт депропанатора – фракция C₄₊ направляется на дальнейшее разделение в колонну-дебутанизатор.

В дебутанизаторе происходит отгонка бутановой фракции в качестве верхнего продукта колонны. Часть бутановой фракции подается на орошение колонны-дебутанизатора, основная часть отводится в качестве готового продукта. Кубовый продукт дебутанизатора – фракция C₅₊, также отводится в виде готового продукта товарного качества, при необходимости данную фракцию можно также с помощью ректификации разделить на более узкие фракции (всё зависит от состава исходного природного газа).

Таким образом, в результате использования данной модели наблюдается наиболее точное и полное разделение ШФЛУ на отдельные фракции с получением товарных продуктов высокого качества.

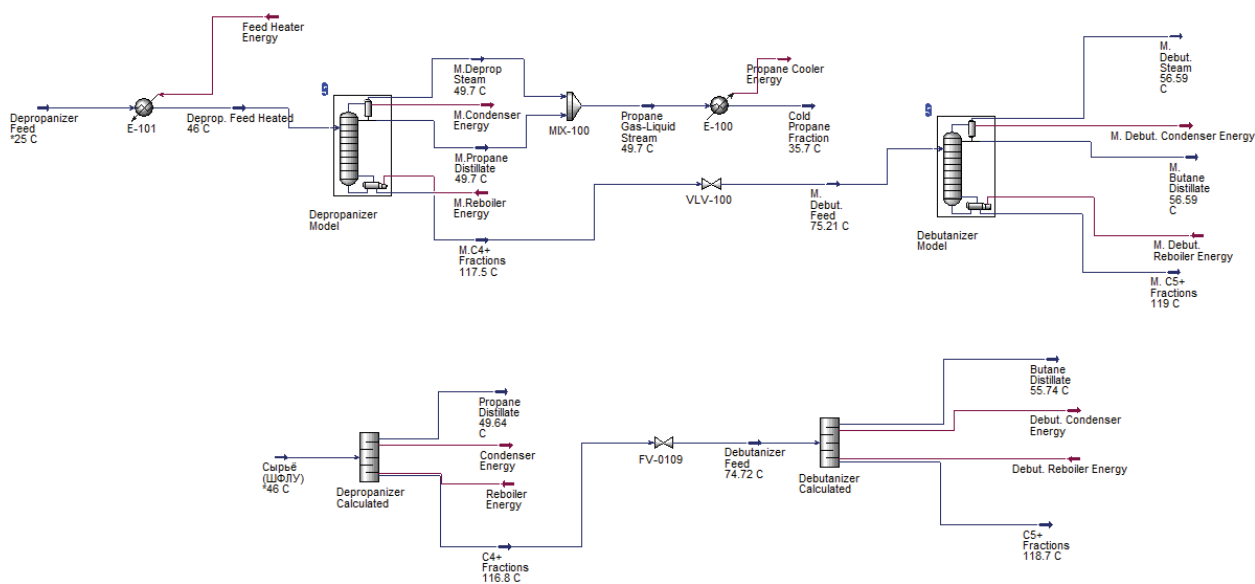


Рис. 1. Технологическая схема процесса газодифракционирования ШФЛУ

Список литературы

1. Латидус А.Л. Газохимия. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. – 407 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ МАЗУТА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР К.Б. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, piz1@tpu.ru*

На сегодняшний день в нефтеперерабатывающей промышленности возникает необходимость повышения ресурсоэффективности и создания новых методов переработки тяжелого углеводородного сырья. Однако, тяжелое нефтяное сырье отличается высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и, как следствие, имеет сложный химический состав, а также обладает высокой склонностью к коксообразованию в термических процессах переработки. Связи с этим возникает необходимость модернизации существующих или создание альтернативных способов переработки тяжелого сырья. Так, последние десятилетия активно изучают процессы преобразования тяжелых углеводородов с различными добавками, в качестве которых наиболее целесообразно использовать протонодоноры, растворители в сверхкритических условиях.

В сверхкритическом состоянии не существует границы раздела фаз между жидкостью и газом, а система представляет собой текучую, относительно плотную, легко сжимаемую среду, не имеющей постоянного объема [1]. В такой

форме вещество, подобно жидкостям, все еще обладает существенной растворяющей способностью, и свойствами, характерными для газов: низкой вязкостью, легко варьированной плотностью, высокими коэффициентами диффузии.

Целью данной работы является исследование направления превращения высокомолекулярных соединений нефти в среде сверхкритического изопропилового спирта.

В качестве объекта исследования выбран мазут Усинской нефти. Термолиз мазута проводили в реакторе-автоклаве объемом 60 см³, в качестве протонодонорной добавки выбран изопропиловый спирт (ИПС) при соотношении сырье:ИПС, равном 1:15. Продолжительность воздействия составила 60 мин при температуре 400 °С и давлении 27 МПа. Вещественный анализ исходного образца и продуктов термолиза был проведен «горячим» методом Гольде. Элементный состав определялся на CHNS-анализаторе Vario El Cube. Результаты экспериментов представлены в таблице 1 и 2.

Таким образом, выявлено, что при термолизе мазута с добавлением ИПС как донора водо-

Таблица 1. Вещественный состав исходного мазута, мазута после термолиза без добавок, мазута после термолиза в среде ИПС

Образец	Выход, мас %				
	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс
Исходный мазут	0	54,5	37	8,5	0
Мазут, крекинг	7,1	50,1	21,6	6,9	14,3
Мазут, ИПС	18,14	59,74	7,2	1,7	13,22

Таблица 2. Элементный состав исходного мазута, мазута после термолиза без добавок, мазута после термолиза в среде ИПС

Элементный состав, %	Исходный мазут	Мазут, крекинг	Мазут, ИПС
C	85,42	81,32	71,58
H	10,28	15,6	27,56
N	0,71	0,59	0,16
S	2,41	1,55	0,37
O	1,18	0,94	0,33

рода в сверхкритических условиях значительно изменяется вещественный состав. Сравнивая с термолизом без добавок, наблюдается уменьшение САВ: в 4 раза снижается выход асфальтенов и в 3 раза снижается выход смол, при этом содержание твердых продуктов не изменяется. Выход газообразных продуктов увеличивается более чем в 2,5 раза. При этом выход масляной

части увеличивается на 19,3 % мас. Также наблюдается наибольшая деструкция фрагментов высокомолекулярных соединений, содержащих гетероатомы при проведении термолиза с протонодонором. Так, в среде ИПС содержание С снизилось на 11,98 %, N – на 72,88 %, S – на 84,65 %, O – на 64,89 %. Содержание Н увеличивается на 76,67 % соотношение С/Н равно 2,60.

Список литературы

1. Буслаева Е.Ю. *Сверхкритический изопропанол как реагент в органической, металлоорганической, неорганической химии и нанотехнологии // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные Технологии, 2012. – Т. 4. – №2. – С. 38–49.*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗИМНЕГО И АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА БАЗЕ ПРЯМОГОННОЙ ФРАКЦИИ ДОБАВЛЕНИЕМ ДЕПРЕССОРА

Р.Е. Керн, И.А. Богданов
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М.В. Киргина
Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, regina.kern98@gmail.com

Использование дизельного топлива (ДТ) с каждым годом стремительно растет. Это объясняется широкой областью его применения. Основным потребителем ДТ является транспортный сектор экономики – железнодорожный, автомобильный, водный. Важно, что ДТ в большом объеме используется для работы крупнотоннажной техники и различного оборудования в суровых климатических условиях, что вызывает потребность именно в зимней и арктической марках ДТ.

К низкотемпературным свойствам данных марок ДТ предъявляет особые требования стандарт [1]. Для достижения требуемых значений наиболее эффективным и экономически выгодным способом является добавление депрессорных присадок. Но необходимо учитывать избирательность действия присадок на ДТ различного происхождения и состава.

Целью данной работы является исследование возможности получения зимнего и арктического ДТ путем введения депрессора.

Для проведения исследования на базе прямогонной дизельной фракции были приготовлены смеси, к которым была добавлена депрессорная присадка в концентрациях 0,5/1/2/3/5/10/20 от рекомендуемой производителем. Объем единичной, рекомендуемой производителем кон-

центрации присадки составляет 0,26 мл присадки на 100 мл ДТ.

Для полученных образцов согласно [2] была определена предельная температура фильтруемости (ПТФ). По результатам исследования ПТФ исходного образца без добавления присадки составляет 0 °С. Результаты определения ПТФ для смесей образца с присадкой в различных концентрациях, представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, для исследуемого образца ДТ наименьшее (наиболее отрицательное) значение ПТФ достигается при добавлении 5 единичных концентраций присадки, а наибольшее (наиболее положительное) – при единичной концентрации.

Сравнивая полученные данные с требованиями [1], можно сделать вывод о том, что ни одна из используемых концентраций депрессорной присадки, в том числе увеличенная в 5–10–20 раз не позволяют получить топливо зимней или арктической марок, однако позволяет получить топливо летней марки. Важно отметить, что увеличение концентрации присадки, относительно рекомендуемой производителем, увеличивает её эффект только до 5 единичных концентраций, дальнейшее увеличение, напротив, снижает эффективность присадки. Полученный эффект можно объяснить природой депрессоров, которые сами по себе не являются низкозастываю-

щими соединениями, а более того, как правило являются высокомолекулярными соединениями, полимерами, которые в больших концентрациях сами по себе способны забивать стандартный фильтрующий элемент.

Таким образом, установлено, что получение зимнего и арктического ДТ на базе прямогонной фракции добавлением депрессора невозможно, даже в случае использования 20-ти кратной концентрации присадки. Для получения низкотемпературного топлива требуются каталитические процессы переработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия». [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200107826> (дата обращения 02.03.2021).
2. ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Методы определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре». [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-22254-92> (дата обращения 02.03.2021).

ВОВЛЕЧЕНИЕ НИЗКОКИПАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ТОВАРНЫЕ АВТОМОБИЛЬНЫЕ БЕНЗИНЫ

Е.Б. Ковалева

Научный руководитель – д.х.н., профессор, зав.кафедрой химической технологии ИРНТУ С.Г. Дьячкова

АО «Ангарская нефтехимическая компания» АО «АНХК»
665830, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, Smorjonok@mail.ru

Производство автомобильных бензинов, отвечающих современным нормативным требованиям, немислимо без вовлечения в их состав довольно большого количества компонентов [1]. Крупные нефтеперерабатывающие предприятия используют модели линейного программирования, с помощью которых рассчитывают оптимальный состав товарных продуктов [2–4]. Использование данных методов позволяет получать достаточно точные значения показателей конечных продуктов, но для этого необходима постоянная корректировка и актуализация используемых программой параметров исходных компонентов [5].

Одним из видов побочных продуктов, используемых при приготовлении бензинов, являются низкокипящие компоненты (НК). Однако, использование НК в качестве компонентов автомобильных бензинов имеет ряд ограничений,



Рис. 1. Зависимость ПТФ ДТ от концентрации депрессора

вызванных невозможностью определения инструментальными методами важных эксплуатационных характеристик для НК. К таким характеристикам относятся: «октановое число» (ОЧ); «длительность индукционного периода» (ДИП) и «температура начала кипения» ($T_{н.к.}$). Отсутствие статистических данных ОЧ; ДИП; $T_{н.к.}$ для НК в моделях программирования, приводит к завышенному вложению этих компонентов при компаундировании автомобильных бензинов и, как следствие, к получению бензинов не соответствующих качеству по данным показателям. Поэтому оценка данных показателей моторных топлив с содержанием легких и газообразных компонентов остается актуальной задачей.

В качестве объектов исследования нами были выбраны два низкокипящих компонента автобензинов – изомеризат легкой прямогонной нефти и фракция рафината углеводородов

C_4 производства метил-трет-бутилового эфира (PC_4).

Известно, что для расчёта $ОЧ_{см}$ высокооктановых компонентов в жидком состоянии используется формула, приведенная в работе [6]. Нами предложено использовать данную формулу (1) для расчета $ОЧ_{см}$, $ДИП_{см}$ и $T_{н.к. см}$ (НК), которая выглядит следующим образом:

$$P_{см} = \frac{P_{БК+НК} - P_{БК} \cdot \omega_{БК}}{\omega_{НК}}, \quad (1)$$

где $P_{см}$ – показатель ($ОЧ_{см}$, $ДИП_{см}$ и $T_{н.к. см}$) смешения низкокипящего компонента; $P_{БК+ЛК}$ – показатель смеси базового компонента и низкокипяще-

го компонента ($ОЧ$, $ДИП$ и $T_{н.к.}$), определенный по ГОСТ; $P_{БК}$ – показатель ($ОЧ_{БК}$, $ДИП_{БК}$ и $T_{н.к. БК}$) базового компонента; ω – доля соответствующего компонента.

Применение рассчитанных значений показателей качества в модели линейного программирования, позволит оптимизировать процесс приготовления моторных топлив, а также способствует прогнозированию оптимальных рецептур при смешении компонентов для получения бензинов требуемого качества по данным показателям.

Список литературы

1. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Клейменов А.В., Головочев В.А. Интенсификация процессов производства бензинов различных марок на основе учёта межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси и состава перерабатываемого сырья // *Химия и технология топлив и масел*, 2017. – №2. – С. 24–32.
2. Цодиков Ю.М. Эффективность применения метода последовательного линейного программирования для решения задач планирования производства на нефтеперерабатывающем заводе // *Проблемы управления*, 2018. – №6. – С. 55–66.
3. Бабкин К.Д., Макаров А.Д. Разработка математической модели для определения антидетонационных свойств бензинов с кислородсодержащими октаноповышающими добавками // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, 2019. – №5. – С. 9–15.
4. Денисов К.Ю., Хайрутдинов И.А., Камалитдинова Р.Ф., Чуракова С.К. Проблема запаса качества и прогнозирования октанового числа при компаундировании товарных бензинов // *Нефтегазопереработка – 2016. Материалы международной научно-практической конференции*. – С.44–45.
5. Петухов М.Ю., Боронин А.Б., Хохлов А.С. Подходы к ЛП-моделированию производства НПЗ для целей планирования // *Автоматизация в промышленности*, 2016. – №2. – С. 22–28.
6. Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Ганцев А.В., Ганцев Д.В. Октановое число смешения ароматических углеводородов в товарных бензинах // *Нефтегазовое дело*, 2011. – Т. 9. – №3 – С. 95–9.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И ОЦЕНКА ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

О.К. Красовская

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР НИ ТПУ Е.С. Чернякова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, krasovskayaolya220@gmail.com*

Основным сырьем для процесса каталитического риформинга являются прямогонные бензиновые фракции, содержащие в составе парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. Повышение октанового числа целевого продукта в процессе каталитического риформинга обуславливается реакциями, протекающими на бифункциональных катализаторах, которые включают металлические центры – кристаллы платины и кислотные центры – оксид алюминия. На первых протекают реакции дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов. На кислотных центрах протекают реакции изомеризаций и гидрокрекинга парафиновых углеводородов [1].

В данной работе рассматривается исследование влияния компонентного состава нефтяного сырья на эффективность процесса каталитического риформинга с использованием математической модели процесса каталитического риформинга Activ, которая учитывает физико – химические и кинетические закономерности превращения углеводородов.

В качестве исходных данных для расчета были представлены составы нефтяного сырья с трех месторождений (шифр кг, ма, урп). На их основе был сформирован компонентный состав

анализируемого сырья, основным критерием которого является вклад каждого компонента в детонационную стойкость смеси. В режиме «Исследование влияния состава сырья» выполнены расчеты для промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 (11 цикл работы). Исследуемые образцы сырья кг отличаются высоким содержанием изо-парафинов C₉, сырье ма – повышенным значением ароматических углеводородов, сырье урп – высоким содержанием нафтеновых углеводородов до циклононана. В связи с этим наблюдается тенденция изменения накопления кокса на поверхности катализатора, а также качество и выход риформата.

По результатам исследования можно сделать вывод, что в сравнении с исходным сырьем с установки ЛЧ-35-11/1000, характеризующимся полным отсутствием нафтеновых углеводородов до циклооктана, содержание ароматических соединений в составе риформата при переработке исходных образцов месторождений урп, которое составило 83,3 % превышает выходное значение содержания аренов исходного образца – 63,8 %. Повышенное содержание ароматических соединений в составе риформата объясняется высоким содержанием нафтеновых углеводородов,

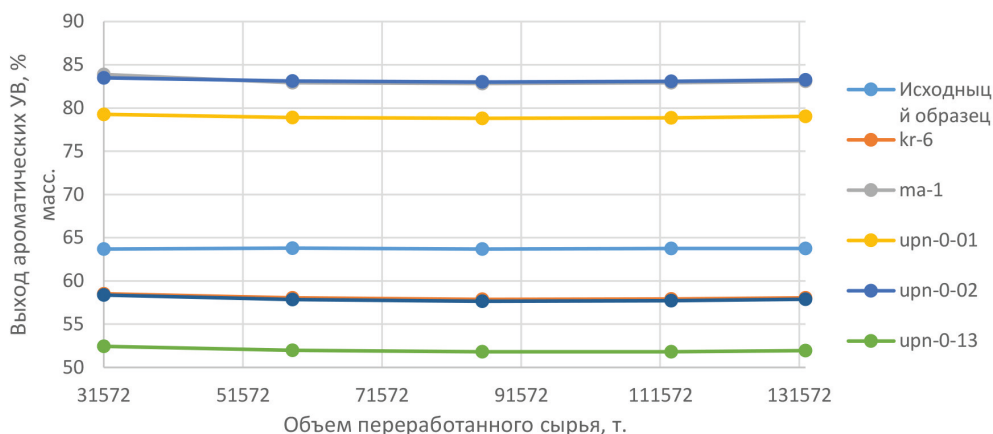


Рис. 1. Исследование влияния состава сырья на содержание ароматических углеводородов в зависимости от объема переработанного сырья

которые вступают в реакции дегидрирования с образованием аренов.

При использовании сырья данного месторождения (урп) на исследуемой установке рекомендуется внедрить в использование катализаторы с повышенной кислотностью, которые обеспечат снижение выхода аренов в риформате

при постоянстве октанового числа за счет увеличения выхода продуктов реакций изомеризации и крекинга, протекающих на кислотных центрах [2]. Также возможен альтернативный вариант переработки данного сырья с целью получения ароматических углеводородов путем проведения каталитической ароматизации.

Список литературы

1. Ластовкин Г.А. // *Промышленные установки каталитического риформинга*. – Л.: Химия, 1984. – 231 с.
2. Белый А.С., Смоликов М.Д. и др. *Катализаторы риформинга серии ПР. Разработка и освоение технологии производства* // *Neftegaz.ru*. – №3. – 2020. – С. 38–42.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ФЕНАНТРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА NiCo/ХРИЗОТИЛ

Ж.Г. Кудайбергенова, Д.Е. Айтбекова, А. Тусипхан, С. Тянах
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов

Казахстанский университет имени академика Е.А. Букетова
 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28, darzhan91@mail.ru

Тяжелый нефтяной остаток и первичная каменноугольная смола обычно содержат большое количество нежелательных ароматических соединений и значительно труднее превращается в чистое транспортное топливо [1]. Повышение эффективности ароматической гидрогенизации может быть достигнуто путем оптимизации процесса и улучшения катализаторов, что, в свою очередь, требует более глубокого понимания процесса ароматической гидрогенизации.

Целью данной работы является оценка влияния размерного эффекта на активность и селективность катализатора NiCo/хризотил при гидрогенизации модельного соединения – фенантрена.

Естественный минерал хризотил $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (АО «Костанайские минералы», Республика Казахстан), использованный в качестве подложки активных центров никеля и кобальта, представляет большой интерес тем, что его макроскопическая матрица состоит из нанотрубок, внутренний диаметр которых составляет порядка 10 нм, а наружный – около 30 нм. При получении наноразмерных катализаторов методом мокрого смешения нанотрубки хризотила могут быть заполнены ионами никеля и кобальта из растворов соответствующих солей.

Приготовление бинарного катализатора осуществляли методом мокрого смешения вы-

щелаченного хризотила с водными растворами нитрата никеля (1 %, 5 %, 10 %, 15 %) и нитрата кобальта (1 %, 5 %, 10 %, 15 %).

По данным микрофотографий NiCo/хризотил, полученных на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 TESCAN, был рассчитан средний размер частиц на поверхности катализатора (табл. 1).

Таблица 1. Средний размер частиц на поверхности катализатора

№	Катализатор	Средний размер частиц, нм
1	NiCo/хризотил-1 %	101,5
2	NiCo/хризотил-5 %	70,5
3	NiCo/хризотил-10 %	88,5
4	NiCo/хризотил-15 %	99,3

Гидрогенизация фенантрена («Merck», Россия) проводилась в автоклаве с внутренней мешалкой (производство КНР), емкостью 0,05 л при начальном давлении водорода 3,0 МПа, температуре 400 °С, и продолжительностью 60 мин. Масса фенантрена – 1 г, масса катализатора 0,01 г.

Выходы продуктов гидрогенизации фенантрена, определенные методом хромато-масс-спектрометрии, представлены на рисунке 1.

При гидрогенизации фенантрена в присутствии NiCo/хризотил-5% выход продуктов гидрирования составляет 14,7%. Максимальный выход продуктов деструкции (всего 0,6%) проявляется при NiCo/хризотил-15%. Продукты алкилирования, что нежелательно для гидроконверсии фенантрена, больше образовались при NiCo/хризотил-1% и NiCo/хризотил-15%.

Таким образом было установлено, что полученный катализатор NiCo/хризотил селективен к реакциям гидрирования и оптимальной концентрацией растворов солей нитратов никеля и кобальта при получении катализаторов является 5%.

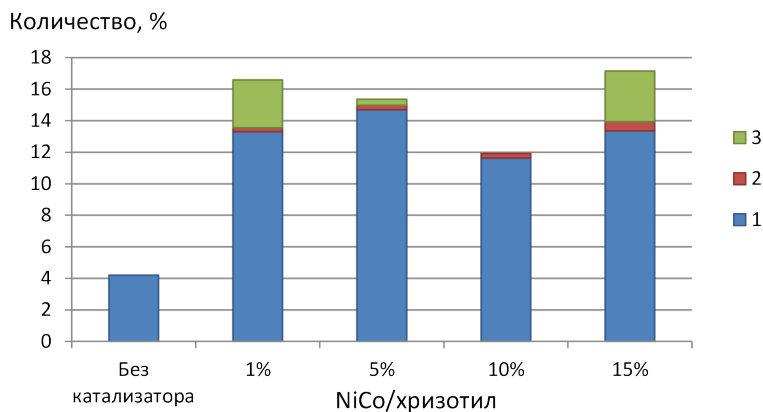


Рис. 1. Выход продуктов реакции без катализатора [2] и в присутствии катализаторов: 1 – гидрирование; 2 – деструкция; 3 – алкилирование

Список литературы

1. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. // *Нефтехимия*, 2010. – Т. 50. – №1. – С. 118–125.
2. Aitbekova D.E., Fengyun Ma, Meiratov M.G., Baikenova G.G., Kumakov F.E., Tusipkhan A., Mukhametzhanova S.K., Baikenov M.I. // *Solid Fuel Chemistry*, 2019. – V. 53. – №4. – P. 230–238.

СОЗДАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ТОПЛИВ «УГОЛЬ-ОПИЛКИ СОСНЫ»

Т.Е. Кусков, А.Г. Матвеева, Е.М. Подгорбунских, И.О. Ломовский

Ограниченность ископаемых энергоносителей с одной стороны и необходимость разумной утилизации больших объемов отходов деревообрабатывающих и сельскохозяйственных производств, привела к широкому обсуждению так называемого ко-файринга – технологий совместного сжигания угля и компонента растительного происхождения.

Данная работа представляет собой часть совместных исследований ИХТТМ и ИТФ СО РАН, направленных на создание технологии факельного сжигания порошковых композитных материалов «уголь-опилки сосны». В таком варианте максимизирована скорость теплоотдачи и глубина сгорания, что требует предварительного превращения исходного сырья в порошок.

В данной работе было протестировано несколько условий совместного измельчения угля с растительным сырьем и показано, что при

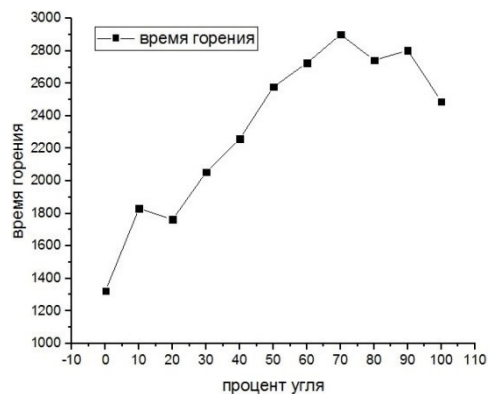


Рис. 1.

определенной интенсивности измельчения образуется механокомпозит. Далее состав механокомпозита был оптимизирован путем тестирования его горения в лабораторной печи. В качестве критериев эффективности горения мы использовали время и максимальную температуру горения композита:

Видно, что самое эффективное горение наблюдается у композитного материала, содержащего 70% угля и 30% опилок сосны. Следующим этапом работы будут испытания композитов оптимального состава на 50 кВт стендах ИТФ СО РАН, приближенных к реальным промышленным тепловым установкам.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-29-24028.

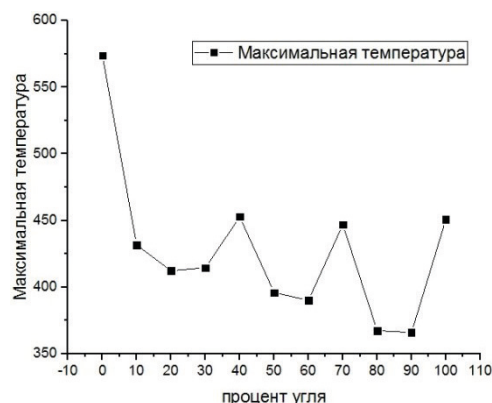


Рис. 2.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ НАКОПЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

Д.Д. Ларюшкина, Н.М. Старостин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ddl4@tpu.ru

В настоящее время эксплуатация нефтегазовых месторождений существенно осложняется вследствие увеличения доли трудноизвлекаемых запасов, среди которых большую долю составляют высокопарафинистые нефти. Главная проблема, которая существенно осложняет этап промышленной подготовки таких нефтей, связана с накоплением асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в нефтепромысловом оборудовании.

По результатам анализа современных данных о перспективах развития топливно-энергетического комплекса [1], можно сделать вывод о том, что актуальной проблемой для энергетических компаний является сохранение окружающей среды. Направления подготовки нефти становятся более экологичными, поэтому в рамках данной концепции целесообразно использование физических методов обработки нефтей для предупреждения накопления отложений. Наиболее перспективным направлением среди физических методов является магнитная обработка нефти. Сущность метода заключается в разрушении агрегатов, состоящих из ферромагнитных микрочастиц различных соединений же-

леза, при воздействии магнитного поля на движущуюся жидкость.

Целью исследования являлась разработка эффективного метода для предупреждения накопления нефтяных отложений при подготовке нефти.

Объект исследования – Западно-Сибирская нефть Малоичского месторождения (Новосибирская область).

Для оценки эффективности применения магнитной обработки для исследуемого образца, был выполнен ряд лабораторных анализов, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства нефти

Температура застывания, °С	Молекулярная масса, г/моль	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с
-1,3	234	19,35

Температура застывания была определена с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «КРИСТАЛЛ». Для расчёта молекулярной массы применялся криоскопический метод с использо-

ванием установки КРИОН-1. Кинематическая вязкость измерялась с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ по методике согласно ГОСТ 33768-2015. Эксперимент был проведен с применением специальной магнитной системы, состоящей из кольцевых постоянных высокоэнергичных магнитов. Для оценки ингибирующего действия магнитной обработки применяли установку, основанную на методе «холодного»

стержня. Количество осадка определяли гравиметрически. На рисунке 1 представлены результаты исследования.

Из полученных результатов следует, что оптимальное число обработки нефти магнитной системой составляет 5 раз, при этом достигается наибольшая ингибирующая способность ($I=25\%$).

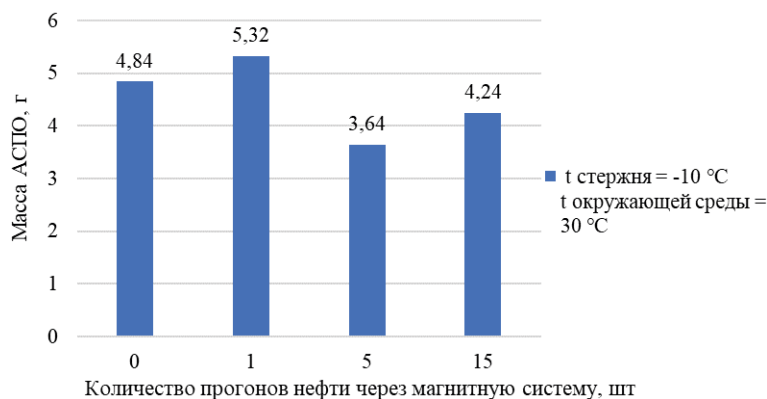


Рис. 1. Зависимость массы АСПО от количества прогонов нефти через магнитную систему

Список литературы

1. Лапаева О.Ф., Иневатова О.А., Дедеева С.А. // Экономические отношения, 2019. – Том 9. – №3. – С. 2129–2142.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ МАСЛАМИ

Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова, С.В. Бояр
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

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

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является вовлечение тяжелого сырья в процесс переработки, так как запасы легких и средних нефтей истощаются, из-за чего нефтеперерабатывающие компании вынуждены вовлекать в переработку нетрадиционное тяжелое нефтяное сырьё (природные битумы, битуминозные пески, асфальт), тяжёлые нефти и нефтяные остатки. С помощью классических деструктивных методов (каталитический и термический крекинг, гидрокрекинг) затруднительно перерабатывать тяжелое нефтяное сырьё, так как оно характеризуется высоким содержанием

смолисто-асфальтеновых веществ. В связи с этим наиболее актуальными становятся новые нетрадиционные методы переработки тяжелого сырья, направленные на улучшения качества продуктов процесса [1]. В настоящее время, основываясь на концепции «зелёной химии», создаются различные ингибиторы коагуляции асфальтенов, а также многообразные реагенты, которые применяются для более глубокой переработки нефти. Они соответствуют всем экологическим требованиям: биоразлагаемость, нетоксичность, минимальное влияние на окружающую среду в процессе производства [2]. В

качестве такой добавки следует выделить растительные масла.

В качестве объекта исследования был выбран мазут Усинской нефти (УМ) с добавкой нерафинированного подсолнечного масла (НПМ). Выбор мазута в качестве объекта исследования связан с тем, что он содержит большое количество парафиновых углеводородов и высокомолекулярных соединений, а в составе НПМ находятся жирные кислоты с двойными связями, которые могут блокировать реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов.

Для того, чтобы иметь представления о продуктах превращения мазута, сначала проводили крекинг без добавления масла. Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см³, оснащённом термопарой, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали сырьё, продували аргоном (для исключения попадания кислорода воздуха) и герметично закручивали. Эксперимент проводили при температуре 450 °С, в течение 2 ч. После проведения термолиза и охлаждения автоклава до 25 °С газообразные продукты собирались в пробоотборник, жидкие и твердые продукты помещались в бюкс. После проводили

крекинг мазута с добавкой НПМ в количестве 2 и 12 % от массы при тех же условиях. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ определяли «горячим» методом Гольде, результаты которых представлены в таблице 1.

По данным вещественного анализа (Таблица 1) наблюдается, что при термолизе УМ с масляной добавкой с содержанием 2 мас. % уменьшается содержание асфальтенов, масел и газов на 28,3 %, 10,6 % и 7,4 % соответственно, а смолы и кокс увеличиваются на 42,8 % и 28,9 %. При увеличении содержания НПМ до 12 мас. % видно уменьшение асфальтенов на 1,2 %, газа и кокса на 6,7 % и 9,5 % соответственно. Количество смол увеличивается почти в 2 раза, количество широкой масляной фракции увеличивается на 2 %.

При термолизе с масляной добавкой наблюдается существенное изменение вещественного состава продуктов. Увеличение содержания смол и уменьшение содержания асфальтенов при относительно невысоком газообразовании происходит за счет перераспределения высокомолекулярных компонентов.

Таблица 1. Вещественный анализ продуктов

Образец	Жидкие			Газ	Кокс
	Асфальтены	Масла	Смолы		
УМ	8,5	54,5	37,0	–	–
УМ после крекинга	9,9	52,9	4,8	13,4	19,0
УМ+2 мас. % масла	7,1	47,3	8,7	12,4	24,5
УМ+12 мас. % масла	8,4	53,4	8,5	12,5	17,2

Список литературы

1. Морозов М.А. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск:, 2019. – 5 с.
2. Петрухина Н.Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработки: Автореф. дис на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва:, 2014. – 183 с.

АНАЛИЗ ФОРМАЛИЗОВАННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ C₅-C₇ НА ЦЕОЛИТЕ

Д.М. Лукьянов, И.А. Богданов

Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР И.А. Богданов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dml4@tpu.ru*

Поиск технологий и способов, повышающих глубину переработки углеводородного сырья, является одной из приоритетных задач современной нефтегазовой промышленности. Перспективным методом частичного решения данной задачи видится вовлечение стабильного газового конденсата в процессы получения моторных топлив.

Стабильным газовым конденсатом называется жидкая смесь углеводородов, из которой удалены низкомолекулярные (C₁-C₄) соединения. Наибольшую часть стабильного газового конденсата составляют н-парафины C₅-C₇.

Целью данной работы является анализ формализованного углеводородного состава продуктов переработки н-пентана, н-гексана и н-гептана на цеолитном катализаторе.

Переработка нормальных парафинов C₅-C₇ (процесс цеоформинг) производилась при температуре 375 °С, давлении 0,25 МПа с объемным расходом сырья 2 ч⁻¹. Составы продуктов процесса определялись методом газожидкостной хроматографии в соответствии с [1]. Некоторые индивидуальные вещества из хроматограмм были агрегированы на основании схожести

физико-химических свойств в подгруппы. В результате объединения получены формализованные составы продуктов переработки н-парафинов C₅-C₇ (таблица 1).

Интерпретация результатов:

1. Максимальный выход пропана наблюдается в процессе цеоформинга н-гексана, что связано с его образованием в результате разрыва C-C связи в середине молекулы н-гексана.

2. При переработке н-пентана наблюдается значительное его содержание в продуктах процесса. Предположительно, температуры 375 °С недостаточно для эффективного протекания первичных реакций крекинга н-пентана.

3. Выход олефинов возрастает с увеличением молекулярной массы сырья, что объясняется снижением энергии активации реакции крекинга парафинов в ряду н-пентан, н-гексан, н-гептан.

4. С увеличением молекулярной массы сырья возрастает выход тяжелых н-парафинов C₉₊ и ароматических соединений. Эту тенденцию можно объяснить возрастанием роли реакции перераспределения водорода в олефинах, результатом которой является образование н-па-

Таблица 1. Формализованный состав продуктов цеоформинга н-парафинов C₅-C₇

Вещество/группа веществ	н-пентан	н-гексан	н-гептан
пропан	1,286	4,648	1,039
бутаны	17,403	16,136	12,117
н-пентан	35,421	4,737	5,227
н-гексан	2,603	3,305	1,464
н-гептан	0,070	0,112	2,757
нормальные парафины C ₉₊	0,681	4,818	8,090
ароматические соединения C ₆ -C ₉	10,192	18,228	26,423
ароматические соединения C ₉₊	0,117	0,921	8,054
изопентан	14,582	7,325	7,725
изопарафины C ₆ -C ₈	9,140	31,446	7,606
изопарафины C ₉₊	3,458	0,366	6,335
нафтены	3,293	4,422	5,440
олефины	1,717	3,523	7,700

рафинов и ароматических соединений [2]. Большой выход *n*-парафинов C_{9+} может быть связан с выравниванием скоростей реакций их образования и термического разложения.

5. С увеличением молекулярной массы сырья снижается выход бутанов. Выход изопентана максимален при цеоформинге *n*-пентана, а выход изопарафинов C_6-C_8 максимален при цеоформинге *n*-гексана.

Можно сделать предположение о двух основных направлениях превращений исследуемых нормальных парафинов в процессе цеоформинга. Исходное сырье подвергается крекингу с образованием олефинов. Легкие олефины C_2-C_3 ,

обладающие большой реакционной способностью, быстро вступают во вторичные реакции конденсации с образованием более тяжелых олефинов. Образованные вторичные олефины реагируют в двух направлениях: реакции перераспределения водорода с образованием тяжелых *n*-парафинов и ароматических соединений, а также реакции изомеризации путем метильного сдвига с дальнейшим гидрированием. Эти направления являются конкурирующими, соотношение между ними зависит от состава сырья.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Список литературы

1. ГОСТ 32507-2013 «Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».
2. Дж. Рабо. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – М: «Мир», 1980. – 506 с.

СПОСОБ ОЦЕНКИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА

Л.А. Магадова, Д.Н. Малкин, П.К. Крисанова, С.А. Бородин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.А. Магадова

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»
НОЦ «Промысловая химия»

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1, krisanova_polina@mail.ru

Для успешного проведения операции гидравлического разрыва (ГРП) технологическая жидкость должна обладать достаточной вязкостью для транспортировки проппанта, контроля давления в трещине и получения планируемой ее геометрии [1].

Распространенным способом определения вязкости жидкостей разрыва является ротационная вискозиметрия. Сущность метода заключается в том, что исследуемую жидкость помещают в зазор между двумя соосными цилиндрами, один из которых (ротор) вращается с постоянной скоростью.

В НОЦ «Промысловая химия» был предложен комплексный подход оценки структурно-механических свойств жидкости разрыва, основанный на применении не только ротационной, но и осцилляционной реологии. Осцилляционная реология позволяет осуществить количественную

оценку как вязкостных, так и упругих свойств материала. При проведении измерений исследуемый образец минимально деформируется, что позволяет более детально и точно оценить свойства исследуемого образца [2].

В таблице 1 приведены результаты оценки структурно-механических свойств как традиционных жидкостей разрыва на основе гуара, так и инновационных систем на основе синтетического полимера, а также бесполимерных жидкостей на основе вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ВУПАВ). Из таблицы 1 видно, что при меньших значениях эффективной вязкости системы на основе ВУПАВ и синтетического полимера, в сравнении со сшитым гуаровым гелем, характеризуются более высокими показателями упругих свойств.

Дальнейшие исследования показали (табл. 2), что системы на основе ВУПАВ и син-

тетического полимера обладают сопоставимой с сшитым гуаровым гелем способностью удерживать пропант. Очевидно, что полученные результаты можно объяснить высокими показателями модуля упругости у данных систем.

Можно сделать вывод, что для оценки эффективности и применимости новых разрабаты-

ваемых систем для ГРП, не стоит оперировать только устоявшимися в широкой практике методиками и правилами. Целесообразно использовать комплексный подход в анализе свойств жидкостей для ГРП, заключающийся в сочетании методов ротационной и осцилляционной реологии.

Таблица 1. Сравнительный анализ структурно-механических свойств различных типов жидкостей для гидроразрыва пласта

№	Тип жидкости разрыва	η при 25 °С, при 100 с ⁻¹ , мПа•с	Модуль упругости, при 3 Гц, Па
1	Линейный гель (3,5 кг/м ³ гуар)	54,53	1,02
2	Сшитый гель (3,5 кг/м ³ гуар, 2 л/м ³ сшиватель)	1030,82	3,34
3	НЕФТЕНОЛ ВУПАВ 50 л/м ³ , РС-1 11 л/м ³	135,67	4,05
4	НЕФТЕНОЛ ВУПАВ 70 л/м ³ , РС-1 18 л/м ³	356,42	7,22
5	PolyGel 6,0 л/м ³	66,70	4,12
6	PolyGel 8,0 л/м ³	103,94	5,49

*РС – структурообразователь водных растворов ВУПАВ.

Таблица 2. Суспензия пропант\жидкость для ГРП

Линейный гель (3,5 кг/м ³ гуар)	Сшитый гель (3,5 кг/м ³ гуар, 2 л/м ³ сшиватель)	НЕФТЕНОЛ ВУПАВ 50 л/м ³ , РС-1 11 л/м ³	НЕФТЕНОЛ ВУПАВ 70 л/м ³ , РС-1 18 л/м ³	PolyGel 6,0 л/м ³	PolyGel 8,0 л/м ³
					

Список литературы

1. Магадова Л.А., Силин М.А., Глуценко В.Н. Нефтепромысловая химия. Технологические аспекты и материалы для гидроразрыва пласта. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – 423 с.
2. Svetoslav E. Anachkov, Gergana S. Georgieva, Ludmila Abezgauz, Dganit Danino, Peter A. Kralchevsky. Viscosity Peak due to Shape Transition from Wormlike to Disklike Micelles: Effect of Dodecanoic Acid // Langmuir, 2018. – №34. – P. 4897–4907.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ (МИКРОСИЛИКУМА) НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Д.К. Макенов

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов
Карагандинский Университет имени академика Е.А. Букетова
Казахстан, mckenov.daulet@gmail.com

Известно, что самыми распространенными носителями для катализаторов являются цеолиты. Их характеристики позволяют получать катализаторы с заданными свойствами.

В данной работе исследована возможность осаждения частиц никеля на конденсированный микрокремнезём (микросиликум), который является попутным продуктом, образующимся при производстве металлургического кремния. Выбор данного продукт был обусловлен тем фактором, что данный микросиликум является похожим по составу на цеолиты, а также имеет пористую структуру. Отличие данного материала от цеолитов заключается в количественном содержании элементов [1–2].

Микрокремнезём был предварительно просеян с помощью сита размером 0,1 мм и выщелочен в 20%-ном растворе соляной кислоты. После высушивания были сняты ИК-спектры с помощью ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201. Полученные спектры микрокремнезёма показали сходство с широко применяемым цеолитом ZSM-5. Результаты ИК-спектроскопии приведены на рисунке 1.

Далее, на выщелоченный микрокремнезём методом пропитки был нанесён никель. Пропитку осуществляли кипячением выщелоченного микрокремнезёма с 5%-ным раствором $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (чда) в течение 2 часов при интенсивном перемешивании до полного выпари-

вания. После пропитки микрокремнезём был прокален в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 400 °С.

Далее, полученный микрокремнезём с нанесёнными частицами никеля был использован в качестве катализатора в процессе гидрирования антрацена. Данный процесс был осуществлён в течение 1 часа, при температуре 400 °С, давлении 3 МПа. Катализатор был взят в количестве

Таблица 1. Продукты гидрогенизации антрацена

№	Наименование	Выход, %
1	2-метилдифенилметан	1,55
2	2-бутилнафталин	1,24
3	2-метилдифенил	0,84
4	1,1-дифенилэтан	4,72
5	9,10-дигидроантрацен	31,8
6	1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен	0,81
7	1,2,3,4-тетрагидроантрацен	36,6
8	Антрацен	22,43

1% от массы антрацена.

Продукты гидрирования антрацена были установлены с помощью хромато-масс-спектрометра HP 5890/3972 MSD и представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что катализатор на основе микросиликума более селективен к обра-

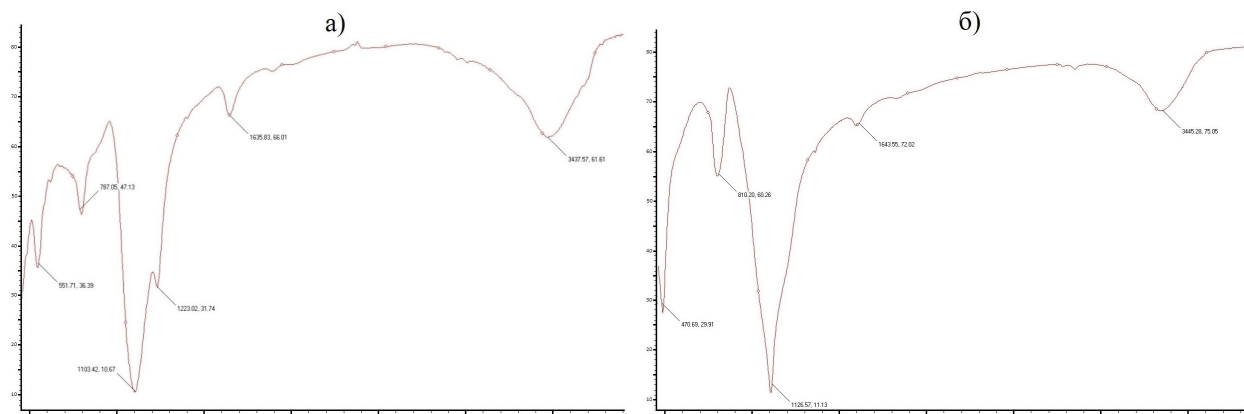


Рис. 1. ИК-спектры цеолита ZSM-5 (а) и микрокремнезёма (б)

зованию тетрагидроантрацена (36,6%), чем к дигидроантрацену (31,8%). Также замечено, что в процессе гидрирования часть гидропроизводных претерпевает деструкцию с образованием алкилнафталинов и бифенилов.

Список литературы

1. *Shigeo Nishimura. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for organic synthesis. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. – 747 p.*
2. *Vasile I. Parvulescu, Erhard Kemnitz. New Materials for Catalytic Applications. – Cambridge (USA): Elsevier B.V., 2016. – 372 p.*

Таким образом, выбранный микрокремнезём может быть рассмотрен в качестве носителя, проявляя селективность к образованию тетрагидроантраценов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

А.С. Мамец, А.Д. Павлова, А.А. Бердникова
Научный руководитель – к.т.н. Е.В. Францина

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

Дизельное топливо – один из самых распространенных видов горючего, что обусловлено его высокими эксплуатационными и экономическими показателями, а также различными сферами применения. Однако в России, в основном, производится дизельное топливо летней марки, что невыгодно в условиях сурового климата.

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива требуется добавление присадок, влияющих на застывание горючего. Депрессорно-диспергирующая присадка – это вещество, влияющее на низкотемпературные свойства дизельного топлива и его агрегативную стабильность при отрицательных температурах. Депрессорно-диспергирующая присадка позволяет превратить летнее топливо в зимнее.

Целью данной работы было исследовать влияние депрессорно-диспергирующей присадки на низкотемпературные свойства различных дизельных фракций.

Для измерения низкотемпературных свойств, таких как температура помутнения, за-

стывания и предельная температура фильтруемости, был использован измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН).

В качестве объекта исследования были выбраны дизельные фракции с различными физико-химическими характеристиками (табл. 1).

Дизельные фракции были исследованы на изменение низкотемпературных свойств при добавлении различной концентрации депрессорно-диспергирующей присадки (табл. 2).

Исходя из результатов опытов можно сказать, что присадка практически не влияет на изменение температуры помутнения образцов, так она лишь затормаживает рост кристаллов парафинов, а не предотвращает их образование.

Наиболее подходящая концентрация депрессорно-диспергирующей присадки, для достижения наилучших низкотемпературных свойств, подбирается индивидуально, в соответствии с физико-химическими характеристиками образцов. Также из результатов опытов видно, чем больше кинематическая вязкость дизельного то-

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов

Свойства	ДТ1	ДТ2	ДТ3
Плотность при 15 °С, кг/м ³	844,9	840,0	848,8
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 15 °С	4,7976	4,2274	5,0726
Общее содержание серы, % мас.	0,165	0,501	0,268
Молекулярная масса, г/моль	186,3	181,9	212,5

Таблица 2. Результаты исследования

Спри- садки, %	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	Тп, °С	Тф, °С	Тз, °С	Тп, °С	Тф, °С	Тз, °С	Тп, °С	Тф, °С	Тз, °С
0	-25,4	-27,0	-33,9	-25,5	-26,4	-36,7	-25,4	-26,7	-34,8
0,005	-24,9	-34,9	-52,4	-24,9	<-26,0	<-54,5	-23,4	-33,5	-49,8
0,006	-23,6	-33,5	-51,2	-24,1	-34	-51	-22,7	-33,8	-51,2
0,007	-24,2	-36,9	-54,1	-24,7	-34,5	-52	-23,2	-31,3	-47,5
0,008	-23,4	-36,4	-53,9	-25	-34,7	-51,7	-22,6	-32,3	-49,7
0,009	-24,0	-35,2	-53,1	-25,7	-37	-55,5	-22,5	-33	-49,7
0,01	-23,9	-36,0	-53,7	-24,5	<-25,8	<-54,2	-23	<-24,4	<-56,0

плива, его плотность и молекулярная масса, тем меньше необходимая концентрация присадки.

Наибольшие изменения низкотемпературных свойств при добавлении присадки показал

наименее плотный и вязкий образец 2. Его предельная температура фильтруемости уменьшилась на 40 %, а температура застывания на 51 %.

Список литературы

1. Данилов А.М, Демкина Г.Г. *Применение присадок в топливах.* – СПб.: Химиздат, 2010. – С. 368.
2. Башкатова С.Т. // *Журнал «Нефтехимия», 2011. – Т. 51. – №5. – С. 369–375.*

ФОРМАЛИЗОВАННАЯ СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ КСИЛОЛОВ И ЭТИЛБЕНЗОЛА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ОЛЕФИНАХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

К.Э. Марданов, А.А. Алтынов

Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР А.А. Алтынов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kem2@tpu.ru*

В последние годы в области нефтепереработки и нефтехимии широкое применение в качестве катализаторов нашли цеолиты. Перспективные цеолитсодержащие катализаторы, позволяют получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья без введения каких-либо добавок и дополнительного компаундирования.

Ранее проведенные исследования по изучению состава продуктов переработки на цеолите стабильных газовых конденсатов (СГК), полученных с различных месторождений Западной Сибири [1], с помощью газовой хроматографии, позволили определить содержание ксилолов и этилбензола в составе полученных продуктов. Наличие данных компонентов можно объяснить тем, что цеолитный катализатор марки КН-30, структурного типа ZSM-5, предоставленный Новосибирским заводом химконцентратов для данного исследования, обладает повышенной

избирательностью по отношению к ароматическим соединениям.

Таким образом, благодаря усиленной активности в реакциях ароматизации и повышенной избирательности структурного типа цеолита, в процессе цеоформинга возможно образование ксилолов и этилбензола через промежуточные олефины.

Исходя из выше сказанного, было решено включить в формализованную схему превращения СГК на цеолитном катализаторе реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ксилолов и этилбензола.

Целью данной работы является формализация схемы образования ксилолов и этилбензола перераспределением водорода в олефинах на цеолитном катализаторе в процессе цеоформинга.

Основываясь на анализе состава сырья и продуктов процесса, а также теоретических знаниях о механизме протекающих превраще-

ний был составлен перечень возможных реакций. Полный перечень состоит из 240 реакций. В таблицах 1, 2 приведены результаты расчета термодинамических параметров образования ксилолов (на примере п-ксилола) и этилбензола, характеризующиеся наименьшими значениями изменения энергии Гиббса (ΔG).

Термодинамические характеристики реакций рассчитывались с использованием методов квантовой химии в программной среде Gaussian (GaussianView 5.0) [2]. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса показали, что все реакции при условиях реализации цеофор-

минг (при температурах 375 °С (648 К); 400 °С (673 К); 425 °С (698 К) и давлении 2,5 атм.), являются термодинамически возможными.

Из представленных результатов наглядно видно, что изменение энергия Гиббса реакций уменьшается с увеличением температуры. Исходя из списка полученных реакций, формализованная схема превращений углеводородов будет выглядеть следующим образом (рисунок 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90157.

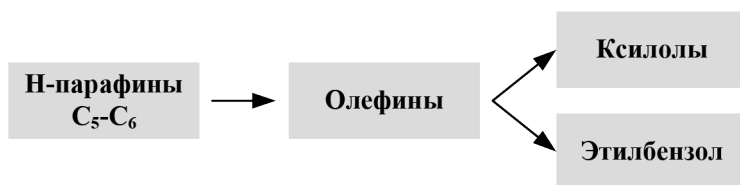


Рис. 1. Формализованная схема образования ксилолов и этилбензола

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ксилолов

№	Реакция	ΔG при P=2,5 атм.		
		648 К	673 К	698 К
1	2 (гексен-2) + 3 (гептен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (метан)	-837,96	-858,55	-885,64
2	7 (гексен-2) + 2 (гептен-2) = 4 (ксилолы) + 12 (этан)	-1015,44	-1035,73	-1078,19
3	7 (пропен) + 5 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (пропан)	-729,27	-725,59	-738,40
4	8 (пропен) + 6 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (бутан)	-678,06	-666,44	-674,55
5	9 (пропен) + 7 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (пентан)	-614,14	-594,23	-597,33
6	10 (пропен) + 8 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (гексан)	-567,31	-539,61	-508,93
7	11 (пропен) + 9 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (гептан)	-493,47	-457,08	-450,33
8	12 (пропен) + 10 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (октан)	-466,31	-411,44	-400,51

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием этилбензола

№	Реакция	ΔG при P=2,5 атм.		
		648 К	673 К	698 К
1	2 (гексен-2) + 3 (гептен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (метан)	-766,87	-785,35	-810,44
2	7 (гексен-2) + 2 (гептен-2) = 4 (этилбензол) + 12 (этан)	-920,65	-938,14	-977,93
3	7 (пропен) + 5 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (пропан)	-658,18	-652,40	-663,20
4	8 (пропен) + 6 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (бутан)	-606,97	-593,25	-599,35
5	9 (пропен) + 7 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (пентан)	-543,05	-521,03	-522,13
6	10 (пропен) + 8 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (гексан)	-496,22	-466,41	-433,73
7	11 (пропен) + 9 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (гептан)	-422,38	-383,88	-375,41
8	12 (пропен) + 10 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (октан)	-395,22	-338,24	-325,31

Список литературы

1. Алтынов А.А., Богданов И., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2019. – №11. – С. 9–14.
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., 2000. – 19 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ БЕЗВОДОРОДНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

Е.И. Мартьянова, И.А. Богданов

Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР ТПУ И.А. Богданов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, martyanova.1999@yandex.ru

Активное освоение арктических территорий и северного морского пути привели к необходимости увеличения объемов производства низкозастывающих дизельных топлив. Актуальной является разработка процесса переработки прямогонных дизельных фракций (ДФ) в низкозастывающие топлива без использования водородсодержащего газа и дорогостоящих катализаторов.

Целью данной работы является изучение направлений превращений углеводородов ДФ при их переработке на цеолитном катализаторе. Для этого на лабораторной каталитической установке был реализован процесс безводородной переработки трех прямогонных ДФ различного состава (Сырье 1–3) на цеолитном катализаторе. Условия проведения процесса: температура 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 мл/с.

Фракционный состав прямогонных ДФ, определенный согласно [1], представлен в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав прямогонных ДФ

Доля отгона, % об.	Температура, °С		
	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
10	170	190	183
50	242	261	263
90	348	329	369

Групповой состав прямогонных ДФ и полученных продуктов определялся согласно методике, представленной в [2], полученные результаты отображены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что в продуктах процесса переработки на цеолитном катализаторе, по сравнению с сырьем, содержание парафиновых углеводородов (УВ) снижается, а содержание ароматических и нафтеновых УВ увеличивается. При этом стоит отметить, что наибольшее содержание нафтенов наблюдается в Продукте 3, а наибольшее содержание ароматических УВ в Продукте 2. Данный факт можно объяснить с точки зрения состава перерабатываемого сырья.

На цеолитном катализаторе наиболее активно протекают реакции крекинга и перераспределения водорода в олефинах, в результате которых образуются либо ароматические УВ, либо диолефины. Диолефины в дальнейшем вступают в реакции диенового синтеза с олефинами, в результате которых образуются нафтены.

Длина углеводородной цепи образующихся олефинов и диолефинов, напрямую зависит от длины углеводородной цепи парафинов, из которых они получены. Для получения нафтенов реакцией диенового синтеза предпочтительными являются более длинноцепочечные диолефины, а образование ароматических УВ в реакциях перераспределения водорода с термодинамической точки зрения наиболее вероятно из олефинов с более короткой углеводородной цепью.

Так, можно видеть, что Сырье №2 характеризуется наиболее легким фракционным составом и как следствие в продукте, полученном на его основе, наблюдается наибольшее содержание ароматических УВ, образовавшихся в ходе реакций перераспределения водорода в олефинах. Сырье №3, напротив, характеризуется наиболее тяжелым фракционным составом, а продукт, полученный на его основе, содержит

наибольшее количество нафтенов. Сырье №1 занимает промежуточное положение, как по исходному фракционному составу, так и по содержанию ароматических УВ и нафтенов в продуктах переработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90156.

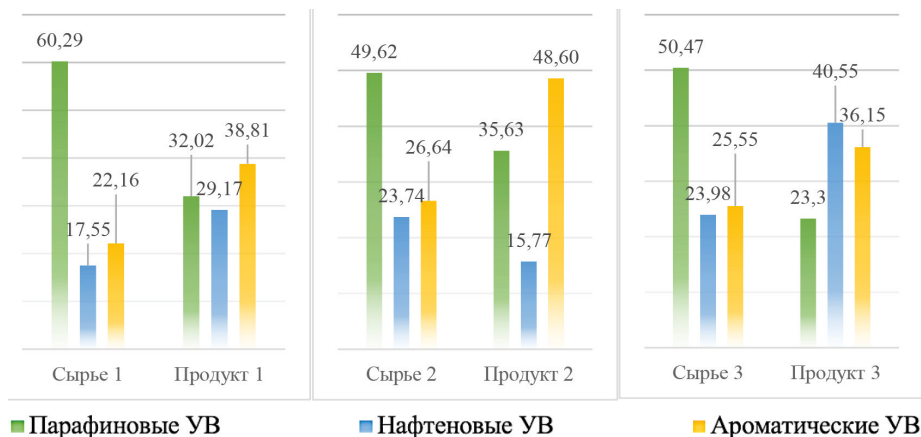


Рис. 1. Групповой состав прямогонных ДФ и продуктов их переработки на цеолитном катализаторе, % мас.

Список литературы

1. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава – М: Стандартинформ, 2006. – 23 с.
2. Определение группового и структурно-группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / О.С. Сухинина, А.И. Левашова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.

дические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / О.С. Сухинина, А.И. Левашова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРИ ЗАМЕНЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

М.Ю. Межова, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – ассистент Г.Ю. Назарова

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

Различия в составах и текстурных свойствах катализаторов оказывают значительное влияние на выход и распределение углеводородов в продуктах каталитического крекинга, наряду с составом перерабатываемого сырья и технологическим режимом процесса. Математическое моделирование позволяет на основании численных значений констант скоростей учитывать различие активности, селективности и стабильности промышленных катализаторов [1].

Работа направлена на определение технологических режимов для достижения максимального выхода бензиновой фракции и увеличения

выхода жирного газа с применением двух различных катализаторов методом математического моделирования.

Численные и экспериментальные исследования сырья, продуктов и катализаторов процесса крекинга методами газовой и жидкостно-адсорбционной хроматографии, БЭТ, РЭМ, термопрограммируемой десорбции аммиака, термогравиметрии [2] и др. позволили установить кинетические закономерности при эксплуатации двух катализаторов крекинга с промышленного блока FCC.

Установлено, что катализатор CATALYST-2 вызывает снижение скоростей реакций переноса водорода (0,83–0,91 отн. ед), а также первичных реакций процесса ($k=0,67-0,82$ отн. ед.). Помимо этого, происходит увеличение вторичных реакций крекинга с образованием жирного газа. Вследствие интенсивного протекания реакций вторичного крекинга ($k=1,05-2,95$ отн. ед.), выход бензина существенно ниже, относительно CATALYST-1, при этом его состав более обогащен алкенами за счет снижения реакций переноса водорода, увеличение содержания ароматических углеводородов обусловлено быстрым протеканием реакций диенового синтеза ($k=2,11$ отн. ед).

Применение математической модели позволяет комплексно учитывать влияние параметров режима, состава сырья, времени контакта сырья с катализатором, его активность и кинетические закономерности разных катализаторов. На рисунке 1 показано изменение выхода бензина и газа от температуры с учетом кинетических закономерностей реакций крекинга с использованием различных катализаторов.

Выход целевого продукта бензиновой фракции существенно ниже при использовании катализатора CATALYST-2 (39,6–45,2 % мас.) отно-

сительно CATALYST-1 (50,0–59,4 % мас.). При эксплуатации CATALYST-2 значительно выше выход жирного газа, который достигает 43,2 % мас при температуре крекинга 542 °С. Такое распределение продуктов обусловлено увеличением скоростей реакций каталитического крекинга с образованием газовых компонентов при некотором снижении вклада реакций переноса водорода.

Установлено, что температура достижения максимума по выходу бензиновой фракции значительно различается, что подтверждает более высокие скорости вторичных реакций крекинга с образованием газовых компонентов на CATALYST-2. Для CATALYST-1 максимальный выход бензиновой фракции (59,4 % мас.) наблюдается при температуре 532,5 °С, в то время как максимум для CATALYST-2 (45,2 % мас.) достигается при температуре 523 °С. Для поддержания указанных температур крекинга с учетом реальных возможностей промышленной установки требуется обеспечение кратности циркуляции катализатора на уровне 7,85 и 7,2 тнкат/тнсырья при эксплуатации CATALYST-1 и CATALYST-2. Для обеспечения выхода кокса на уровне 4,6% требуется снижение расхода шлама до 1,5 м³/ч при эксплуатации CATALYST-1.

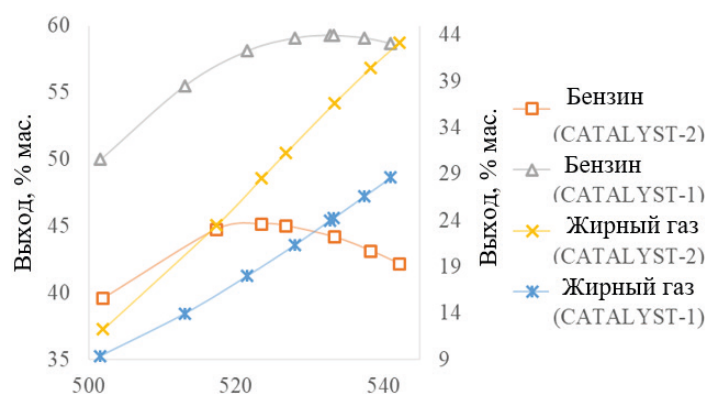


Рис. 1. Выход нестабильного бензина и жирного газа

Список литературы

1. Fernandes J.L., Domingues L.H., Pinheiro C.I.C., Oliveira N.M.C., Ribeiro F.R. // *Fuel*, 2012. – Vol. 97. – P. 97–108.
2. Chuzlov V.A., Nazarova G.Yu., Ivanchina E.D. [et al.] // *Fuel Processing Technology*, 2019. – Vol. 196. – [106139, 13 p.].

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕКИСЛОТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЕЙ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К.К. Мерзляков, Т.И. Юнусов

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.Ф. Давлетшина

*ФГАОУ ВО Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65 к1, mkk.tula@gmail.com*

Проблема возможности образования и разрушения эмульсий встречается во всей нефтяной промышленности: от обработок призабойной зоны пласта (ПЗП) до переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах. В данном исследовании рассматривается возможность образования высоковязких нефтекислотных эмульсий при кислотных обработках ПЗП в процессе фильтрации кислоты в пласт.

В качестве объектов исследования была выбрана нефть Ромашкинского месторождения – объекта, который находится на позднем этапе разработки. Ввиду этого, на нем часто применяются кислотная обработка ПЗП, как метод интенсификации нефтедобычи. Также объектами исследования являлись соляная кислота в концентрациях 5, 10, 15% (масс.) и дистиллированная вода.

Образцы эмульсии готовились в объемном соотношении 1:1 раствора кислоты и нефти на лопастной мешалке в течение 2 минут со скоростью 500 об./мин. Для полученных образцов эмульсии определялась динамическая вязкость на ротационном вискозиметре Rheotest RV2.1 и проводился визуальный анализ на микроскопе МИКМЕД-3 при увеличении 100 крат. Все образцы анализировались с течением времени:

сразу после приготовления эмульсии и через 30 и 60 минут. Оценка реологических характеристик образцов эмульсий проводилась в соответствии с уравнением Освальда-Вейла (1):

$$\eta = k \cdot \gamma^{n-1} \quad (1)$$

η – динамическая вязкость, Па·с; k – коэффициент консистенции, Па·сⁿ; γ – скорость сдвига, с⁻¹; n – индекс текучести

Результаты, полученные методом аппроксимации представлены в таблице 1.

При анализе формы капель на фотографиях (пример такой фотографии представлен на рисунке 1), полученных на микроскопе можно сделать вывод, что высокие показатели коэффициента консистенции и низкие – индекса текучести соотносятся с эмульсиями, в которых дисперсная фаза имеет сферическую форму. Получена прямая зависимость между уменьшением раз-

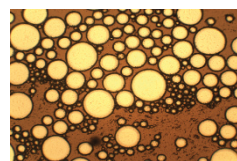


Рис. 1. микрофотография нефтекислотной эмульсии на основе 10% (масс.) соляной кислоты сразу после ее приготовления

Таблица 1. Реологические характеристики образцов нефтекислотных эмульсий

Тип и концентрация кислоты, % масс.	Время, мин.	k	n
Дистиллированная вода	0	272	0,55
	30	16	1,00
	60	Эмульсия расслоилась	
HCl, 5 % масс.	0	209	0,77
	30	138	0,81
	60	54	0,88
HCl, 10 % масс.	0	233	0,77
	30	231	0,76
	60	201	0,77
HCl, 15 % масс.	0	233	0,77
	30	61	0,86
	60	29	1,00

мера капель, приближением их формы к шарообразной и стабилизацией эмульсии во времени.

В результате исследования было показано, что с повышением концентрации кислоты вязкость и стабильность нефтекислотных эмульсий сначала возрастала, а затем начала снижаться, что может быть связано с изменением свойств

природных поверхностно-активных веществ в нефти.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-936 в рамках программы развития НЦМУ.

ВЛИЯНИЕ БЕНЗОЛЬНЫХ И СПИРТОБЕНЗОЛЬНЫХ СМОЛ НА СВОЙСТВА И СОСТАВ ОСАДКОВ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА

А.В. Морозова

Научный руководитель – с.н.с., доцент Г.И. Волкова

*ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, anastassiya_petukhova@mail.ru*

Высокое содержание парафиновых углеводородов, особенно высокомолекулярных, изменяет коллоидную структуру нефти, что приводит к существенному увеличению ее вязкости при низких температурах и образованию отложений на поверхности нефтепромыслового и транспортного оборудования, накоплению осадков в нефтехранилищах. В качестве природных депрессоров вязкости и температуры застывания, ингибиторов парафиноотложений могут выступать нефтяные смолы, различной природы [1].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния добавки бензольных и спиртобензольных нефтяных смол, на свойства и состав осадков, выделенных из 6 % мас. раствора нефтяного парафина в декане

Исходный раствор, моделирующий нефтяную систему с высоким содержанием парафинов, готовили с использованием нефтяного парафина (НАФАТА, Россия) концентрацией 6 % мас. в декане (АО «ЭКОС-1», Россия).

Бензольные (БС) или спиртобензольные (СБС) смолы, выделенные из нефти Усинского месторождения с использованием метода жидкостно-адсорбционной хроматографии, добавляли к 6 % мас. раствору нефтяного парафина в декане (НП-д) в количестве 0,3 % мас.

Массу осадка, образующегося при охлаждении исследуемых систем, определяли с помощью установки «холодный стержень». Полученные осадки адсорбировали на силикагеле и помещали в экстрактор Сокслета. Для выделения фракции насыщенных углеводородов (парафиновая фракция) использовали н-гексан, ароматических соединений – более полярную

смесь (95:5=гексан:бензол, % об.). Далее десорбировали с силикагеля бензольные (растворитель бензол), а затем спиртобензольные (растворитель 50:50=бензол:этанол, % об.) смолы. Парафиновую фракцию и смолы помещали в вакуумную печь до полного высыхания (60 °С, 48 ч).

Парафиновую фракцию осадков (ПФО) и нефтяные смолы исследовали с использованием метода ИК-спектроскопии (FTIR-спектрометр NICOLET) [2]. ПФО растворяли в толуоле и определяли индивидуальный состав насыщенных углеводородов с использованием высокотемпературного газового хроматографа «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой НТ-5. На приборах ИНПН «Кристалл» марок SX-900К и SX-800 определяли температуры помутнения расплавленных осадков и застывания соответственно.

Установлено, что введение БС и СБС в раствор НП-д способствует снижению количества осадка, повышению его температур помутнения и застывания. Показано, что в процесс осадкообразования более активно вовлекаются бензольные смолы, содержащие меньше ароматических структур, но с более длинными и разветвленными алифатическими заместителями. Количество спиртобензольных смол в составе осадка меньше, чем бензольных. В осадке присутствуют спиртобензольные смолы с менее короткими алифатическими заместителями, но более полярными структурными фрагментами. После обработки исследуемой системы любым из представленных способов, парафиновые фракции осадков обогащаются н-алканами

фракции $C_{29}H_{60}-C_{38}H_{78}$ и, соответственно, обедняются углеводородами фракции $C_{13}H_{28}-C_{28}H_{58}$ по сравнению с исходным осадком (рис. 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90030.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-33-90030.

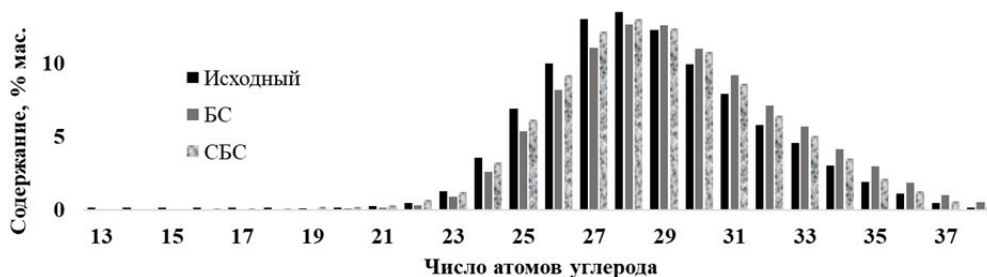


Рис. 1. Влияние условий обработки на молекулярно-массовое распределение n-алканов в составе ПФО

Список литературы

1. Yudina N.V., Loskutova Yu.V. // *Pet. Chem.*, 2020. – V. 60. – №6. – P. 693–698.
2. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. // *Pet. Chem.*, 2011. – V. 51. – P. 252–257.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ЦЕТАНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

Я.П. Морозова, И.А. Богданов

Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР ТПУ И.А. Богданов

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

Эффективность действия депрессорных присадок наиболее сильно зависит от углеводородного состава дизельного топлива (ДТ), что связано со специфическим механизмом взаимодействия депрессоров с углеводородами. Так изменение фракционного состава ДТ может оказывать как положительный, так и отрицательный эффект на эффективность действия депрессорной присадки. Ранее установлено, что с ростом доли легких фракции и общего содержания n-парафинов эффективность действия депрессоров снижается [1, 2].

Для выявления закономерностей влияния легких n-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки были приготовлены смеси двух образцов ДТ (ДТ1 и ДТ2) с депрессорной присадкой (Ad), и аналогичные смеси с добавлением цетана и депрессорной присадки, концентрация цетана в смесях составляла 1, 3, 5 и 10 % об.

Цетан был выбран как типичный представитель легких n-парафинов, входящих в состав ДТ.

Согласно требованиям [3], были определены температура помутнения (Тп), температура застывания (Тз) и предельная температура фильтруемости (ПТФ) всех приготовленных смесей.

Изменение низкотемпературных свойств, при добавлении различных концентраций цетана к смеси образцов ДТ с присадкой представлено на рисунках 1–2.

Исходя из результатов, представленных на рисунках 1–2 видно, что добавление цетана к смесям образцов ДТ с присадкой снижает эффективность действия присадки в отношении ПТФ и Тз. В отношении Тп добавление цетана не оказывает значимого эффекта на действие присадки (полученные изменения находятся в пределах погрешности эксперимента). Наибольший негативный эффект (повышение температуры на 15 °С) наблюдается в отношении Тз образца ДТ2 при добавлении 5 % об. цетана. Также

можно видеть, что при увеличении содержания цетана в смеси с образцом ДТ1 негативный эффект усиливается.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что легкие н-парафины в составе ДТ (на примере цетана) оказывают негативное

влияние на эффективность действия депрессорных присадок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703025.

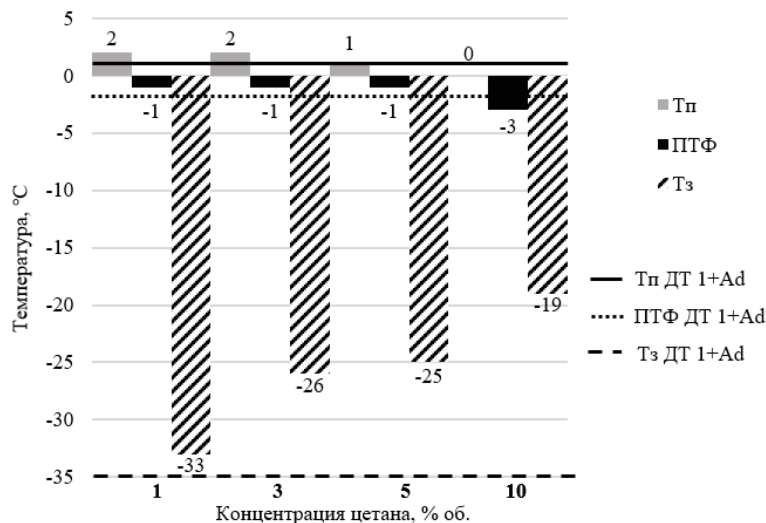


Рис. 1. Изменение низкотемпературных свойств для образца ДТ1

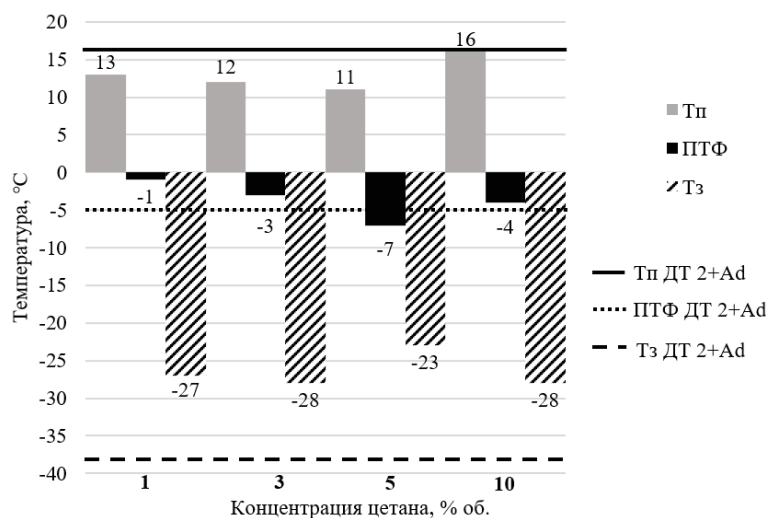


Рис. 2. Изменение низкотемпературных свойств для образца ДТ2

Список литературы

1. Богданов И., Алтынов А.А., Морозова Я.П., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2020. – №9. – С. 27–33.
2. Богданов И.А., Морозова Я.П., Никонова Н.П., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2020. – №3. – С. 10–16.
3. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.

ВАРИАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ИЗВЛЕКАЕМОЙ НЕФТИ

Ю.А. Муравская

Научный руководитель – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Ю.П. Туров

БУ ВО Ханты-Мансийского автономного округа-Югры

«Сургутский государственный университет»

628412, Россия, г. Сургут, проспект Ленина, 1, Julia_Kartyukova@mail.ru

Изопреноидные, ароматические и насыщенные углеводороды представляют особую значимость для геохимических исследований последних десятилетий. Это связано с тем, что отдельные представители этих классов веществ обладают генетическим материалом в рамках седиментационно-миграционной гипотезы происхождения нефти и образования углеводородных залежей.

В представленной работе рассмотрены вариации углеводородного состава проб нефти, отобранных на устье скважин с разными сроками эксплуатации, а также изменения состава извлекаемой нефти с течением времени по результатам отбора образцов из одних и тех же скважин через определенное количество времени. Отбор был осуществлён в октябре 2018, апреле 2019 и июне 2020 годов. Разделение образцов нефти производилось по классической схеме SARA-анализов с применением оптической спектрометрии для контроля разделения насыщенной и ароматической фракций. В последующем состав выделенных ароматических и насыщенных углеводородов был изучен методами газо-жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

Соотнесение состава изучаемых образцов осуществлялось с помощью геохимических показателей, рассчитанных по относительным содержаниям аренов, изопреноидов и насыщенных углеводородов. Суммарные погрешности определения относительных содержаний изомеров не превышают 4,5 % отн. Проведенные оценки погрешностей в значениях рассчитанных по составу геохимических параметров дают возможность провести надежную идентификацию скважин, из которых были отобраны исследуемые пробы.

За временной промежуток между первым и вторым пробоотбором (6 месяцев) отдельные параметры состава изменились в среднем на 10% от их исходных значений. Так, геохимический индекс TNR(1) отражающий содержание 1,4,6+1,3,5-триметилнафталина и 2,3,6-триметилнафталина уменьшился на 9%, а пока-

затель MPR, характеризующий соотношение между содержаниями 1-метилфенантрена и 2-метилфенантрена увеличился на 6%. Индекс MPDF1, рассчитываемый по формуле $(3-MP+2-MP)/(3-MP+2-MP+9MP+1-MP)$ увеличился на 4%.

За тот же период времени при эксплуатации одной из скважин соотношения Pr/Ph и Pr/n-C₁₇ уменьшились на более чем 18% и 11% соответственно. А за 20 месяцев функционирования скважины соотношение Pr/Ph уменьшилось на 24%, Pr/n-C₁₇ на 28% от первоначального. Данные соотношения позволяют высказать предположение относительно природы органической материи, но в тоже время зависят от биодegradации и термической зрелости нефти. Так, уменьшение показателя Pr/n-C₁₇ может свидетельствовать о ходе созревания нефти. Принятое соотношение $(Pr/n-C_{17})/(Ph/n-C_{18})$ в меньшей степени зависит от процесса термической зрелости, для рассматриваемых проб нефти данный показатель изменяется в пределах 0,63–0,90.

Отражательная способность витринита, которую при определенных условиях можно использовать как один из методов оценки изменений осадочного органического вещества и индикаторов зрелости органического вещества нефтематеринской породы, вычисляли по формулам $R_m(1)=1,1 \cdot \log_{10} MPR + 0,95$ и $R_m(2)=0,073 MDR + 0,51$. Для изученных образцов параметр $R_m(1)$ изменяется в пределах от 0,76 до 0,81, а $R_m(2)$ в интервале 0,59–0,65.

Наличие в нефти гопанов C₃₁ позволяет определить предположительную степень созревания или зрелости нефти. Она определяется по соотношению $22S/(22S+22R)$, для исследуемых нефтей значения изменяются в диапазоне 0,36–0,43. Исходя из литературных источников, значения соотношения $22S/(22S+22R)$ в процессе созревания нефти варьируют от 0 до 0,6.

Предположительно, наблюдаемые изменения состава можно объяснить межпластовыми перетоками, возможным применением физико-химических методов повышения нефтеотдачи продуктивных пластов, а также метода за-

резки боковых стволов. Также стоит принять во внимание возможное влияние изменений степени проницаемости и фильтрационно-ёмкостных

свойств нефтяных коллекторов на процессы извлечения и внутрислоевого фильтрации нефтяного флюида.

ПРОЦЕССЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ПОРОД В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

З.Р. Насырова, Г.П. Каюкова, А.В. Вахин, А.А. Милованкин
Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник Г.П. Каюкова

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, nzt95@yandex.ru

В настоящее время структура мировой нефтедобычи характеризуется значительным увеличением доли трудноизвлекаемых углеводородных ресурсов, приуроченных к нетрадиционным объектам [1–2]. К числу таких объектов относятся слабопроницаемые и сильнотрещиноватые пласты доманиковых отложений, широко развитые на территории России. Современные исследования показали, что ОВ доманиковых толщ состоит из легкой сланцевой нефти по аналогии с «Tight oil» в США, а также нерастворимого керогена. Кероген в своем естественном состоянии полностью твердый и извлекается из породы в виде нефти или газа только после термического воздействия [1].

Сверхкритическая вода (СКВ) в условиях выше 374 °С и 22,1 МПа обеспечивает благоприятную реакционную среду для преобразования керогена и высокоуглеродистых компонентов сланцевой нефти в легкие углеводороды [2]. В данной работе представлены результаты исследования по изучению процессов преобразования высокоуглеродистых компонентов органического вещества (ОВ) доманиковой породы Ромашкинского месторождения под воздействием суб- и СКВ. Автоклавные эксперименты с образцами пород в среде суб- и СКВ при температурах 320, 374 и 420 °С и давлениях 17–25 МПа, соответственно, были проведены в нейтральной среде азота в течении 1 ч.

Анализ газообразных, жидких и твердых составляющих преобразованной в суб- и СКВ доманиковой породы методами ГХ, ГХМС, ИК-спектроскопии, ЭПР, РСА и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволил сделать следующие выводы. В реакционной среде субкритической воды при 320 °С и 17 МПа происходит деструкция смол и интенсивное извлечение из породы асфальтенов, высокомолекулярных

н-алканов состава $C_{19}-C_{34}$ и ароматических углеводородов ряда $C_{16}-C_{21}$, в результате чего увеличивается выход жидкого экстракта с 3,12 до 3,98%. СКВ при температурах 374 и 420 °С и давлениях 22 МПа влияет на разложение структуры асфальтенов и керогена путем деструкции гетероатомных серосодержащих и кислородсодержащих связей, отрыва алифатических цепей и ароматических фрагментов, приводящих к ароматизации продуктов разложения. По данным пиролитического анализа установлено, что процессы преобразования керогена в СКВ аналогичны природному процессу катагенеза. Протекающие процессы сопровождаются интенсивным газообразованием, генерированием новых насыщенных и ароматических углеводородов, а также образованием нерастворимых углистых веществ типа карбенов-карбоидов. Интенсивное газообразование (3,14% на 100 г породы) при температуре 420 °С приводит к существенному снижению выхода жидкого экстракта с 3,12 до 0,91%. Для условий СКВ при 374 °С значение выхода экстракта составляет 3,03%.

По мере увеличения температурного воздействия на доманиковую породу в СКВ в молекулярном составе экстракта увеличивается содержание легких н-алканов ряда $C_{11}-C_{18}$, алкилтриметилбензолов состава C_{11} и C_{12} , по сравнению с их более высокомолекулярными гомологами $C_{18}-C_{22}$. При этом в СКВ происходит насыщение экстракта не только низкомолекулярными, но и более высокомолекулярными нафталинами с 3 атомами углерода в алкильных заместителях. Это указывает на то, что происходит деструкция ароматических фрагментов высокомолекулярных компонентов ОВ, включая кероген, и их накопление в ароматической фракции продуктов опытов

Воздействие СКВ, по сравнению с субкритическим ее состоянием, приводит к более интенсивным процессам ароматизации и окисления асфальтенов, а также их деметаллизации по связям, содержащим микроэлементы V и Ni в структуре ванадилпорфириновых комплексов. Структурные изменения в ванадилпорфиринах подтверждаются расщеплением на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ^{14}N , в результате вероятного преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины. Выделенные из асфальтенов ме-

таллы V и Ni концентрируются на поверхности породы. Кроме этого в породах заметно возрастает концентрация микроэлементов Fe и Zn, что, вероятно, связано с преобразованием минералов пород. В частности, в фазовом составе доманиковой породы зафиксированы превращения в структуре слюды, вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112.

Список литературы

1. Öpik I. et. al. // *Oil Shale*, 2001. – Vol. – 18(99). – P. 108.
2. Ogunsola O.M. et. al. // *Fuel*, 1995. – Vol. 74. – P. 1485–1490.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЦИФРОВОГО ДВОЙНИКА ПРОЦЕССА

А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Г.Ю. Назарова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, EKVT70@gmail.com, sasha.oreshina.94@mail.ru

В настоящее время, как в российской, так и в мировой нефтепереработке возрастает объем проблемного сырья – тяжелая нефть, которая является высоковязкой и содержит большое количество сернистых соединений [1]. Вследствие этого на первый план выходят процессы, позволяющие эффективно перерабатывать тяжелое нефтяное сырье. Одним из таких процессов является каталитический крекинг. На сегодняшний день самой распространенной разновидностью каталитического крекинга является непрерывный процесс с псевдоожиженным слоем катализатора, проводящийся на установке с лифт-реактором и регенератором. Разработка высокоэффективных катализаторов крекинга, наряду с модернизацией технологического процесса, в том числе путем создания эффективных способов контакта катализатора с сырьем, а также оптимизация технологических режимов работы аппаратов обеспечили значительное увеличение выхода и улучшение качества целевых продуктов [2]. Однако, несмотря на достигнутые успехи в улучшении технологии каталитического крекинга существует ряд нерешенных проблем.

В ходе реакций крекинга образуется множество веществ, в том числе и кокс – твердый остаток, состоящий по большей части из углерода, который накапливается на поверхности катализатора, и происходит так называемое закоксовывание, приводящее к значительному снижению его активности, становится необходима регенерация катализатора. Этим явлениям способствуют определенные группы веществ в составе сырья, в частности наличие полициклической ароматики и смол в условиях крекинга приводят к снижению выхода бензина и увеличению образования тяжелых фракций и кокса [2]. О наличии компонентов, способствующих коксообразованию, можно косвенно судить по значениям таких характеристик как плотность и молекулярная масса, но более полную информацию дает непосредственное изучение группового состава. Кроме того знание группового состава позволяет проводить в прогностические расчеты количества и состава продуктов процесса, с помощью которых становится возможна более глубокая оптимизация технологического процесса.

Цель работы – создание цифрового двойника процесса каталитического крекинга. Основной задачей данной работы стало определение

группового состава сырья каталитического крекинга, а также получение данных о плотности и молекулярной массы исследуемого вакуумного газойля.

Согласно результатам, полученным в ходе жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ), групповой состав сырья каталитического крекинга варьируется в следующих пределах: по содержанию парафиновых углеводородов от 56,80 до 61,57 мас.%, по содержанию ароматических углеводородов от 35,42 до 40,46 мас.%, смолистые компоненты составляют 2,36–3,01 мас.%. Сырье имеет молекулярную массу в пределах от 338 до 358 г/моль, а его плотность при 20°C изменяется от 889,9 до 892,7 кг/м³.

Фракции, выделенные из исходных образцов сырья в результате ЖАХ, были подвергнуты структурно-групповому анализу. По методу

n-d-m для насыщенных углеводородов была определена доля углерода в алкановых и циклоалкановых структурах фракций, которое изменяется в диапазоне от 2,63 до 2,95 ед. и снижается с увеличением молекулярной массы сырья каталитического крекинга. Среднее число циклоалкановых колец во фракции насыщенных углеводородов составляет 1,5 шт. Применение метода Хазельвуда позволило установить следующие зависимости: при увеличении молекулярной массы фракции доля углерода в ароматических структурах ароматических концентратов возрастает от 28,9 до 34,7%, в то же время при снижении содержания парафиновых структур доля углерода повышается от 49,6 до 43,7 % мас.

Результаты, представленные в данной работе, будут использованы в дальнейшем при разработке и совершенствовании модели сопряженной системы «лифт-реактор-регенератор».

Список литературы

1. Шарипов Р.А., Сидоров Г.М., Зиннатуллин Р.Р., Дмитриев Ю.К. Роль процесса каталитического крекинга в производстве высокооктановых автомобильных бензинов // *Современные проблемы науки и образования*, 2015. – Т. 1. – №1. – 134 с.
2. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // *Вестник Казанского технологического университета*, 2012. – Т. 1. – С.141–147.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВЛЕНИЯ Н-ПАРАФИНОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРА ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

А. Орлова

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, orlovaalina41@gmail.com

Одним из основных, перспективных и экономически выгодных способов получения зимних и арктических марок дизельного топлива (ДТ) с улучшенными низкотемпературными свойствами, является вовлечение депрессорных присадок (D). Однако создание универсальных присадочных композиций, эффективных в широком диапазоне изменения состава ДТ практически невозможно [1].

В таблице 1 представлены результаты определения низкотемпературных свойств (температура помутнения (T_n), температура застывания (T_s) и предельная температура фильтруемости (ПТФ)) двух образцов ДТ без и с добавлением депрессора. Различия в эффективности депрес-

сора может быть объяснено разностью углеводородных составов образцов ДТ (таблица 2).

Результаты таблицы 2 наглядно показывают, что чем выше в образце ДТ общее содержание н-парафинов, тем ниже эффективность действия присадки в отношении T_s и ПТФ. Данный эффект находит объяснение в механизме действия депрессорных присадок [2]. Самой высокой восприимчивостью к депрессорным присадкам обладают н-парафины, т.к. депрессоры призваны взаимодействовать с зарождающимися кристаллами данных соединений, останавливая их рост. Вместе с тем, депрессорная присадка не может начать действовать пока не появятся первые кристаллы н-парафинов, в связи с чем, добавле-

ние тяжелых н-парафинов, кристаллы которых появляются в первую очередь, может повысить эффективность действия депрессорной присадки (таблица 3).

В данной работе тяжелые н-парафины (Р) были получены из вакуумного газойля согласно [3], после чего добавлены в концентрации 0,1 % мас. к смесям образцов ДТ с депрессором. Результаты определения низкотемпературных свойств полученных смесей представлены в таблице 3.

Как можно видеть из данных, представленных в таблице 3, добавление 0,1 % мас. тяжелых н-парафинов усиливает эффективность присадки в отношении ПТФ на 6 °С для первого образ-

ца ДТ и на 2 °С для второго образца ДТ, кроме того для второго образца ДТ усиливается действие присадки в отношении T_3 на 8 °С. Также добавление тяжелых н-парафинов повышает Тп образцов ДТ, что наглядно свидетельствует об изменении температуры начала кристаллизации и более раннем появлении кристаллов н-парафинов.

Таким образом, установлено, что добавление тяжелых н-парафинов повышает эффективность действия депрессорной присадки в отношении ПТФ и T_3 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703025.

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных свойств исследуемых образцов ДТ

Образец ДТ	T_n , °С	Δ	ПТФ, °С	Δ	T_3 , °С	Δ
1	-4	↓1	-5	↓20	-16	↓26
1+D	-5		-25		-42	
2	0	↓2	0	↓16	-8	↓21
2+D	-2		-16		-29	

Таблица 2. Результаты определения группового состава исследуемых образцов ДТ

Образец ДТ	Содержание углеводородов, % мас.		
	Ароматические	Нафтены	Парафины
1	25,55	23,98	50,47
2	22,16	17,55	60,29

Таблица 3. Низкотемпературные свойства смесей ДТ/н-парафины/депрессор

Образец ДТ	T_n , °С	Δ	ПТФ, °С	Δ	T_3 , °С	Δ
1+D	-5	↑4	-25	↓6	-42	↑3
1+D+P	-1		-31		-39	
2+D	-2	↑3	-16	↓2	-29	↓8
2+D+P	1		-18		-37	

Список литературы

1. Богданов И.А., Алтынов А.А., Морозова Я.П., Киргина М.В. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2020.* – №9. – С. 27–33.
2. Мухторов Н.Ш., Карпов С.А., Капустин В.М. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2012.* – №10. – С. 46–48.
3. ГОСТ 11851-85 «Нефть. Метод определения парафина». – Москва: Стандартинформ, 2018. – 15 с.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

А.В. Павленко¹, А.В. Морозова²

Научный руководитель – с.н.с., доцент Г.И. Волкова^{1,2}

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, clison.drus@gmail.com

²ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, anastassiya_petukhova@mail.ru

Один из приемов, используемых для подготовки сырья – смешение сырьевых потоков в определенном соотношении. В качестве количественного критерия несовместимости нефти используют отношение концентраций асфальтенов (As) и смол (С). Если величина $As/C > 0,35$, то возможны проблемы при смешении нефтей, в частности – выпадение осадков.

Цель данной работы: исследование вязкостно-температурных свойств высокопарафинистой нефти, обработанной ультразвуком, с последующим введением высокосмолистой нефти.

Объекты исследования: высокопарафинистая нефть (ВПН), групповой состав в % мас.: 98,6 масел (в т.ч. 6,9 парафинов), 1,4 смол, асфальтены отсутствуют. В качестве добавки использовали высокосмолистую нефть (ВСН): 59 масел (в т.ч. парафинов 0,1), 31,1 смол, 9,9 % мас. асфальтенов.

Ультразвуковую обработку образцов проводили с использованием ультразвуковых дезинтеграторов «УЗДН» (интенсивность поля 18 Вт/см²) и UD-20 (интенсивность 6 Вт/см²), работающих на частоте 22 кГц). Время УЗО – 5 и 10 мин. Реологические параметры образцов измеряли на ротационном вискозиметре Brookfield DV-III Ultra. Температуру застывания (T_3) не-

фтей определяли на приборе ИНПН марки SX-800 «Кристалл».

Расчеты показали, что смеси исследуемых нефтей при любых соотношениях совместимы, так как соотношение As/C не превышает 0,31.

При охлаждении углеводородного сырья с высоким содержанием парафинов наблюдаются структурные преобразования, которые можно проследить по зависимостям вязкости системы от температуры.

По вязкостно-температурным кривым (рис. 1) видно, что при повышении интенсивности ультразвукового поля (I) происходит рост вязкости и температуры золь-гель перехода ($T_{з-г}$). Увеличение времени УЗО как при 6 Вт/см², так и 18 Вт/см² приводит к аналогичным изменениям.

Из рисунка 2 видно, что добавка даже 1 % мас. ВСН нивелирует отрицательное действие ультразвука и приводит к снижению температуры застывания (T_3) практически до исходного значения. Введение 5 % мас. ВСН в предварительно обработанный ультразвуком образец ВПН способствует снижению T_3 на 4,3 °С по сравнению с исходной ВПН.

Расчитаны значения энергии разрушения надмолекулярной структуры дисперсных систем (ΔW). УЗО приводит к увеличению значения ΔW . Добавление 5 % мас. ВСН к обработанной

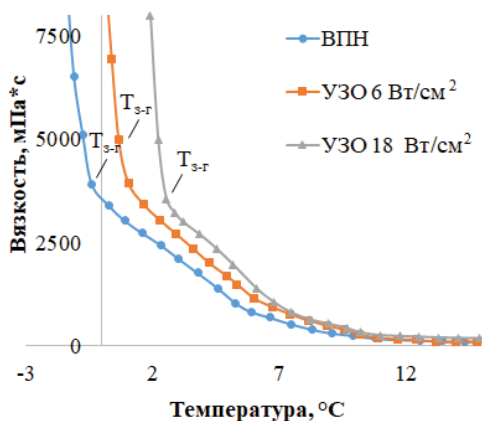


Рис. 1. Влияние интенсивности ультразвукового поля на вязкостно-температурные зависимости ВПН; время УЗО 5 мин

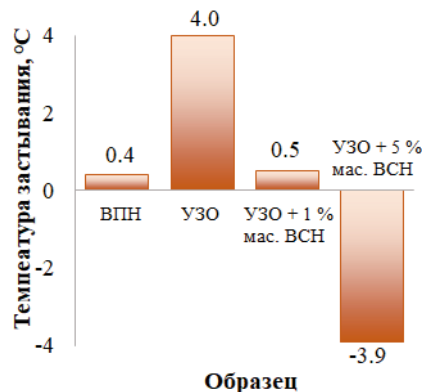


Рис. 2. Влияние УЗО (18 Вт/см², 10 мин) и добавки ВСН на температуру застывания ВПН

ультразвуком ВПН приводит к снижению энергии, по сравнению с значением ΔW для исходной ВПН.

Таким образом, смешение высокосмолистой нефти с предварительно обработанной ультразвуком высокопарафинистой нефтью способ-

ствует улучшению вязкостно-температурных параметров транспортируемой нефти с высоким содержанием парафиновых углеводородов, так как смолы ВСН стабилизируют кристаллы парафинов ВПН.

РАСЧЕТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

А.А. Павлова, В.В. Машнич, М.В. Майлин

Научный руководитель – к.т.н., директор Центра научной карьеры ТПУ Е.В. Францина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aar129@tpu.ru*

Для удовлетворения потребностей страны в низкозастывающем виде топлива используют различные методы улучшения низкотемпературных свойств. Ввод присадок для повышения качества топлив позволяет добиться нужных характеристик без использования больших энергетических и экономических затрат [1].

На основании определенного углеводородного состава, выявленных закономерностей и квантово-химических расчетов была разработана математическая модель, позволяющая опре-

делять изменение температуры застывания, в зависимости от концентрации депрессорной присадки.

Целью данной работы является проверка эффективности математической модели для расчета низкотемпературных характеристик топлива.

В качестве объекта исследования были взяты 4 образца дизельной фракции (ДФ) и 2 образца фракции атмосферного газойля (АГ). Для каждого образца были определены низкотемпе-

Таблица 1. Сравнение температуры застывания дизельных топлив, полученных расчетным и экспериментальным методом

Образец	ДТ №1			ДТ №2			ДТ №3		
	Тз, °С	Тз, °С (расч)	Δ	Тз, °С	Тз, °С (расч)	Δ	Тз, °С	Тз, °С (расч)	Δ
0,00	-16,5	–	–	-17,8	–	–	-24,3	–	–
0,10	-26,1	-26,6	0,5	-30,7	-28,1	2,6	-30,9	-32,9	2,0
0,20	-29,2	-28,9	0,3	-38,7	-37,4	1,3	-39,3	-38,2	1,1
0,30	-30,3	-32,0	1,7	-40,4	-42,8	2,4	-42,5	-44,2	1,7
0,40	-31,3	-32,1	0,8	-43,3	-44,5	1,2	-45,5	-45,9	0,4
0,50	-33,0	-36,3	3,3	-44,2	-45,9	1,7	-46,3	-47,0	0,7
0,60	-36,2	-37,0	0,8	-45,9	-47,0	1,1	-47,3	-47,9	0,6
Образец	ДТ №4			АГ №1			АГ №2		
	Тз, °С	Тз, °С (расч)	Δ	Тз, °С	Тз, °С (расч)	Δ	Тз, °С	Тз, °С (расч)	Δ
0,00	-28,6	–	–	7,2	–	–	11,1	–	–
0,10	-46,2	-44,7	1,5	6,4	8,2	1,8	6,2	2,5	3,7
0,20	-53,0	-54,6	1,6	3,7	4,2	0,5	-12,1	-12,4	0,3
0,30	-53,2	-56,4	3,2	-28,0	-31,2	3,2	-32,9	-32,2	0,7
0,40	-53,5	-57,2	3,7	-33,9	-32,0	1,9	-35,2	-33,0	2,2
0,50	-55,0	-57,8	2,8	-33,6	-32,7	0,9	-35,8	-33,7	2,1
0,60	–	–	0,0	–	–	–	-33,7	-34,3	0,6

ратурные свойства экспериментальным и расчетным методом.

При проведении испытаний использовался прибор – измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН SX-800.

Так как дизельное топливо является сложной дисперсной многокомпонентной системой и с учетом того, что на низкотемпературные свойства дизельного топлива наибольшее влияние оказывает массовое содержание парафинов нормального строения, была принята математическая зависимость влияния концентрации депрессора на низкотемпературные свойства дизельного топлива, на основании которой был произведен расчет температуры застывания для каждого исследуемого образца.

При расчете на модели были получены значения температур застывания (T_z) для образцов дизельных фракций, в зависимости от концен-

трации присадки. В таблице 1 приведены значения температур, полученных при расчете на модели, а также полученные экспериментальным методом.

При анализе таблицы 1 делаем вывод, что погрешность при расчете температуры застывания топлива в среднем составляет не более 2°C для образцов дизельных фракций и не более $1,7^\circ\text{C}$ для образцов газойлевых фракций, что подтверждает возможность ее использования для прогнозирования низкотемпературных характеристик дизельного топлива различного углеводородного состава при добавлении присадки в различных концентрациях. А также для подбора оптимальных концентраций присадки с целью получения дизельного топлива, соответствующего стандартам ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [2].

Список литературы

1. Воробьев Ю.В., Дунаев А.В. *Способ улучшения низкотемпературных свойств нефтепродуктов, в том числе дизельного топлива и рабочих жидкостей гидросистем, 2017.*
2. *ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия».*

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК И ДОБАВОК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Н.Д. Радченко, Д.М. Нелюбова

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

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

Глобальные проблемы, связанные с загрязнением воздуха, изменением климата и невозобновляемостью топливных ресурсов, требуют от автомобильной промышленности значительного повышения эффективности работы двигателей внутреннего сгорания.

Поскольку обычные виды топлива, будь то дизельное или бензиновое, представляют собой сложные смеси различных соединений, полное описание и моделирование химии их горения в настоящее время недоступно. Именно поэтому суррогаты, содержащие ограниченный набор соединений, используются для имитации поведения реальных топлив в процессах эксплуатации, хранения и транспортировки.

Октановые числа рассчитываются с помощью сопоставления детонационной стойкости испытуемого топлива со стойкостью смесей н-гептана и изооктана, где концентрация выражена в объемных долях жидкости. Тем не менее, давно известно, что правила смешения, которые основаны на аддитивности по объемным долям жидкости, имеют ограниченную репрезентативность [1].

Цель работы – исследование детонационной стойкости суррогатных и реальных топлив, в т.ч. с октаноповышающими добавками.

Для достижения цели выполнены исследования свойств реальных и суррогатных топлив различного состава. Исследовано влияние антидетонационных добавок (АД) на октановое

число суррогатных топлив, разработано правило смешения, позволяющие выполнить точный прогноз детонационной стойкости. Выполнена проверка полученных закономерностей для образцов реального топлива на примере прямогонных бензиновых фракций и бензиновых фрак-

ций вторичных процессов. Предложен подход к расчету октановых чисел моторных топлив с добавками, что дает возможность вести поиск новых компонентов, получать оптимальные рецептуры на ограниченном наборе экспериментальных данных.

Список литературы

1. Knopa V., Loosb M., Pera C., Jeuland N. A linear-by-mole blending rule for octane numbers of *n*-heptane/iso-octane/toluene mixtures. *Fuel*, 2014. – 115: 666–673.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е.Р. Самойлов¹, А.Д. Афанасьева¹, Т.А. Калиев^{1,2}

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
Казахстан, г. Павлодар, vafand@mail.ru

Каталитический крекинг – важнейший процесс нефтепереработки, в ходе которого получают различные продукты, например, топливные фракции. Но для того, чтобы получаемая продукция соответствовала стандартам качества, необходима очистка сырья каталитического крекинга. Эту задачу решает процесс гидроочистки, в ходе которого уменьшается содержание в сырье гетеросоединений, а также металлорганических соединений.

Одной из важных задач химико-технологического производства является оптимальная эксплуатация процессов и катализаторов. И решением являются математические модели, для создания которых, в первую очередь, проводятся исследования, направленные на установление кинетических и термодинамических закономерностей протекающих химических реакций.

Целью данной работы является установление термодинамических закономерностей процесса гидроочистки вакуумного газойля на основе расчета основных параметров реакций с участием углеводородов ряда C_{28} и C_{40} , содержащих гетероатомы.

Для достижения поставленной цели необходимо проанализировать химизм процесса гидропереработки и установить физико-химические закономерности химических реакций гидроочистки.

В результате анализа литературных данных выяснилось, что основную массу серо- и азотсодержащих соединений вакуумного газойля представляют бензотиофен, дибензотиофен, пиридин, хинолин и акридин. Именно для этих соединений был проведен расчет термодинамических параметров, с помощью которых можно судить о возможности протекания химических реакций в условиях проведения промышленного процесса гидроочистки.

Расчет термодинамических параметров проводился в программе Gaussian, которая реализует метод DFT – Density Functional Theory [2]. Результаты расчета приведены ниже.

Энергии Гиббса реакции гидрирования пиридина до соответствующего алкана состава C_{28} составляет $-131,77$ кДж/моль, а для C_{40} – $-132,75$ кДж/моль. Гидрирование хинолина происходит с получением этилбензола с энергией Гиббса у C_{28} составляет $-73,07$ кДж/моль, у C_{40} – $-76,52$ кДж/моль. Восстановление акридина водородом до дифенила состава C_{28} с энергией Гиббса $-53,32$ кДж/моль, а состава C_{40} с энергией Гиббса $-63,65$ кДж/моль.

Энергии Гиббса реакции гидрирования бензотиофенов до соответствующих R-бензолов для состава C_{28} составляет $-109,34$ кДж/моль и для C_{40} – $-112,56$ кДж/моль. Гидрирование дибензотиофенов происходит до соответству-

ющих дифенилов с энергией Гиббса для состава C_{28} – 46,25 кДж/моль, а для состава C_{40} – 43,15 кДж/моль.

По полученным данным изменения энергии Гиббса можно сделать вывод о снижении реакционной способности углеводородов с более сложной структурой. Полученная тенденция полностью коррелируется с литературным дан-

ными в отношении процесса гидроочистки вакуумного газойля [1, 3].

Таким образом, в рамках данной работы были определены группы гетеросоединений в высококипящих фракциях вакуумного газойля, которые были заложены в схему превращений процесса гидроочистки. Также была проведена оценка их реакционной способности с использованием квантово-химических методов.

Список литературы

1. Анчита Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт. Под редакцией О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.
2. Афанасьева Д.А. Термодинамический анализ реакций серосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля / Д.А. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Т.А. Калиев // Сборник материалов конференции Химия и химическая технология в XXI веке, 2020. – С. 343–344.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1. – СПб.: Изд во НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВО ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Р.С. Сейтжан, А. Түсіпхан, Н.Ж. Балпанова
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов

Казахстанский университет имени Е.А. Букетова
100028, Республика Казахстан, г. Караганда, raikhan.seitzhan@mail.ru

В настоящее время наблюдается тенденция по уменьшению запасов легкой нефти и все более востребованным становится месторождение тяжелых нефтей, первичной каменноугольной и каменноугольной смолы [1, 2]. Проблема заключается в том, что переработка тяжелых нефтей и каменноугольных смол связано с тем, что они характеризуются высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, общими фенолами и высокими значениями вязкости, плотности и температуры застывания. Следует отметить, что возрос интерес к возможности использования кавитации, ультразвука для интенсификации процессов переработки, транспортировки тяжелых нефтей и каменноугольной смолы. Из литературных источников известно, что ультразвуковое поле реакции (сонохимические реакции) могут осуществляться только в водных растворах. Последние работы показали, что для неводных систем характерно увеличение скорости и повышение селективности сонохимических реакции [3].

Цель данной работы – исследование влияния ультразвуковой кавитационной обработки средней фракции 200–350 °С первичной каменноугольной смолы на изменение индивидуального химического состава.

В качестве объекта исследования была взята фракция 200–350 °С полученная с помощью фракционирования первичной каменноугольной смолы АО «Шубарколь комир».

Эксперименты по ультразвуковой кавитационной обработке фракции из первичной каменноугольной смолы (ПКС) проводили в ультразвуковом диспергаторе МЭФ-92, который позволяет проводить высокоинтенсивную обработку небольших объемов жидкостей в лабораторных условиях.

Ультразвуковую обработку фракции 200–350 °С проводили в течении 10 мин в присутствии каталитических добавок (микросфера, магнитная микросфера, немагнитная микросфера, CoO/микросфера, NiO/микросфера, хризотил с 5% NiO).

На рисунке 1 представлена диаграмма группового состава фракции с температурой кипения

ния 200–350 °С. Количество алканов в исходной фракции составляет 20,4%, после ультразвуковой обработки во фракции 200–350 °С количество алканов увеличилось до 35,6%, выход *i*-алканов в исходной фракции составил 2,5%, а после обработки 0,3%, и в основном был представлен 2-метил-тридеканом. Непредельные углеводороды представлены 1-тетрадецемом, гексадецемом и октадецемом, их выход в исходной фракции составляет 9,8%, а после обработки выход не изменился, также составляет 9,8%. Выход ароматических углеводородов в исходной фракции составил 3,7%, после обработки 3%, а выход полиароматических углеводородов в исходной фракции составил 22,2%. Индивидуальный состав полиароматических углеводородов представлен нафталином, изомерами нафталина, антрацена, фенантрена, индена и флуорена. После обработки средней фракции выход поли-

ароматических углеводородов составил 18,1%. Выход общих фенолов в исходной фракции составил 14,3%, выход однокольчатого фенола составил 1,4%, а выход после обработки составил 21,4%, выход однокольчатого фенола составил 1,7%. До обработки выход гетероатомных соединений, в основном представлены пиридином и производными флуорена и бензофурана, выход составил 8,2%, а после обработки выход составляет 3,2%.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка средней фракции ПКС в присутствии различных гетерогенных катализаторов весьма эффективна влияет на индивидуальный химический и групповой состав. Положительный эффект показали катализаторы содержащие кобальт и никель, а также магнитная микросфера.

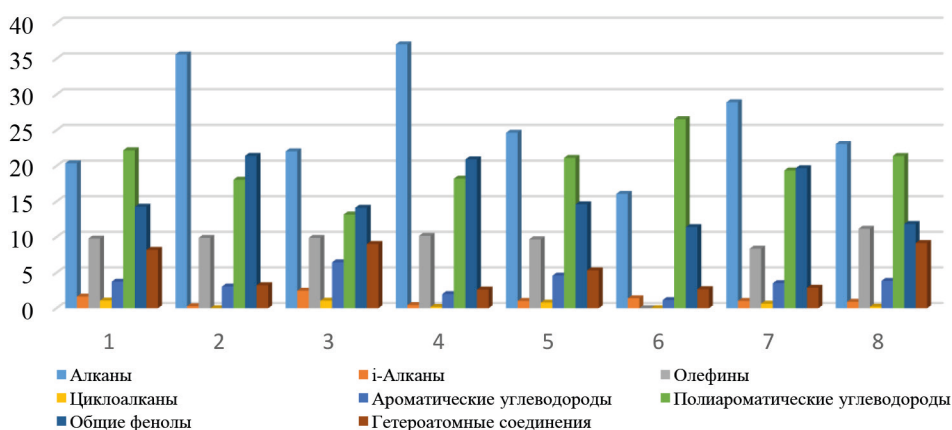


Рис. 1. Групповой состав фракции ПКС с температурой кипения 200–350 °С

1 – исходная фракция, 2 – фракция после кавитационной обработки, 3 – фракция ПКС в присутствии микросферы, 4 – фракция ПКС в присутствии магнитной микросферы, 5 – фракция ПКС в присутствии немагнитной микросферы, 6 – фракция ПКС в присутствии СоО/микросфера, 7 – фракция ПКС в присутствии NiO/микросфера, 8 – фракция ПКС в присутствии хризотила с 5% NiO

Список литературы

1. Волкова Г.И., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В. // *Нефтехимия*, 2016. – Т. 56. – №5.
2. Роцин П.В., Петухов А.В., Васкес Карденас Л.К., Назаров А.Д., Хромых Л.Н. // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 2013. – Т. 8. – №1.
3. Маргулис М.А. *Звукохимические реакции и сонолюминесценция*. – М.: Химия, 1986. – 288 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ С УЧЕТОМ МАССОПЕРЕНОСА

Д.Ю. Сладков, И.М. Долганов, А.А. Солопова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, sdu76@tpu.ru*

Актуальность алкилбензолсульфонокислот (АБСК) как ценного нефтехимического сырья обусловлена в первую очередь спросом на рынке моющих средств и бытовой химии, который имеет устойчивую тенденцию роста. Из АБСК получают алкилбензолсульфонаты, которые яв-

ляются основой для большой доли производящихся синтетических моющих средств (СМС). Их востребованность объясняется склонностью к биодegradации и неспособностью к биоаккумуляции, иными словами алкилбензолсульфонаты безопасны для окружающей среды. В насто-

$$\left\{ \begin{aligned}
 u_{\text{газ}} \frac{\partial C_{SO_3}^{\text{жид}}}{\partial l} &= -k_0 a_0 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 - 2k_3 a_3 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3}^2 - 2k_6 a_6 C_{\text{непредЛАБ}} C_{SO_3} + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{жид}}} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{ЛАБ}}}{\partial l} &= -k_0 a_0 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3} - k_1 a_1 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{АБСК}} - k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 - k_3 a_3 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3}^2 - k_4 a_4 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{ПСК}} + \\
 &\quad + k_7 a_7 C_{\text{неСульф}} C_{H_2O} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{АБСК}}}{\partial l} &= k_0 a_0 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3} - k_1 a_1 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{АБСК}} - 2k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 - k_5 a_5 C_{\text{ангАБСК}} C_{H_2O} + k_7 a_7 C_{\text{неСульф}} C_{H_2O} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{ПСК}}}{\partial l} &= k_3 a_3 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3}^2 - k_4 a_4 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{ПСК}} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{ангАБСК}}}{\partial l} &= k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 - k_5 a_5 C_{\text{ангАБСК}} C_{H_2O} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{неСульф}}}{\partial l} &= k_1 a_1 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{АБСК}} + k_6 a_6 C_{\text{непредЛАБ}} C_{SO_3} - k_7 a_7 C_{\text{неСульф}} C_{H_2O} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial l} &= k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 - k_5 a_5 C_{\text{ангАБСК}} C_{H_2O} - k_7 a_7 C_{\text{неСульф}} C_{H_2O} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial l} &= k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{непредЛАБ}}}{\partial l} &= -k_6 a_6 C_{\text{непредЛАБ}} C_{SO_3} \\
 u_{\text{жид}} \frac{\partial T}{\partial l} &= \frac{1}{C_p} (Q_0 k_0 a_0 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3} + Q_1 k_1 a_1 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{АБСК}} + Q_2 k_2 a_2 C_{\text{АБСК}} C_{SO_3}^2 + Q_3 k_3 a_3 C_{\text{ЛАБ}} C_{SO_3}^2 + \\
 &\quad + Q_4 k_4 a_4 C_{\text{ЛАБ}} C_{\text{ПСК}} + Q_5 k_5 a_5 C_{\text{ангАБСК}} C_{H_2O} + Q_6 k_6 a_6 C_{\text{непредЛАБ}} C_{SO_3} + Q_7 k_7 a_7 C_{\text{неСульф}} C_{H_2O})
 \end{aligned} \right.$$



Рис. 1. Результаты расчетов

ящее время наиболее совершенным процессом получения АБСК является сульфирование линейных алкилбензолов (ЛАБ) в многотрубчатом пленочном реакторе.

Целью настоящей работы является разработка математической модели процесса сульфирования линейных алкилбензолов с учетом массопереноса вещества из газовой фазы в жидкую.

Допуская, что исследуемый процесс соответствует режиму идеального вытеснения и отсутствует массоперенос веществ из жидкой фазы в газовую, была разработана математическая модель, которая позволяет количественно оценить влияние исходных параметров в системе на скорость превращения ЛАБ и перенос SO_3 в жидкую фазу. Данная математическая модель описывается следующими образом:

Коэффициент массопереноса SO_3 из газовой фазы в жидкую рассчитывается по уравнению [1]:

$$\beta = 0,127 \cdot \text{Re}_{\text{пл}}^{0,58} \cdot \omega_{\Gamma} \cdot \left(\frac{D}{H}\right)^{0,66}$$

где β – коэффициент массоотдачи, м/с; D – диаметр трубки реактора, м; H – высота трубки реактора, м.

Активность реакционной среды находится как $a_j = e^{-\alpha C_{v.c.}}$, при $l=0$, $C_{v.c.}=0$, $\alpha=1$, $a_j=1$ [2].

На основании разработанной математической модели было исследовано влияние концентрации SO_3 в газовой смеси на степень превращения ЛАБ. Результаты расчетов представлены на рисунке 1.

Таким образом, при увеличении концентрации SO_3 в газовой смеси увеличивается массоперенос вещества в жидкую фазу и как следствие степень превращения ЛАБ увеличивается.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-38-90103

Список литературы

1. Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. – Л.: «Машиностроение», 1976. – 216 с.
2. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. // *Journal of Surfactants and Detergents*, 2018. – V. 21. – №1. – P. 175–184.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ НА МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА КТ-1/1 С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В.К. Солдатов, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – д.х.н., ОХИ ИШПР ТПУ Ивашкина Е.Н.

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

Каталитический крекинг является наиболее распространенным промышленным процессом современной нефтеперерабатывающей промышленности. В процессе реакций крекинга образуются высокооктановая бензиновая фракция (свыше 50 % мас.), дизельная фракция, а также газы, богатые пропиленом, изобутаном и бутенами.

Качество и выход продуктовых потоков с установки каталитического крекинга определяется групповым составом сырья, свойствами катализатора, технологическими параметрами работы установки и др. Метод математического моделирования является одним из способов увеличения эффективности процессов переработки углеводородного сырья, а также позволяет проводить исследования без проведения опытных

испытаний на установках, функционирующих на производстве.

Цель работы заключается в оценке влияния состава сырья процесса каталитического крекинга на материальный баланс установки каталитического крекинга с использованием математической модели процесса.

В работе представлены результаты расчетов влияния состава сырьевых потоков на выходы продуктов каталитического крекинга с применением математической модели процесса каталитического крекинга, разработанной на основании формализованной схемы превращений углеводородов [1].

Расчеты по модели выполнены для восьми типов сырья (таблица 1) при постоянных параметрах технологического режима.

Применение математической модели показало, что изменение состава сырья в значительной степени влияет на показатели процесса каталитического крекинга. Так, по данным таблицы 3 видно, что значительное влияние на выходы основных продуктов каталитического крекинга оказывает содержание смол в исходном сырье. Смолы приводят к накоплению на поверхности катализатора кокса, который препятствует протеканию целевых реакций процесса каталитиче-

ского крекинга. Поэтому для сырьевых потоков 3 и 4, где наблюдается самое высокое содержание смол (4,44 % мас. и 4,75 % мас. соответственно), выход целевых продуктов ниже, а выход кокса выше, чем в остальных исследуемых потоках.

Таким образом, необходимо корректировать технологический режим работы установки крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья. С этой целью эффективно применение надежных математических моделей.

Таблица 1. Групповой состав сырья процесса каталитического крекинга (экспериментальные данные)

Сырьевые потоки	Содержание % мас.		
	Ароматические УВ	Насыщенные УВ	Смолы
1	40,46	56,80	2,73
2	39,70	57,70	2,60
3	36,61	58,95	4,44
4	35,46	59,79	4,75
5	35,40	61,60	3,00
6	33,47	63,89	2,64
7	30,24	66,83	2,93
8	23,31	73,13	3,56

Таблица 2. Выходы продуктов установки каталитического крекинга (расчет по модели)

Продуктовые потоки	Содержание % мас.						
	Сухой газ	ППФ	ББФ	Бензиновая фракция	Фракция 195–420 °С	Фракция >420 °С	Кокс выжигаемый
1	3,74	6,93	13,10	54,17	12,18	4,26	5,62
2	3,74	6,97	13,16	54,31	12,14	4,21	5,47
3	3,68	6,92	13,03	53,29	11,63	4,01	7,45
4	3,67	6,93	13,04	53,15	11,49	3,93	7,78
5	3,74	7,10	13,34	54,33	11,73	3,93	5,84
6	3,76	7,21	13,51	54,70	11,61	3,81	5,41
7	3,75	7,32	13,65	54,71	11,29	3,59	5,69
8	3,74	7,56	13,96	54,68	10,57	3,12	6,37

Список литературы

1. Г.Ю. Назарова, Е.Н. Ивашкина, А.А. Орешина [и др.] / Разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга для прогнозирования индивидуального состава газов / Омский государственный технический университет (ОмГТУ), Нефтехимический институт (НХИ). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. – [С. 43–44].

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ДОБАВЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА К ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

Д.В. Соснина, А.А. Алтынов, Н.Е. Белозерцева
 Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М.В. Киргина
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dariasosna@mail.ru

В настоящее время возникает необходимость поиска альтернативных источников топлива, которая обусловлена ужесточением экологических требований, предъявляемых к товарным нефтепродуктам, в частности к низкозастывающим дизельным топливам [1, 2].

Переработка прямогонного дизельного топлива (ДТ) с вовлечением растительного масла, как экологически чистого компонента, на цеолитном катализаторе может стать эффективным решением для получения более экологически чистых, низкозастывающих ДТ.

Цель работы – исследование целесообразности добавления растительного масла в качестве смесового компонента для ДТ при переработке на цеолитном катализаторе.

Процесс совместной переработки ДТ и 10 % об. подсолнечного масла (ПМ) осуществлялся на лабораторной каталитической установке «САТАСОН» при следующих технологических параметрах: температура процесса 375 °С, давление 0,35 МПа, расход сырья 0,5 мл/мин.

Для исследования целесообразности добавления ПМ к ДТ были определены низкотемпературные характеристики (температура помутнения, предельная температура фильтруемости (ПТФ), температура застывания), а также групповой состав продуктов переработки чистого ДТ, а также смеси ДТ и 10 % об. ПМ.

Следует отметить, что предварительно, для стабилизации полученных продуктов переработки, из них была удалена легкая фракция (температура кипения до 150 °С). Все характеристики были определены для стабилизированных продуктов.

Результаты определения низкотемпературных характеристик показали, что оба продукта переработки не мутнеют и не застывают при температурах ниже –70 °С. ПТФ продукта переработки ДТ практически не меняется при добавлении ПМ в качестве смесового компонента

к сырью переработки. ПТФ для продукта переработки чистого ДТ составила –47 °С, а для продукта переработки смеси – –46 °С. По результатам определения ПТФ оба продукта соответствуют требованиям для арктической марки ДТ [3].

На Рисунке 1 представлены результаты определения группового состава полученных продуктов переработки на цеолитном катализаторе.

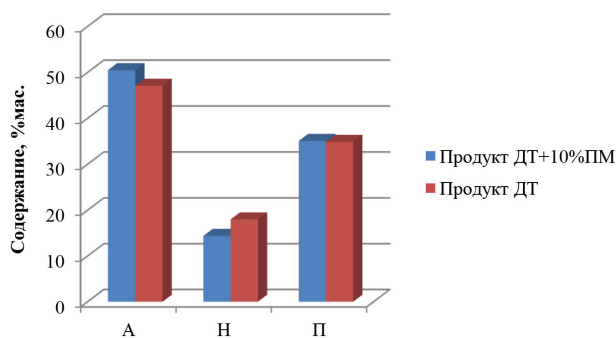


Рис. 1. Групповой состав продуктов

А – ароматические углеводороды, Н – нафтеновые углеводороды, П – парафиновые углеводороды

Из полученных результатов видно, что при совместной переработке ДТ и ПМ в полученном продукте возрастает содержание ароматических углеводородов, снижается содержание нафтеновых углеводородов и практически не изменяется содержание парафиновых углеводородов.

Таким образом, можно сделать вывод, что совместная переработка на цеолитном катализаторе прямогонной дизельной фракции и растительного масла является целесообразной, поскольку получаемый продукт соответствует требованиям по ПТФ, предъявляемым к арктической марке ДТ, а вовлечение масла позволит увеличить объемы производства топлива с улучшенными экологическими характеристиками.

Список литературы

1. Бурюкин Ф.А., Косицына С.С., Савич С.А., Смирнова Е.В., Хандархаев С.В. // *Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии*, 2004. – Т. 325. – №3. – С. 14–22.
2. Китова М.В. *Каталитическая депарафинизация нефтяного сырья на новых катализаторах с получением экологически чистых дизельных топлив*. – Москва, 2001. – 150 с.
3. ГОСТ 305-2013 *Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200107826>.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова

Научный руководитель – инженер ОХИ НИ ТПУ К.Б. Кривцова

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

Образование асфальтеновых отложений на стенках технологического оборудования приводит к существенным затратам на разработку инновационных решений для их удаления и предотвращения. Использование растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) не позволяет добиться должного эффекта, так как данный метод предназначен в большей степени для парафиновых отложений. Ввиду высокой стоимости ПАВ имеется проблема экономичного использования данных веществ [1].

Альтернативой может стать применение в качестве ингибирующих агентов природных нефтяных смол, которые оказывают положительное влияние на устойчивость тяжёлых нефтей.

Цель работы – исследовать механизмы ингибирования процессов образования и осаждения асфальтеновых агрегатов тяжёлого нефтяного сырья при нарушении коллоидной устойчивости нефтяной дисперсной системы.

В качестве объектов исследования выбраны образцы тяжёлой нефти Поселковского и Усинского месторождений.

В ходе проведения экспериментального исследования был разработан ряд смесей. Смесью 1 состоит из исходной нефти и добавленного количества бензоловых смол с увеличением концентрации компонента при увеличении индекса после точки. Смесью 2 состоит из исходной нефти с добавлением спирт-бензоловых смол, увеличивая массовую долю компонента с увеличением индекса после точки аналогично смеси 1. Смесью 3 является смесью двух фракций смолистых веществ, смешанных с исходным образ-

цом нефти. Затем был проведён анализ компонентного состава образцов, результаты которого представлены на рисунке 1.

Компонентный состав свидетельствует о значительном снижении содержания количества осадившихся асфальтенов, что говорит об эффективном процессе ингибирования коагуляции частиц. Так же стоит отметить происходящее межклассовое перераспределение компонентов в системе. Происходит заметное снижение содержания бензоловых смол при снижении выделенных асфальтенов, при этом увеличивается количество спирт-бензоловых смол. Данный процесс происходит в образцах нефти Поселковского месторождения и свидетельствует о том, что ключевую роль в процессе ингибирования играют бензоловые смолы, растворяя асфальтеновые частицы.

Говоря об образце нефти Усинского месторождения при снижении количества выделенных асфальтенов значение массового содержания двух фракций смол варьируется незначительно. Данный факт свидетельствует о взаимном влиянии бензоловых и спирт-бензоловых смол на процесс ингибирования асфальтеновых агрегатов.

Стоит отметить увеличение выхода масел в большинстве образцов, что окажет благоприятное влияние на выход лёгких дистиллятов при переработке нефти. Это также свидетельствует в пользу теории межклассового перераспределения веществ в системе.

Таким образом, при использовании ингибирующих смесей наблюдается повышение кол-

лоидной устойчивости нефтяной дисперсной системы. При этом практически все приготовленные образцы сохраняют свою устойчивость при введении избытка лёгкого растворителя в

течение 12 ч. Это говорит о высоком потенциале внедрения данной технологии на действующие предприятия для предотвращения образования асфальтеновых отложений.

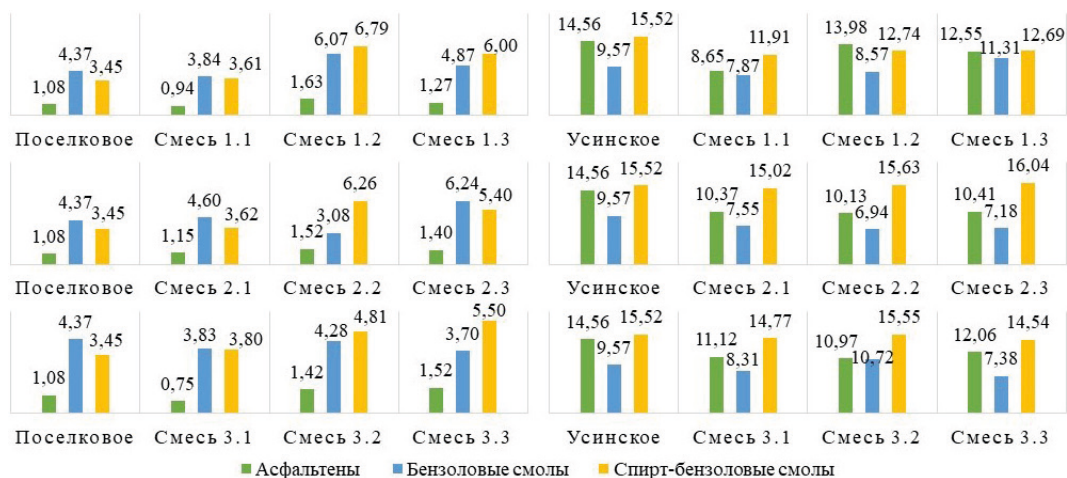


Рис. 1. Компонентный состав исследуемых образцов

Список литературы

1. Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017. – V. 158. – P. 351–360.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ВВОДА ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

К.М. Титаев, И.А. Богданов

Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР И.А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kmt5@tpu.ru

На сегодняшний день оптимальным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива (ДТ) является введение депрессорных присадок. В большинстве работ, посвящённых изучению эффекта действия депрессорной присадки на низкотемпературные свойства ДТ, основное внимание акцентируется на влиянии углеводородного состава топлива. Однако практически не изучено влияние температуры ввода на эффективность действия депрессорной присадки.

Цель данной работы – исследовать влияние температуры ввода на эффективность действия депрессорной присадки, а также определить оптимальную температуру ввода.

Для определения оптимальной температуры ввода и депрессорной присадки, были пригото-

влены смеси прямогонного ДТ с коммерческой депрессорной присадкой при температурах ввода 15, 25, 35, 45 и 55 °С. Концентрация присадки в смесях взята в соответствии с указанной производителем (0,26 мл на 100 мл ДТ).

Для приготовления смесей 100 мл образца прямогонного ДТ наливали в плоскодонную колбу объёмом 250 мл, закрывали пробкой с термометром, погружив его в образец так, чтобы он не касался стенок сосуда. Колбу с образцом ДТ помещали в жидкостный термостат и термостатировали в течение 30 минут, нагревая до требуемой температуры. Достигнув заданной температуры, вводили низкотемпературную присадку и перемешивали полученную смесь, после чего остужали образец до комнатной температуры и оставляли на сутки в плотно закрытом флаконе.

Температуру помутнения ($T_{п}$), температуру застывания ($T_{з}$) и предельную температуру фильтруемости (ПТФ) определяли согласно [1–3].

Изменения низкотемпературных свойств полученных смесей в зависимости от температуры ввода депрессорной присадки представлены на рисунке 1.

Как можно видеть на рисунке 1, изменение температуры ввода депрессорной присадки оказывает незначительное влияние на температуру помутнения и температуру застывания (максимальное изменение температур не превышает 3 °С).

Предельная температура фильтруемости с ростом температуры ввода депрессорной при-

садки с 25 до 35 °С снижается на 5 °С, однако, увеличение температуры ввода более 35 °С нецелесообразно, поскольку дальнейшего снижения ПТФ не наблюдается.

Таким образом установлено, что оптимальной температурой ввода депрессорной присадки в образец ДТ является температура 35 °С. Важно отметить, что снижение температуры ввода (ниже 35 °С) уменьшает эффективность действия присадки в отношении ПТФ, а увеличение температуры ввода (выше 35 °С) не повышает эффективность действия присадки, однако увеличивает затраты на тепловую энергию в случае промышленного применения.

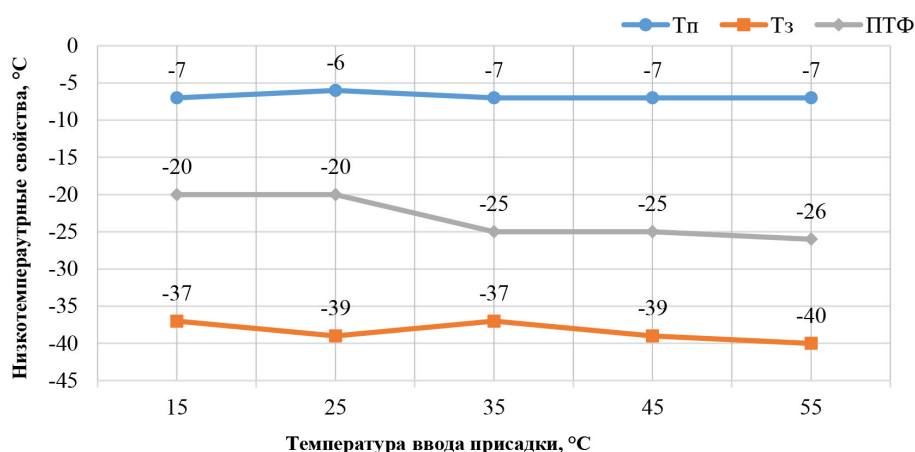


Рис. 1. Результаты определения низкотемпературных свойств ДТ в зависимости от температуры ввода депрессорной присадки

Список литературы

- ГОСТ 5066-2018 «Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания». – Москва: Стандартинформ, 2019. – 14 с.
- ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре». – Москва: Стандартинформ, 1992. – 16 с.
- ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». – Москва: Стандартинформ, 2006. – 9 с.

БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО КАК ДОБАВКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ФИЛЬТРУЕМОСТИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

О.М. Торчакова, Н.Е. Белозерцева
 Научный руководитель – аспирант ОХИ ИШПР Н.Е. Белозерцева

Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, torchakova05@gmail.com

Использование традиционного нефтяного топлива приводит к увеличению выбросов парниковых газов, негативно влияющих на климат. Большую популярность начинают приобретать альтернативные источники энергии из возобновляемого сырья. Альтернативой нефтяному дизельному топливу (ДТ) является биодизельное топливо (БиоДТ). БиоДТ представляет собой сложные эфиры жирных кислот, получаемые в результате реакции переэтерификации жиров (животных или растительных) со спиртом (метанолом или этанолом). Основное преимущество БиоДТ, по сравнению с нефтяным ДТ, заключается в его экологичности, возобновляемости сырья для синтеза, биоразлагаемости.

Важными свойствами моторных топлив являются низкотемпературные характеристики, определяющие поведение топлива при понижении температуры. Для ДТ наиболее жестко регламентируемым низкотемпературным свойством является предельная температуры фильтруемости (ПТФ) [1]. ПТФ – это максимально низкая температура, при которой топливо еще способно проходить через стандартизованную фильтрующую установку в течение определенного времени. Эта характеристика определя-

ет возможность транспортировки, перекачки и применения топлива в реальных условиях.

В данной работе проводилось исследование влияния добавления БиоДТ к ДТ в различной концентрации на ПТФ топлива.

БиоДТ синтезировалось из пяти растительных масел – подсолнечного, рыжикового, льняного, рапсового и горчичного. В качестве переэтерифицирующего агента выступил этиловый спирт, в качестве катализатора – гидроксид натрия. Оптимальное молярное соотношение для взаимодействия растительного масла и спирта принято равным 1:6. Концентрация катализатора составила 1,75% от массы растительного масла, синтез проводился при температуре 45 °С в течение одного часа. Непрореагировавшие компоненты и целевой продукт разделялись в делительной воронке, остаточный спирт отгонялся под вакуумом на роторном испарителе [2].

В таблице представлены низкотемпературные характеристики ДТ и БиоДТ, синтезированных из различных масел: ПБиоДТ – БиоДТ из подсолнечного масла, РБиоДТ – из рыжикового, ЛБиоДТ – из льняного, РапсБиоДТ – из рапсового, ГБиоДТ – из горчичного.

Таблица 1. Низкотемпературные характеристики ДТ и БиоДТ

Характеристика	ДТ	БиоДТ				
		П	Р	Л	Рапс	Г
ПТФ, °С	-5	-6	-10	-11	-14	-14

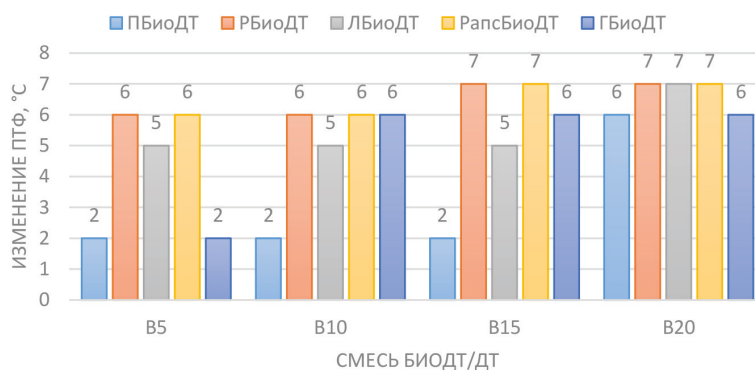


Рис. 1. Изменение ПТФ (ΔПТФ) смесей БиоДТ/ДТ

Из результатов, представленных в таблице видно, что БиоДТ характеризуются более отрицательной ПТФ, чем ДТ. На рисунке показано изменение ПТФ при добавлении БиоДТ к ДТ в различной концентрации (В5, В10, В15 и В20 – смеси БиоДТ/ДТ с содержанием БиоДТ 5, 10, 15 и 20 % об. соответственно).

Из представленных данных видно, что добавление БиоДТ в качестве смесового компонента положительно сказывается на ПТФ сме-

сей, при этом увеличение концентрации БиоДТ в смеси усиливает положительный эффект. Эффект объясняется тем, что при понижении температуры БиоДТ приобретает желеобразную структуру, которая не забивает стандартизированный фильтрующий элемент.

Можно отметить, что наилучшей добавкой к ДТ являются РБиоДТ и РапсБиоДТ, добавление которых оказывает наилучшее влияние на ПТФ смесей (6–7 °С).

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.
2. Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Бальжанова А.Т., Торчакова О.М., Соснина Д.В., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Химия в интересах устойчивого развития, 2020. – Т. 28. – №2. – С. 131–140.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ОКСИДА НИКЕЛЯ

Х.Х. Уразов, Н.Н. Свириденко

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Н.Н. Свириденко

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, urazovhh@gmail.com

Согласно данным ОПЕК ежегодно растущий спрос на жидкие топлива способен привести к истощению традиционных источников нефти. В связи с этим становится актуальным поиск альтернативных источников топлива, в качестве которого может быть использована тяжелая и сверхтяжелые нефти, которые составляют около 70% от общего запаса мировых запасов нефти [1, 2].

Тяжелые и сверхтяжелые нефти отличаются высоким содержанием сернистых соединений, смол и асфальтенов, что затрудняет переработку нефти. Каталитическая переработка легкой нефти отличается высоким выходом целевых продуктов и снижением вязкости, однако наличие большого количества гетероатомных соединений и ряд переходных металлов (Ni, Co, Mo, Fe, V др.) в тяжелой и сверхтяжелой нефтях способны привести к дезактивации катализатора, за счет протекания побочных реакций и коксообразования на активных центрах [3]. В связи с этим в последние годы большое внимание уделяется поиску катализаторов каталитической переработки нефти, и подбор оптимальных условий проведения процесса.

Целью данной работы является изучение влияния природы предшественников оксида никеля на состав и структуру смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти в процессе каталитического крекинга.

Объектом исследования является нефть Зюзеевского месторождения республики Татарстан. Исходная нефть характеризуется небольшим содержанием светлых фракций, выкипающих до 360 °С – 30,8%, газойлевой фракции (360–500 °С) – 25,1%, и свыше 500 °С – 44,1%.

Для увеличения количества светлых фракций проводили каталитический крекинг нефти в присутствии предшественников оксида никеля, в качестве которых выступали $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, растворенный в спирте (таблица 1). Температура и время проведения крекинга составляли 450 °С и 80 минут, соответственно [4].

Согласно полученным данным, в результате крекинга нефти происходит увеличение содержания светлых фракций (НК – 360 °С) с 30,8% до 50,6% мас. Крекинг в присутствии соли приводит к увеличению содержанию светлых фракций на 28,1% мас. по сравнению с исходной

нефтью, и сильной деструкции высококипящих фракций.

Наилучшим выходом светлых фракций характеризуется эксперимент в присутствии соли растворенной в спирте – 63,1 % мас., что на 32,3 % мас. больше, чем в исходной нефти.

Таким образом, было установлено влияние природы предшественника оксида никеля

на выход продукта каталитического крекинга. Установлено, что крекинг в присутствии соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соли растворенной в спирте способны привести к значительному увеличению выхода светлых фракций.

Работа выполнена в рамках госзадания.

Таблица 1. Фракционный и вещественный состав исходной нефти и после каткрекинга в присутствии 0,5 % мас. предшественников NiO

Параметр	Исходная	Крекинг	NiO (соль)	NiO (соль + спирт)
НК – 360 °С	30,8	50,6	58,9	63,1
360–500 °С	25,1	11,2	16,1	16,8
> 500 °С	44,1	29,8	11,5	5,7
Газ	0,0	5,0	7,8	10,3
Кокс	0,0	3,4	5,7	4,1
Вещественный состав, % масс.				
Масла	68,2	76,7	75,8	71,4
Смолы	22,5	10,3	9,4	11,0
Асфальтены	9,3	4,6	1,3	3,2

Список литературы

1. Morteza H. // *Appl. Catal., B.*, 2018. – V. 230. – P. 91–101.
2. Biyouk A.A. // *Energy & Fuels*, 2018. – V. 32. – P. 5033–5044.
3. Kang K.H. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. – V. 76. – P. 1–16.
4. Sviridenko N.N. // *AIP Conference Proceeding*, 2019. – V. 2167. – P. 020360.

ПРЕД-РЕФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА, НА $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.С. Урлуков

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Д.И. Потемкин

ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
630090, Россия, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1, rector@nsu.ru

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – смесь углеводородов, выделяющихся из нефти в процессе ее добычи и переработки. В состав ПНГ входят как легкие углеводороды (метан, этан, пропан), так и более тяжелые предельные C_{3+} углеводороды, из-за которых в свою очередь становится невозможным прямое использование ПНГ в качестве топлива или его транспортировка на газоперерабатывающие заводы. Экономически оправданная утилизация «жирных» газов, содержащих менее 40 об. % метана и большое количество углеводородов C_{3+} , по известным тех-

нологиям в России невозможна. В связи с этим ПНГ такого состава подвергается сжиганию на факелах, что отрицательно сказывается на экологической обстановке в районе добычи нефти. Однако существует несколько возможных вариантов полезной утилизации ПНГ.

На данный момент один из наиболее перспективных путей утилизации ПНГ является его использование непосредственно на месторождении для выработки электричества и тепла на электростанциях малой мощности. Для реализации этого направления предлагается ис-

пользовать паровую конверсии (ПК) «жирных» углеводородов, входящих в состав ПНГ, с преимущественным образованием метана или метано-водородных смесей [1].

Методом сорбционно-гидролитического осаждения была приготовлена серия $Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ катализаторов. Основная идея этого метода состоит в том, чтобы образовать раствор «соль благородного металла + щелочной агент», который является метастабильным при заданных условиях (температуре, концентрациях) по отношению к осаждению гомогенного гидроксида металла. Это связано с кинетической инертностью комплексов металлов к гидролизу при комнатной температуре. Поскольку поверхность носителя ускоряет гетерогенное зарождение и рост частиц гидроксида металла, добавление носителя к смеси реагентов инициирует гидролиз, который приводит к равномерному осаждению металлов на поверхности носителя [2]. Выбранный носитель (композитный оксид церия-циркония) принимает непосредственное участие в реакции окисления-восстановления на поверхности катализатора, тем самым увеличивает активность используемого катализатора в ПК углеводородов [3].

Свойства приготовленных катализаторов были исследованы в ПК модельных смесей ПНГ при температурах 250–350 °С. Эксперименты проводились в кварцевом U-образном реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем. Объемная скорости подачи реакционной смеси

задавалась равной 1500 ч⁻¹, что соответствует времени контакта 2,4 с. Концентрации газовых компонентов определяли с помощью хроматографа Chromos GC-1000, оборудованного двумя детекторами теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором. Катализаторы были активны и стабильны и обеспечивали полную конверсию C₂₊-углеводородов в CH₄, CO₂ и H₂ при T=320–350 °С и мольном отношении H₂O : C ≥ 0,33. Оказалось, что при температуре 334 °С образуется смесь, пригодная для использования в качестве топлива или транспортировки по трубопроводам.

Кроме того, при конверсии пропана и более тяжелых алканов на $Rh/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ катализаторах в диапазоне низких температур (до 300 °С) увеличивается концентрация этана в реакционной смеси, что не наблюдается в присутствии других катализаторов паровой конверсии углеводородов. По всей видимости, этан является промежуточным продуктом реакции. Этан обладает большей теплотворной способностью, по сравнению с метаном, и может компенсировать отрицательный эффект образующегося углекислого газа на характеристики топливной смеси. Это уникальное свойство Rh-катализаторов позволяет получать в реакциях паровой конверсии газообразные смеси, содержащие некоторое количество этана, что в свою очередь полезно для варьирования термодинамических свойств (теплота сгорания, число Воббе, метановый индекс) получаемых топливных смесей.

Список литературы

1. Снытников П.В., Потемкин Д.И., Усков С.И., Курочкин А.В., Кириллов В.А., Собынин В.А. // *Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности*, 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 16–32.
2. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. – Vol. 237. – P. 237–244.
3. Lin Yu, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka // *ChemCatChem.*, 2019. – Vol. 11. – P. 1472–1479.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАРЬИРОВАНИЯ ВРЕМЕНИ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ РАСТВОРОВ ИЗ ТОРФСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин¹, А.Ф. Монастырёв²
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А.С. Кантаев

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т. Ленина, 30

²ООО «СИБУРМЕТАХИМ»
634024, Россия, г. Томск, ул. Причальная, 18/3 стр 1, iou2@tpu.ru

Гуминовые кислоты – это высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты. В растворенном состоянии, они имеют темно-коричневый цвет, а в сухом состоянии, они являются черными. [1].

Гуминовые кислоты – это соединения с относительно высокой стабильностью и отчетливой реакционной способностью. При осаждении гуминовых кислот происходит межфазное разделение химически неоднородного образца гуминовых веществ по растворимости его отдельных молекул, когда эффекты молекулярной массы и химической структуры накладываются друг на друга и, кроме того, осложняются межмолекулярной ассоциацией [2].

Гуминовые кислоты обладают рядом полезных свойств, в первую очередь ионнообменными, сорбционными и поверхностно-активными.

Наличие активных кислотных групп в макромолекулах гуминовых кислот определяет выраженную способность к ионообмену, комплексообразованию с ионами поливалентных металлов, что позволяет использовать их в качестве коагулянтов, природных сорбентов и в качестве катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций.

Исследование относится к области сельского хозяйства, а именно к способам получения гуматов из торфа, которые используются в качестве стимулятора роста растений.

В данной работе была проведена обработка торфа щелочным агентом, после чего проводится фильтрация и сушка твердого остатка. Процесс обработки проходит при нагревании. Перед началом в торф добавляется вода, для образования пульпы. Щелочной агент используют в твердой фазе.

Исходный торф был измельчен в истирателе и просеян с целью получения фракции до 2 мм с помощью ситового классификатора.

Исходный торф был измельчен в истирателе и просеян с целью получения фракции до 2 мм с помощью ситового классификатора.

В автоклав загружают торф с 60%-ой влажностью, далее смачивают водой, приливают 25%-ый раствора аммиака.

После того, как все компоненты процесса загружены в аппарат, его закрывают и запускают процесс с нагреванием.

Процесс получения гуминовых растворов из торфсодержащего сырья проводится при определенной температуре, варьируя время от 30 мин до 4-х часов, при постоянном перемешивании.

Далее полученный продукт разделяют при помощи центрифуги.

Затем раствор концентрируют при 55°C в вакууме, до получения сухого остатка.

Сухой остаток после концентрации, представляет собой порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в воде.

Список литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов, под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.
2. Шинкарев А.А. Разделение гумусовых веществ на группы при многократной обра-

ботке растворителями: научное издание / А.А. Шинкарев, Н.Б. Лютахина, С.Г. Гневашов // Почвоведение, 2000. – №7. – 814–817 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАРЬИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ РАСТВОРОВ ИЗ ТОРФСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин¹, А.Ф. Монастырёв²
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А.С. Кантаев

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²ООО «СИБУРМЕТАХИМ»
634024, Россия, г. Томск, ул. Причальная, 18/3 стр 1, iou2@tpu.ru

Гуминовые вещества представляют собой органические соединения высокой молекулярной массы, темно-коричневого цвета, характеризующиеся нестабильностью химического состава и входящие в состав органического вещества почвы, донных отложений, торфа и др.

Гуминовые вещества используют в качестве стимулятора роста и развития растений (гуматы натрия и калия, фульвокислоты) и используются в народном хозяйстве в качестве компонентов органоминеральных удобрений [1].

Препараты на основе гуминовых кислот представляют интерес для различных областей науки, таких как химия окружающей среды и органическая химия, экология, а так же в сельском хозяйстве и фармацевтике. Ученые возлагают надежды на восстановление экосистем, загрязненных промышленными отходами.

Из-за широкого спектра функций, реализуемых в воде и почве, высокой биологической активности, а также способность связывать органические и неорганические вещества, гуминовые кислоты являются перспективным материалом для создания сорбентов, применимых к различным экологическим объектам.

Полиароматическое основание структуры гуминовых кислот, обеспечивает связывание органических загрязнителей, а высокий уровень содержащихся фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах, дает им способность связывать тяжелые металлы в стабильные комплексы [2].

Исследование относится к области сельского хозяйства, а именно к способам получения

гуматов из торфа, которые используются в качестве стимулятора роста растений.

В данной работе была проведена обработка торфа щелочным агентом, после чего проводится фильтрация и сушка твердого остатка. Процесс обработки проходит при нагревании. Перед началом в торф добавляется вода, для образования пульпы. Щелочной агент используют в твердой фазе.

Исходный торф был измельчен в истирателе и просеян с целью получения фракции до 2 мм с помощью ситового классификатора.

В автоклав загружают торф с 60%-ой влажностью, далее смачивают водой, приливают 25%-ый раствора аммиака.

После того, как все компоненты процесса загружены в аппарат, его закрывают и запускают процесс с нагреванием.

Процесс получения гуминовых растворов из торфсодержащего сырья проводится при температурах 110–130 °С с шагом в 5 °С, время обработки 3 часа, при постоянном перемешивании.

Далее полученный продукт разделяют при помощи центрифуги.

Затем раствор концентрируют при 55 °С в вакууме, до получения сухого остатка.

Сухой остаток после концентрации, представляет собой порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в воде.

В результате работы была выявлена оптимальная температура, при которой выход целевого продукта составил до 95 % на органическую массу торфа с сохранением биологической активности и качественных показателей продукта.

Список литературы

1. Патент РФ № 2416591. Способ получения гуминовых веществ из торфа // Хохлов Антон Львович, Опубликовано: 20.04.2011 Бюл. №11.
2. Скрипкина Т.С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов / Т.С. Скрипкина // научный доклад об осн. результатах дисс. – Новосибирск, 2018.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОРФИРИНОВ НЕФТЕЙ ЗАПАДНО-СИБИРСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Е.Н. Федорова, К.Б. Кривцова
 Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, shatova-yekaterina@bk.ru

В настоящее время запасы легкой традиционной нефти истощаются, и возникает проблема добычи, транспортировки и переработки тяжелого нефтяного сырья, обусловленная содержанием в таком сырье большого количества высокомолекулярных компонентов – смол и асфальтенов. Как известно, тяжелые высоковязкие нефти обогащены металлами (в частности V, Ni, Fe).

В асфальтенах концентрируется большая часть редкоземельных металлов (Ni: 10^{-4} – 10^{-3} % мас., V: 10^{-5} – 10^{-2} % мас.). Выделяют нефти ванадиевого типа (V>Ni) и никелевого типа (Ni>V). Известно, что порфирины – это единственные идентифицированные металлсодержащие нефтяные компоненты [1]. Количество металлпорфиринов в тяжелом нефтяном сырье обычно выше в связи с тем, что металлы концентрируются в смолисто-асфальтовой части нефти.

Широкий спектр исследований в области химии нефти и вещественного состава руд показал, что содержание металлов (Ni, V) в некоторых нефтях может быть сопоставимо с концентрацией этих металлов в рудах, а иногда может многократно превосходить это количество [2].

Объектом исследования стали порфирины, выделенные из асфальтенов нефтей Поселковского, Снежного и Ясного месторождений. Асфальтены выделяли «холодным» методом Гольде. Выделение порфиринов проводилось по методу кислотной экстракции с использованием серной кислоты.

При облучении УФ-излучением растворов порфиринов можно увидеть флуоресцентные свечения различной интенсивности (рисунок 1).

Полученные экстракты анализировали с помощью прибора «Cary 60 UV-Vis» от 400 до 700 нм. Как видно из рисунка 2, для каждого экстракта нефти зарегистрировано наличие двух полос поглощения разной степени интенсивности при 530 и 570 нм, что подтверждает наличие V и Ni в избыточной концентрации.

Бензольные экстракты порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии. Колонку заполняли силикагелем и пропитывали бензолом. На выходе из колонки отбирали небольшие аликвоты порфириновых экстрактов.

Выделение металлпорфиринов из тяжелого сырья и нефтяных остатков позволит оптимизировать процессы переработки нефти, а также получать порфириновые концентраты, что в свою очередь делает этот этап не только эффективным, но и экономически выгодным.

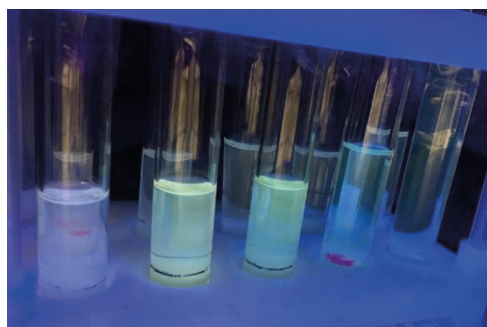


Рис. 1. Внешний вид порфиринов при облучении УФ-излучением

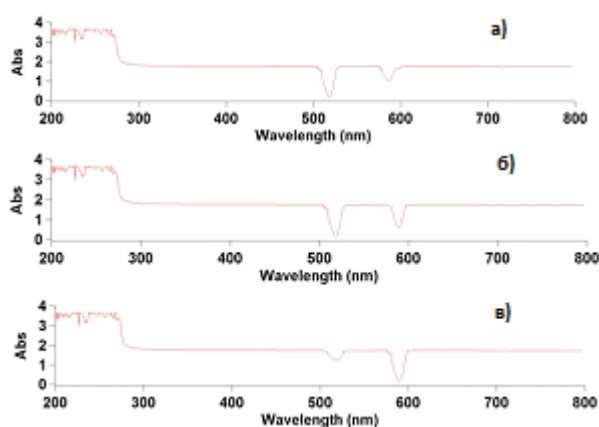


Рис. 2. УФ-спектры: а) порфиринов Поселковского месторождения; б) порфиринов Снежного месторождения; в) порфиринов Ясного месторождения

Список литературы

1. Галимов Р.А. // Вестник Казанского технол. ун-та, 2014. – №14. – С. 454–456.
2. Fakhretdinov R.P., Khalitov G.G., Davidenko N.V., Lyapina N.K., Ulendeeva A.D., Fazlutdinov K.S., Tolstikov G.A. *Metalloporfiriny v ostatochnoi nefii nekotorykh mestorozhdenii Bashkirii (Metal-porphyrins in Bashkirian residual oils)*, *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry*, 1991. – Vol. 31. – Issue 6. – P. 776–780.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ КОНДЕНСАТА КОКСОВОГО ГАЗА ПАО «НЛМК»

П.С. Фокин

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Бондаренко

Липецкий Государственный Технический Университет
398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д. 30, mailbox@stu.lipetsk.ru

Результаты исследования

В ходе проведенной научно-исследовательской работы конденсат коксового газа, полученного с ПАО «НЛМК» общей массой 1000 г произведено разделение на фракции по плотности, потери при отборе фракций составили 36 г (3,6%).

В результате чего определены следующие фракции:

1) смолистая надводная фракция – органический компонент, образовавшийся над жидкостью: $m_1 = 9$ г от общей массы (0,934 масс. %);

2) смолистая подводная фракция – осевший органический компонент коксового газа: $m_2 = 158$ г от общей массы (16,390 масс. %);

3) жидкая фракция – жидкий конденсат оборотного коксового газа: $m_3 = 797$ г от общей массы (82,676 масс. %).

Пикнометрическим способом произведено определение значения плотности водного слоя конденсата (среднее значение плотности составило: $\rho_3 = 0,9904$ г/мл); с помощью индикаторных полосок для определения рН-теста раствора и уточнением титрованием сильным окислителем (H_2SO_4) определено, что рН раствора жидкого газового конденсата коксового газа = 11.

В результате проведенной ИК-Фурье спектроскопии исследован состав смолистой фракции газового конденсата. Были обнаружены и расшифрованы спектры ароматических угле-

водородов (нафталина, аценафтена, флуорена, антрацена, фенантрена, пирена и хризена); тризамещенных производных бензола (мезитилена, псевдокумола и гемимеллитолола); было выявлено, что в составе газового конденсата присутствуют также азотосодержащие ароматические соединения, такие как пиридин, бензонитрил, хинолин, индол, а также пиколины и коллидины; кислородсодержащие соединения в конденсате представлены преимущественно фенолом и его производными; в газовом конденсате присутствует незначительное количество сернистых (дисульфиды) и фосфорных (ароматические и алкилэфирные оксисилолы) соединений. Органический состав надводной и подводной фракции газового конденсата идентичен. В составе водного слоя газового конденсата основным компонентом является надсмолистая аммиачная вода, (что подтверждается высоким рН=11), и растворенные в ней углеродные частицы.

Установлено, что: при утилизации газового конденсата совместно с каменноугольной смолой в декантерах растворимость конденсата достигает 90–95% в зависимости от условий технологического процесса переработки; при последовательном удалении компонентов смолистой фракции газового конденсата степень очистки поверхности трубопровода достигает 96,2% от общего массового содержания всех компонентов КУ смолы.

Список литературы

1. Коробчанский В.И. Альбом технологических схем улавливания химических продуктов коксохимических предприятий: Учеб. пособие для вузов / В.И. Коробчанский, Ю.Я. Филоненко, А.Ф. Гребенюк. – Липецк, 1999. – 74 с.: ил., табл.; 21×27 с.; ISBN 5-77-63-45-83-9.
2. Справочник коксохимика: В 6 т. / Под ред. инж. А.К. Шелкова. – Москва: Металлургия,

- 1964/1966. – 6. – 27 см. – Т. 6: Экономика коксохимического производства, 1966. – 360 с.: черт.
3. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы / Учебное электронное текстовое издание. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2006. – 41 с.
 4. Павлович Л.Б., Булис Т.А., Бальцер Д.В. и др. Исследование состава конденсатов и осадков при транспортировании металлургических газов // *Кокс и химия*, 2010. – №12. – С. 31–36.
 5. Краснокутская Е.А. Спектральные методы исследования в органической химии: учебное пособие / Е.А. Краснокутская, В.Д. Филимонов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – Ч.2.: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия: Ч.2 [Текст]: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, 2013. – 87 с.: ил.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ВОДОНЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Я.И. Чайкина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, yana.chaykina.99@mail.ru

Проблема обводненности нефтяных месторождений особо актуальна в последние два десятилетия, поскольку на некоторых месторождениях содержание воды в нефти достигает 80–90%.

В свою очередь это сказывается на эксплуатационных затратах, которые связаны с дополнительными расходами на разделение водонефтяных эмульсий. К тому же сложность процесса их разделения заключается в различной устойчивости эмульсий.

Традиционные методы борьбы с водонефтяными эмульсиями становятся менее эффективными перед разделением стойких и аномально-стойких эмульсий, поскольку они практически не разрушаются [1]. Поэтому на смену основным способам обработки приходят новые, сочетающие в себе либо несколько способов, либо иные, например, магнитная обработка.

Эффективность действия магнитной обработки подтверждается авторами работы [2]. Исследования проводились при комплексном воздействии магнитного поля и химических реагентов. Так их совместное использование позволило увеличить деэмульгирующий эффект в среднем на 15% без увеличения расхода реагентов.

Цель работы заключалась в оценке процесса разделения водонефтяных эмульсий под влиянием действия постоянного магнитного поля.

В качестве объекта исследования были взяты четыре образца с перспективной нефтедобывающей скважины Федюшкинского месторождения Томской области. Содержание воды в исследуемой нефти составляло 30%.

В качестве источников магнитного поля использовали магнитную систему, индукция которой варьируется в пределах от 160 до 200 мТл, с несколькими переполюсовками. Длина первого магнита составляла 58 см, длина второго магнита – 28 см.

Предварительно подготовили образцы исследования в объеме 100 мл. После чего пропускали каждый образец через магнитные конструкции. По окончании наблюдали полученные результаты эксперимента, представленные на рисунке 1. Также для сравнения полученных результатов оставили 1 образец исходным.

Согласно полученным результатам исследования по сравнению с исходным образцом наиболее четкое разделение наблюдается при воздействии длинным магнитом одноразовой обработкой, так как в последствии при увеличении числа обработки степень разделения ухудшается, и образец нефти становится плотной «гелеобразной» консистенции (рисунок 1, в).

Также процесса разделения эмульсии удалось добиться и при обработке коротким магнитом, однако менее четко. К тому же характерным признаком для образцов нефти при одноразовой обработке стало образование 3 слоя рыхлой структуры.

Таким образом, магнитная обработка является эффективным методом процесса разделения водонефтяных эмульсий. Но для интенсификации данного способа обработки требуется детальное изучение создания магнитных конструкций для эмульсий. В дальнейшем планируется повысить эффективность процесса разделения комплексным воздействием постоянного магнита и наночастиц оксида железа.

Список литературы

1. Бурюкин Ф.А., Косицына А.С., Ковальчук А.А., Шаповалов П.Л. «Борьба с осложнениями: водонефтяные эмульсии» // Журнал «Neftegaz.RU», сентябрь 2020. – №9. – С. 156–161.
2. Жумаев К.К. Исследование воздействия магнитной обработки на свойства нефтяного сырья / К.К. Жумаев, Мардон Саноев, Достон Яхшимурадов. – Текст: непосредственный // Молодой ученый, 2016. – №2 (106). – С. 151–153.

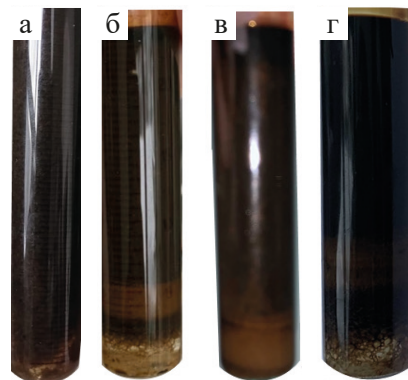


Рис. 1. Результаты магнитной обработки: а – исходный образец; длинный магнит б – 1 раз, в – 10 раз; короткий магнит г – 1 раз

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ЭТАН – ПРОПАНОВОЙ ФРАКЦИИ

М.Н. Чернышов, И.М. Долганов

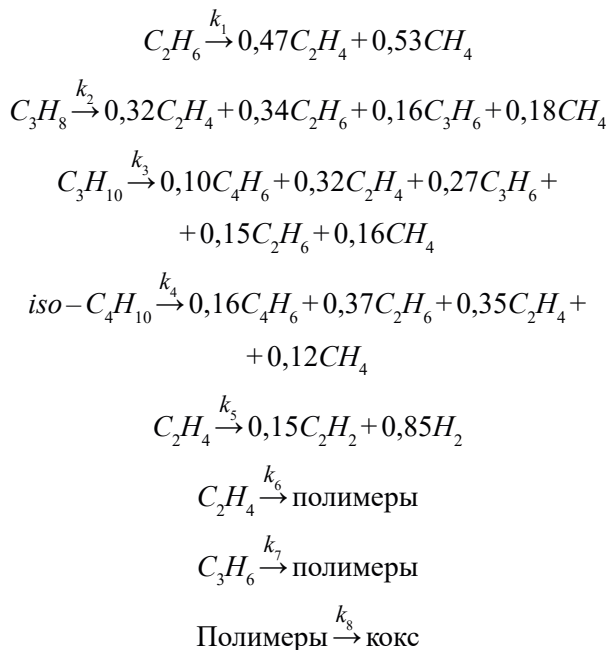
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mnc4@tpu.ru

В промышленных отраслях нефтегазопереработке и нефтехимии осуществляется огромное разнообразие процессов, среди которых важная роль отводится тепловым процессам. Пиролиз углеводородного сырья является одним из главных процессов нефтехимии, который позволяет получать непредельные углеводороды.

При решении проблемы по выбору оптимального режима работы, в качестве решения проблемы выступает создание детерминированной математической модели, которая позволяет сформулировать наилучшую стратегию оптимизации за счет многостороннего анализа [1].

При разработке модели была создана схема из 8 реакций, в которых участвуют 13 веществ. В основе схемы лежит кинетическая модель, предложенная Жаровым Ю.М., Васильевой Н.И. и Панченковым Г.М., в которой 7 реакций и 12 веществ, но в данную схему добавлена реакция образования из побочных полимеров кокса [2].



Динамику изменения концентраций компонентов, входящих в систему, описывает системы из 12 дифференциальных уравнений, по времени [1]:

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum a_{ij} \cdot k_j \cdot C_i$$

Таким образом мы можем отслеживать входные и выходные концентрации веществ, в таблице 1 представлены данные параметров входа парогазовой смеси.

Кроме того, разработанная модель позволяет проводить расчет концентрации кокса по формуле ниже, а также толщину его отложений на стенках труб печи пиролиза [3].

$$\frac{dC_{\text{кокса}}}{dt} = k_8 C_{\text{кокса}} - \exp(0,023 \cdot C_{\text{кокса}} - 1) \cdot G^{0,8} \cdot \exp(D - 2 \cdot \delta)^{-1,8}$$

Для контроля давления в змеевике в модель был добавлен расчет потери давления по формуле:

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{d_e} \cdot \frac{w^2}{2 \cdot \rho}$$

Результаты работы для удобства представления автоматически выгружаются в MS Excel.

Анализ процесса пиролиза заключался в исследовании периода работы 42-х дней, которые показали, что в сутки образуется 0,005 мм кокса на стенках труб печи пиролиза, при концентрации кокса в потоке 0,172 моль/л. Массовая доля целевого продукта, а именно этилена в смеси составляет 0,4053. Перепад давления составляет 265 кПа.

Таблица 1. Состав парогазовой смеси на входе

Компоненты	Количество		Доля массовая
	кг/ч	кмоль/ч	
H_2O	2500	138,89	0,2
C_2H_4	137,5	4,91	0,011
C_2H_6	1875	62,5	0,15
C_3H_8	6975	158,52	0,558
C_4H_{10}	625	10,76	0,05
<i>iso</i> - C_4H_{10}	387,5	6,68	0,031
Итого	12500	382,26	1

Список литературы

1. Самедов Ф.А., Морозов А.Ю., Самойлов Н.А., Просочкина Т.Р. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов // *Нефтехимия*, 2019. – №2. – С. 143–151.
2. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработке и нефтехимии. – М.: Химия, 1978. – 376 с.
3. Fernandez-Baujin J.M., Solomon S.M. New reactor design offers benefits // *Oil Gas J.*, 1976. – V. 74. – P. 94–95.

АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОБ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е.А. Шалева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

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

Азотистые соединения нефти – сложные смеси, состоящие из алифатических и ароматических аминов, а также гетероароматических соединений (производные пиридина, пиррола и др.), содержащиеся в нефтепродуктах. Актуальность обусловлена тенденциями современной переработки, а именно вовлечением более тяжелого сырья, содержание азота в котором будет выше. Среднее содержание азота в нефти нефтепродуктах составляет порядка 0,02–0,56 %, в некоторых случаях до 1,7 %.

Свои отрицательные качества азотистые соединения проявляют на этапе переработки нефтяного сырья – снижают активность катализаторов, вызывают смолообразование и потемнение нефтепродуктов. В связи с этим появляется необходимость ужесточать технологический режим и создавать более устойчивые катализаторы.

Целью данной работы является изучение основных методик определения азота, содержащихся в пробах вакуумного газойля для качественного и количественного описания азоторганических соединений. Исследования выполнены на пробе в целом и на продуктах ее разделения (масла, смолы и асфальтены).

Объект анализа представляет собой негидроочищенный вакуумный газойль (НГВ), отобранный перед поступлением в секцию 100 (С-100), представляющую собой установку гидроочистки сырья, производства глубокой переработки нефти (ППН). Экспериментально было выяснено, что проба НГВ содержит 1,577 % мас. серы и имеет пределы выкипания 242–542 °С.

Известно, что азотистые соединения, входящие в состав нефтепродукта, подразделяются на две группы: основные и нейтральные. Предположительно, азотистые основания представлены в основном гомологами пиридина, хинолина и акридина, а нейтральные соединения – гомологами пиррола, бензопиррола (индола и карбазола). Содержание азотистых оснований может составлять 20–40 % мас. от общего количества азотистых соединений.

Предварительное разделение пробы проводится методом колоночной жидкостно-адсор-

бционной хроматографии, в качестве адсорбента применялся силикагель. Масла, смолы и асфальтены последовательно вымываются с использованием гексана, смеси спирт-бензол в соотношении 1:1 (объемн.) и хлороформа соответственно.

Общее содержание азота $N_{\text{общ}}$ в пробе и продуктах разделения определяют с помощью CHNS элементного анализатора Flash EA 2000 (Thermo Fisher Scientific). Азотсодержащие соединения сосредотачиваются в основном в высококипящих фракциях нефти, в частности в тяжелых остатках. Азот входит в основном в состав смолисто-асфальтеновых веществ нефтепродуктов.

Для выделения смеси сильно- и слабоосновных оснований образец экстрагируют раствором 50%-ого раствора серной кислоты в 80%-ой уксусной кислоте ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=25:60:15$) [1]. Затем хроматографическим разделением на кремниевой кислоте, где образец:адсорбент=1:100, производится концентрирование сильных и слабых оснований следующими растворителями: толуол, смесь толуол:диэтиловый эфир в соотношении 1:1 (объемн.) и смесь толуол:этиловый спирт в соотношении 5:1 (объемн.). Концентрат от первого растворителя содержит сильные основания; а от двух оставшихся – смесь сильных и слабых [2]. Контроль за процессом разделения ведется по величине оптической плотности на спектрофотометре.

Выделение нейтральных азотистых соединений производится в соответствии с методикой, описанной в [3].

Индивидуальный состав азотистых соединений определяется методом хромато-масс-спектрометрии.

В результате работы определяется характеристика по массовому содержанию общего, основного и нейтрального азота, а так же структурно-групповой состав азоторганических соединений пробы НГВ и продуктов ее разделения.

Список литературы

1. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. / Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти. – Издательство «Наука» Москва, 1987. – Т. 27. – №1. – С. 32–38.
2. Лукьянов В.И., Бейко О.А. / Анализ нефтяных азотистых соединений по типам методом жидкостной адсорбционной хроматографии с линейным элюированием. // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 56–64.
3. Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 288 с.

Секция 5 | Процессы и аппараты химической технологии

СПОСОБ ОЧИСТКИ МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНА ОТ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Т.А. Андреева

Научный руководитель – ведущий инженер И.Д. Замаруева

КАО «Азот»

650021, Россия, г. Кемерово, ул. Грузовая, стр. 1, andreewa.tatjana@mail.ru

В настоящее время в крупнотоннажных отечественных агрегатах производства аммиака для очистки синтез-газа от CO_2 широко применяется абсорбция раствором метилдиэтанолamina (МДЭА) [1].

Одной из наиболее серьезных проблем эксплуатации МДЭА-раствора является образование в рабочей среде посторонних примесей, включающих в себя продукты коррозии оборудования, продукты деградации амина, органические кислоты (в т.ч. муравьиная кислота), термостабильные соли (ТСС) и др.

Среди способов удаления посторонних примесей из аминового контура известны вакуумная дистилляция, электродиализ на ионообменных мембранах, ионный обмен на ионитах [2].

Настоящая работа проводилась с целью изучения возможности очистки растворов МДЭА производства аммиака КАО «Азот» от муравьиной кислоты и ТСС на анионитах вместо используемого способа очистки активированными углями, эффективность которых недостаточна. Суть снижения содержания примесей заключается в ионном обмене, в ходе которого анионы,

составляющие химическую структуру загрязнителей, задерживаются на анионите в ОН-форме.

Очистка осуществлялась пропусканием регенерированного раствора МДЭА, содержащего определенное количество муравьиной кислоты и ТСС, через колонку, заполненную анионитом, за определенное количество циклов. Объем ионита при этом составлял 30 см^3 , высота слоя ионита – $12,5 \text{ см}$ при н.у [3]. Для исследований была выбрана наиболее доступная отечественная марка высокоосновного анионита АВ-17-8. Объемная скорость подачи раствора МДЭА составляла 6–10 объемов загрузки в час.

Раствор МДЭА в количестве $800\text{--}1000 \text{ см}^3$ направляли на ИОС в полном объеме или 20% от общего объема в соответствии с технологическим регламентом.

В ходе работы была показана принципиальная возможность очистки рабочих растворов МДЭА от примесей на ионитах до норм технического регламента предприятия через 8–11 циклов пропускания МДЭА:

- по муравьиной кислоте – от $(1275\text{--}1388,3) \text{ мг/дм}^3$ до $(263,5\text{--}308,1) \text{ мг/дм}^3$;

Таблица 1.

Растворы МДЭА	Массовая концентрация НСООН , мг/дм^3	Степень очистки, %	Массовая доля ТСС, %	Степень очистки, %
Многократная очистка всего объема				
до очистки	1388,3	74,6 (8 циклов очистки)	0,760	71,1 (8 циклов очистки)
после очистки	288,5		0,225	
Многократная очистка 20 % объема				
до очистки	1388,3	73,9 (9 циклов очистки)	0,760	63,2 (8 циклов очистки)
после очистки	291		0,282	

- по ТСС – от (0,668–0,863)% до (0,134–0,282)%;
- Степень очистки составила:
- для муравьиной кислоты – (73,9–80,0)%;
 - для ТСС – (60,7–77,2)%;

Список литературы

1. Петров И.В., Павлов М.Л., Спаценко А. Ю. и др. // *Нефтегазовое дело*, 2013. – Т. 22. – №4. – С. 145–149.
2. Лаврентьев И.А., Александров В. М. // *Химическая техника*, 2017. – Т. 62. – №11. – С. 7–11.
3. Лаврентьев И.А. // *Научный журнал российского газового общества*, 2017. – Т. 9. – №1. – С. 59–64.

Результаты очистки растворов МДЭА анионитом АВ-17-8 представлены в следующей таблице (для 20%-ной доли очищенного раствора результаты после очистки показаны для всего объема МДЭА после смешения с очищенной долей).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ БИНАРНЫХ ОКСИД-СУЛЬФИДНЫХ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

О.Н. Астафьев

Научный руководитель – д.х.н., доцент В.В. Ан

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, tpu@tpu.ru

Композиция дисульфид молибдена MoS_2 – оксид цинка ZnO является потенциальным материалом, который может проявлять адаптивные трибологические свойства. Адаптивные смазывающие материалы подвергаются химическим изменениям при изменении условий внешней среды для обеспечения смазывания в экстремальных средах. Наноструктурный ZnO представляет собой оксидную добавку с умеренно низким коэффициентом трения [1]. Благодаря своей экстремально большой площади удельной поверхности, наночастицы могут увеличивать скорость трибохимической реакции, ключевого элемента адаптивной смазывающей системы. Они могут эффективно заполнять пустоты дисульфида молибдена и таким образом обеспечивать более плотную и более стабильную передаточную пленку на контртеле [2]. В конечном итоге, можно ожидать, что образование частиц вторичных фаз в композитной матрице дисульфида молибдена может улучшить устойчивость к трибоокислению композиционного материала.

Метод электроискровой эрозии был использован для синтеза наноструктурных триботехнических материалов на основе MoS_2 – ZnO . Этот метод позволяет получать наночастицы металлов, оксидов и карбидов в неравновесных условиях путем электроискровой эрозии в раз-

личных жидких средах. Бинарный наноструктурный порошок MoS_2 – ZnO был получен методом электроискровой эрозии цинков гранул в растворе пероксида водорода и одновременным добавлением наноструктурного порошка MoS_2 в зону реакции [3]. При синтезе наноструктурированного MoS_2 использовались стехиометрические смеси электровзрывного нанопорошка молибдена и чистой элементарной серы. Затем их прессовали в цилиндрические таблетки диаметром 30 мм и высотой 10 мм и помещали в держатель образца в специальный реактор высокого давления. Процесс самораспространяющегося синтеза инициировали точечным нагревом верхней части таблетки с использованием нихромовой проволоки, подключенной к источнику постоянного тока. После инициирования волна экзотермической самораспространяющейся реакции проходит через весь образец. Температура процесса контролировалась термопарой, подключенной к осциллографу, используемому для регистрации сигнала термо-ЭДС. После завершения процесса СВС конечные продукты охлаждали в реакционной камере. Согласно проведенному рентгеноструктурному фазовому анализу, продукты СВС представляли собой серебристо-серые агрегаты наноструктурного дисульфида молибдена [4].

Электроэрозионный реактор представляет собой фарфоровый сосуд, устойчивый к действию импульсов электрического тока. В реактор помещали цинковые гранулы, а затем добавляли раствор пероксида водорода. Два цинковых электрода погружали в раствор пероксида водорода до полного электрического контакта с гра-

нулами цинка. После этой процедуры импульсы электрического тока подавались на электроды от источника питания в течение 30 секунд для каждого эксперимента. После эксперимента приготовленную суспензию декантацией разделяли на две фракции. Обе фракции затем выдерживали при 80 °С в сушильном шкафу в течение 1 часа.

Список литературы

1. Гаркунов Д.Н. *Триботехника (износ и безызносность): Учебник, 4-е изд; перераб. и доп // М.: «Издательство МСХА, 2001.*
2. Ан В.В., Иртегов Ю.А., Яворовский Н.А., Галанов А.И., Погребенков В.М. *Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена // Изв. вузов. Физика, 2011. – Т. 54. – №11. – С. 326–331.*
3. Галанов А.И., Лобанова Г.Л., Журавков С.П., Сапрыкин Ф.Е., Корнев Я.И., Яворовский Н.А. *Получение оксида и пероксида цинка электроискровым диспергированием цинковых гранул // Перспективные материалы, 2013. – №4. – С. 64–71.*
4. An V., Bozheyev F., Richencoeur F., Irtegov Yu. *Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // Mater. Lett., 2011. – Vol. 65. – №15–16. – P. 2381–2383.*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ СМЕСИТЕЛЕЙ

И.А. Беляков

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.А. Ильина

Волгоградский государственный технический университет

400005, Россия, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, д. 28, ivan.belyakov2018@gmail.com

Процесс перемешивания широко применяется в различных отраслях промышленности, прежде всего химической, нефтехимической и пищевой.

Для повышения эффективности перемешивания и получения устойчивых эмульсий в настоящее время предложено множество конструкций комбинированных и вибрационных смесителей [1, 2].

Авторами разработанных конструкций были проведены экспериментальные исследования по

получению устойчивых эмульсий с различными экспериментальными средами, в сравнении с традиционной быстроходной пропеллерной мешалкой [3, 4]. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по оценке эффективности и интенсивности для перемешивания одной и той же среды, но для разных мешалок: пропеллерной, комбинированной, вибрационной. Для проведения эксперимента были изготовлены экспериментальные образцы мешалок, представленных на рисунке 1.

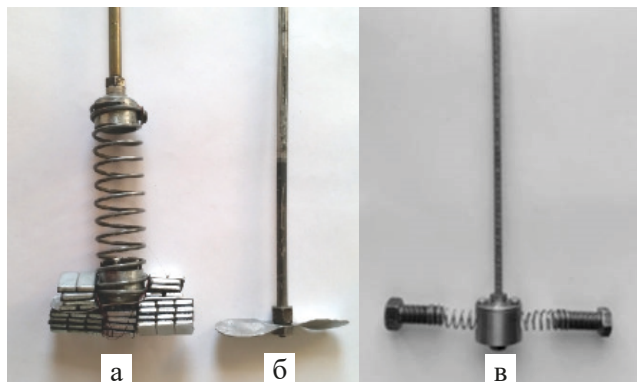


Рис. 1. Образцы мешалок: а – вибрационная; б – пропеллерная; в – комбинированная

Экспериментальные исследования устойчивости полученных эмульсий проводились на базе перемешивающего устройства ES-8300D, на которое устанавливались быстроходная пропеллерная мешалка, комбинированная и вибрационная мешалки.

В качестве объектов исследования использовались вода и растительное (подсолнечное) масло.

Экспериментальные исследования проводились для объема $V=2000$ мл смеси воды с маслом в пропорции 1 : 1.

По результатам экспериментальных исследований построены графики зависимостей относительных значений коэффициентов эффек-

тивности и интенсивности перемешивания от числа оборотов мешалки, представленные на рисунке 2.

Анализ полученных экспериментальных данных говорит о том, что мощность, затрачиваемая на перемешивание всего объема, отличается незначительно, а эффективность перемешивания при использовании комбинированной мешалки выше, чем у пропеллерной, но ниже чем у вибрационной. Можно сделать вывод о том, что работа комбинированной мешалки является энергоэффективной, но при этом избавлена от неприятных побочных явлений резонансного эффекта.

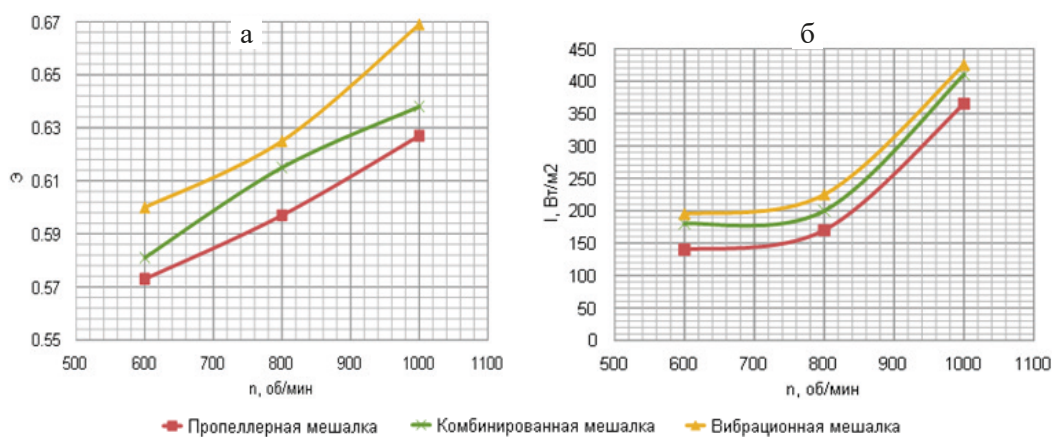


Рис. 2. Графики зависимости: а – коэффициента эффективности; б – коэффициента интенсивности от числа оборотов мешалки

Список литературы

1. П.м. 154488 РФ, МПК В01F7/24. Смеситель / А.Б. Голованчиков, С.Б. Воротнева, Н.А. Дулькина, А.Г. Шульгина, Ю.А. Лыско, М.Е. Кисиль. – ВолгГТУ, 2015.
2. П.м. 177043 Российская Федерация, МПК В01F7/24 Смеситель / А.Б. Голованчиков, Н.А. Прохоренко, К.В. Черикова, М.Д. Романенко, Н.С. Быков, Д.О. Смольская. – ВолгГТУ, 2018.
3. Ю.А. Лыско, Л.А. Ильина, Н.С. Быков // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – Бийск, 2017. – С. 249–254.
4. Shagarova A.A., Il'ina L.A. Evaluating Energy Efficiency of High-Speed and Hybrid Stirrers. *Fibre Chem* 51, 300–302 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10692-020-10101-0>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ГИДРИРОВАНИЯ- ДЕГИДРИРОВАНИЯ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

Е.К. Грачев

Научные руководители – к.т.н., доцент Е.Ю. Карташов; д.т.н., профессор А.С. Буйновский

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, Россия, e.k.grachev@gmail.com

Магнитные материалы на основе сплавов NdFeB, SmCo и др. с каждым годом находят все большее применение в промышленности и энергетике. С этим повышаются и требования к свойствам данных материалов.

Одним из таких свойств является получение частиц доменов с размерами менее 10 мкм. От данного свойства напрямую зависят магнитные характеристики сплавов, такие как плотность, коэрцитивная сила, температура Кюри, остаточная намагниченность спеченных магнитов и др. При этом, требуется добиться наименьшего содержания кислорода в фазе границы зерен, богатой РЗЭ, т.к. увеличенное содержание кислорода приводит к падению магнитных характеристик.

Самым перспективным методом, позволяющим получить сплавы с высокими вышеописанными характеристиками, является метод гидрирования-дегидрирования (обработки сплавов водородом). Одним из способов обработки водородом является метод HD (hydrogen decrepitation). Взаимодействие водорода со сплавами происходит уже при комнатной температуре, наибольшая скорость наблюдается при 120–200 °С. Теоретически, взаимодействие водорода со сплавом происходит в молекулярной форме.

Водород существует в двух формах: в виде молекул и атомов. Атомарный водород рассматривается как вторая аллотропная модификация водорода. От молекулярного водорода, атомарный, отличается необычайной химической активностью, соответственно являясь более активным восстановителем. Атомарный водород имеет широкое применение в сварке. Свойства атомарного водорода являются по-настоящему уникальными.

Гидрирование же, в свою очередь, проводится молекулярным водородом. Соответственно, атомарный водород может найти широкое применение в процессе водородной декрипитации. При этом, если будет проводиться гидрирование атомарным водородом то, теоретически, умень-

шится время протекания процесса гидрирования и его температура. Это обусловлено большим выделением энергии при реагировании атомов водорода с гидрируемым сплавом. Соответственно, этот важный аспект может снизить себестоимость процесса, так как будут отсутствовать затраты электроэнергии на нагревание и качество получаемой продукции возрастет. Так же, применительно к магнитным сплавам, будут получены более качественные магнитные характеристики материалов.

Но в настоящий момент декрипитация атомарным водородом является лишь теоретическим процессом не примененным на практике. Это связано с рядом трудностей осуществления этого процесса. К ним можно отнести ряд основных затруднений:

1) Процесс гидрирования атомарным водородом начинается с адсорбции. Так как гидрирование происходит в реакторе, то соответственно требуется, что бы атомы водорода провзаимодействовали со сплавом Nd–Fe–B. Но это трудноосуществимо, так как атомы водорода до взаимодействия со сплавом, будут реагировать и с атомами конструкционных материалов реактора (с его корпусом). Это можно решить уменьшением Ван-дер-ваальсовых сил процесса адсорбции.

2) Требуется создание глубокого вакуума в системе.

3) Сложность получения атомарного водорода.

По полученным экспериментальным данным время жизни атомарного водорода 1–3 сек. Это обусловлено тем, что атомы H после своего получения, начинают сталкиваться со своими атомами H и со стенками сосуда. В результате образуется молекулярный водород который не имеет соответствующие свойства.

Однако, есть подтвержденные данные о получении атомарного водорода при дегидрировании нагреванием сплава LaNi₅. В [1] приводится утверждение о том, что сплав LaNi₅ является донором атомарного водорода. Соответственно,

данный материал является потенциальным аккумулятором атомарного водорода, который может найти применение в разрабатываемой технологии.

Авторами доклада будет представлен обзор предлагаемой технологии получения атомарного водорода. Так же, будут представлены первые экспериментальные данные технологических процессов.

Список литературы

1. Вербецкий В.Н., Каюмов Р.Р., Семенов К.Н. Взаимодействие водородом двойных соединений La, Ce, Er, с никелем // Изв. АН СССР, Металлы, 1991. – №6. – С. 179–183.

ПРОВЕРКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

О.С. Дмитриева¹, М.Г. Дмитриев¹, А.С. Корнилов¹,
Д.А. Капралов², К.О. Копанева¹, А.А. Колобова¹

Научный руководитель – начальник лаборатории радиохимических технологий О.С. Дмитриева

¹Акционерное общество «Государственный научный центр
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

²Дмитровградский инженерно-технологический институт
филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
Россия, г. Дмитровград

Вариативная схема ПРК предполагает, в случае необходимости, аффинажную доочистку целевого продукта и передачу пульпы на микроволновое разложение. Проведенные ранее экспериментальные исследования [1] позволяют говорить о высокой вероятности замены существующих в данный момент методов получения оксидов актинидов на менее затратные, и внедрить промышленный метод термического разложения под воздействием микроволнового излучения. Варьирование режимов работы установок микроволнового разложения позволит не только превращать определенные соединения урана в оксиды, но и производить упаривание и сушку осадков.

В работах [2, 3] показано, что в зависимости от желаемой чистоты конечного продукта, возможно получение пульп различного состава для передачи их на термическое разложение. В работе [4] показана возможность получения оксидов урана методом термического разложения под воздействием МВ-излучения. Для внедрения технологии термического разложения под воздействием МВ-излучения были проведены эксперименты по получению оксидов из оксалата уранила, уранилтрикарбоната аммония, формиата уранила, пероксида урана.

Термическое разложение урансодержащих соединений проводили по следующему алгоритму: помещали навеску исследуемого вещества в кварцевую ячейку, которую помещали в рабочее пространство микроволновой печи; подсоединяли кварцевую ячейку к системам подачи газа, отвода газообразных продуктов реакции и сбора конденсата; начинали подачу газовой среды (Ar – 5% H₂) в кварцевую ячейку с продуктом расходом 150–300 л/ч; через 30 минут после начала подачи газовой смеси включали нагрев; после полного упаривания раствора и охлаждения спека до 50–70 °С на его поверхность вносили реагент-инициатор; проводили процесс восстановления урана до смеси оксидов, далее взвешивали полученный порошок и отбирали пробу для определения физико-химических свойств полученного порошка.

Фазовый состав полученных порошков анализировали методом рентгеновской дифракции.

При термическом разложении оксалата уранила под воздействием МВ-излучения была получена смесь оксидов, основная фаза – UO_{2+x}, также в минорной фазе присутствует орторомбический U₃O₈. Из пероксида урана получили смесь высших оксидов урана (U₂O₅, U₃O₈) и более слабый набор рефлексов, который относит-

ся к UO_2 и U_3O_7 . При термическом разложении аммоний уранилтрикарбоната получены фазы – основная кубическая UO_2 и в следовых количествах орторомбический U_3O_8 . Анализ порошка оксида урана полученного при разложении формиата уранила показал, что присутствует ос-

новная фаза кубического UO_2 , а также имеются несколько очень слабых рефлексов орторомбической фазы U_3O_8 .

Химический анализ валентных форм урана подтвердил, что во всех полученных порошках присутствует смесь оксидов урана (IV) и (VI).

Список литературы

1. Исследование режимов получения порошков оксидов актиноидов методом свч-денитрации на лабораторной боксовой установке. Дмитриев М.Г., Двоеглазов К.Н., Дмитриева О.С., Томилин С.В., Момотов В.Н. В сборнике: Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2018 г.). – Димитровград, 2019. – С. 126–127.
2. Осаждение аммонийуранилтрикарбоната из водно-спиртовых и ацетатных растворов. А.С. Корнилов, Е.В. Черноокая, Р.Г. Абдуллоев, Е.В. Питеркина, К.О. Щербакова, А.О. Макаров, О.С. Дмитриева. ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ, 2021. – Т. 62. – №2.
3. Особенности пероксидного осаждения урана из кислых водно-спиртовых растворов. А.С. Корнилов, Е.В. Питеркина, К.О. Щербакова, А.О. Макаров, О.С. Дмитриева. РАДИОХИМИЯ, 2020. – Т. 62. – №2. – С. 126–129.
4. Получение оксидов урана восстановительной денитрацией уранилнитрата при микроволновом нагреве. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Перевалов С.А., Маликов Д.А., Винокуров С.Е., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф., Травников С.С., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю. Радиохимия, 2015. – Т. 57. – №3. – С. 215–217.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ В КОЛОННЕ С ПАДАЮЩЕЙ ПЛЕНКОЙ

Д.А. Земцов, Н.В. Дерягина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Войнов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, zemcovda@sibsau.ru

Концепция интенсификации процесса ректификации в колоннах со стекающей пленкой довольно интересна с промышленной точки зрения, поскольку обеспечивается не большое время контакта разделяемой жидкости на поверхности теплообмена, достигается высокие коэффициенты тепло- и массоотдачи при низком перепаде давления и статическом напоре, удерживается не большой объем рабочей жидкости в зоне контакта [1].

В последние годы несколько авторских коллективов активно исследовали темы ректификационных колонн в плане их проектирования [2], анализа энергоэффективности и стратегии управления [3]. Одним из много обещающих способов ректификации при пленочном течении является применение термической ректификации [4–5] при которой исчерпывание легколетучего компонента из жидкости осуществляется не только за счет теплообмена между фазами, но и путем целенаправленного воздействия

на процесс термическими эффектами. Однако указанный подход требует дальнейших исследований и анализа.

Целью работы является исследование интенсификации процесса термической ректификации в стекающей пленке жидкости.

Ректификационная пленочная колонна включала трубу 2 диаметром 22 мм и длиной 1,6 м, установленную в корпусе 1, рисунок 1.

Как показали исследования осуществление пузырькового кипения стекающей пленки (дистилляции) разделяемой смеси путем подвода первичного пара к пленкообразующей поверхности (рисунок 1, б) дает наименьшую эффективность исчерпывания по сравнению с процессом адиабатической ректификации, рис. 1, а и процесса термической ректификации рис. 1, в по причине сопротивления массопереносу в паровой фазе.

Высокая эффективность в пленочной колонне была достигнута при восходящем дви-

жении укрепляющих паров в корпусе колонны и организации испарения с поверхности пленки путем подвода паровой смеси (или теплоносителя) в полость трубы 2, рис. 1, в. В этом случае дополнительный отток пара с поверхности пленки приводит к снижению сопротивления массопереносу в жидкой фазе и интенсифицирует процесс разделения. С уменьшением разности температуры кипения между стекающей пленкой жидкости и температуры теплоносителя поступающего в полость трубы 2 происходит интенсификация процесса укрепления смеси, что согласуется с данными [6].

Согласно полученным исследованиям интенсификация процесса ректификации в колоннах со стекающей пленкой, за счет целена-

правленного воздействия на него термическими эффектами позволяет увеличить эффективность процесса до 3 раз в сравнении с адиабатической ректификацией. Разработан способ ректификации [7] который позволяет снизить металлоемкость пленочных ректификационных аппаратов, увеличить их производительность и уменьшить энергетические затраты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (Номер темы FEFE-2020-0016).

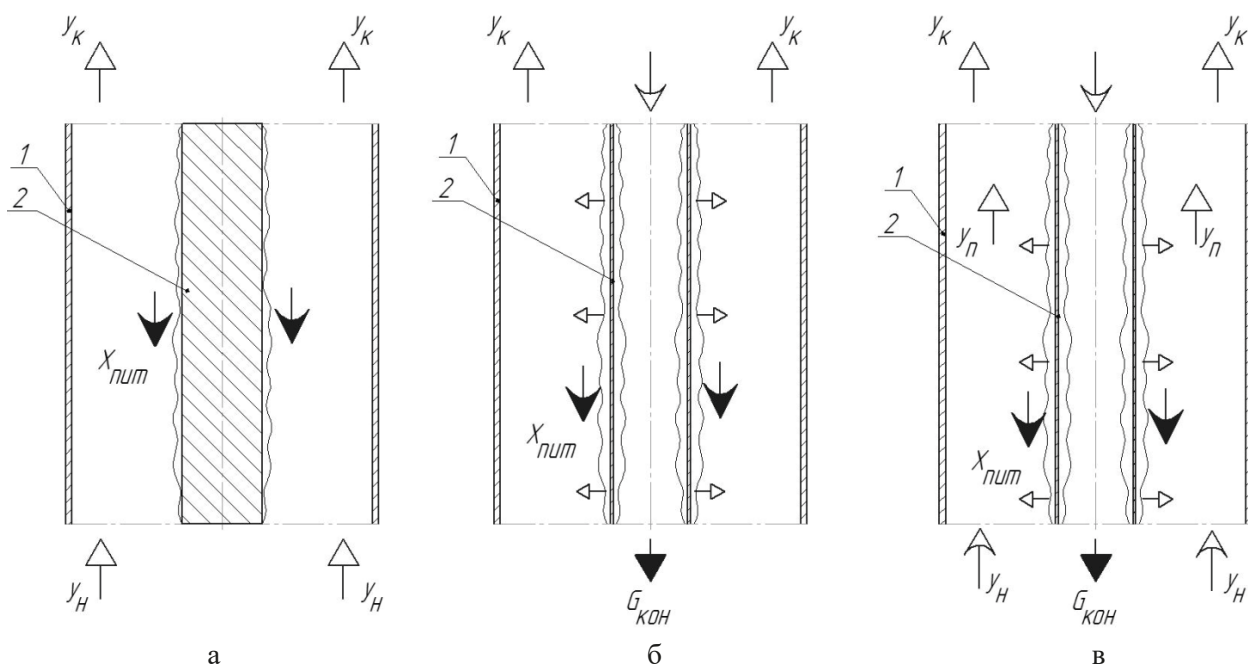


Рис. 1. Схемы пленочных ступеней, а) – адиабатная ректификация; б) – дистилляция; в) – термическая ректификация

1 – корпус; 2 – труба; \blacktriangleright – вода; \blacktriangleleft – пар; \blacktriangleright – конденсат; \blacktriangleright – первичный пар

Список литературы

1. Alhusseini A.A., Tuzla K., Chen J.C. // *Int. J. Heat Mass Transf.* 41 (1998). – 1623–1632.
2. Mustafa M.F., Samad N.A.F.A., Ibrahim K.A., Hamid M.K.A. // *Energy Procedia.* 61 (2014). – 2550–2553.
3. Porru M., Baratti R., Alvarez J. // *IFAC-Papers OnLine* 48, 2015. – P. 1138–1143.
4. Voinov N.A., Zemtsov D.A., Zhukova O.P. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017. – V. 51. – №2. – P. 174–181.
5. Войнов Н.А., Земцов Д.А. // *Химия растительного сырья.* – Барнаул, 2016. – №2. – С.117–122.
6. Saifutdinov A.F., Beketov O.E., Ladushkin V.S., Nesterov G.A., *Distillation breakthrough reduces tower height, Hydrocarb. Process*, (2002) – 26.
7. Войнов Н.А., Земцов Д.А. // *Патент РФ* 2650761. – №2016111744; заявл. 29.03.2016; опубл. 17.04.2018. – Бюл. №11. – 12 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЦИРКОНСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

В.А. Казанцова, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Ю.В.Передерин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vak74@tpu.ru

В настоящее время цирконий применяется в ядерной энергетике, в виде конструкционного материала, в пиротехнике, по совокупности своих ядерных и технологических свойств цирконий является одним из лучших материалов оболочек ТВЭЛ-ов.

В рамках исследований был проведен процесс рудоподготовки цирконсодержащего концентрата.

Для раскрытия поверхности контакта взаимодействия кислоты с рудой проводилось измельчение на кольцевой мельнице «Rocklabs RM1000» цирконсодержащего концентрата в количестве 1000 г с диаметром зерен от 0,100 мм до 0,063 мм после измельчения на планетарной мельнице (рисунок 1), с последующим просеиванием руды на ситовом анализаторе.

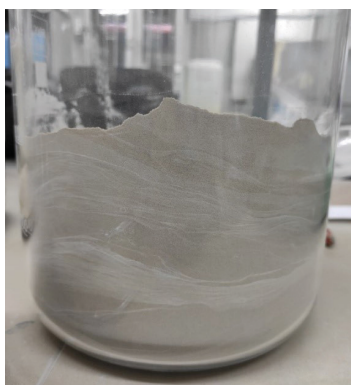


Рис. 1. Руда после измельчения на планетарной мельнице

Кольцевая мельница предназначена для тонкого сухого измельчения проб различных руд и нерудных материалов. Камерой размолы в ней является ёмкость объемом 2 л, а размольные тела – диски из карбида вольфрама. Следующей

стадией являлось просеивание измельченного материала с диаметром зерен от 0,100 мм до 0,063 мм с помощью ситового анализатора (рисунок 2).



Рис. 2. Руда после измельчения на кольцевой мельнице

На рисунке 3 представлен график зависимости выхода мелкой фракции от времени истирания.

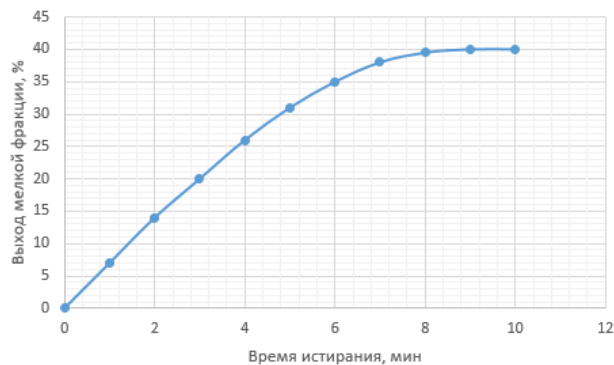


Рис. 3. График зависимости выхода мелкой фракции от времени истирания

В результате исследований получена зависимость выхода мелкой фракции от времени истирания.

Список литературы

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия тугоплавких редких металлов.* – М.: «Металлургия», 1991. – 439 с.
2. *ННЦ ХФТИ Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения, 1998.* – 92 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТУРБИНЫ НА ДЛИНУ ВОЛОКНА

Е.В. Каплёв, Д.Ю. Васильева

Научные руководители – к.т.н., доцент Л.В. Юртаева; к.т.н., доцент Р.А. Марченко

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, 2052727@mail.ru

Бумага является основным материалом для полиграфического производства. Даже трудно себе представить, что когда-то люди обходились без нее. В настоящее время в ЦБП, как правило, применяют дисковые и конические мельницы, которые относятся к ножевым размалывающим машинам [1].

В СибГУ им. М.Ф. Решетнева, на кафедре МАПТ ведутся исследования размола волокнистой суспензии с использованием безножевой экспериментальной установки «струя-преграда» (рис. 1). Установлено, что при безножевом способе размола, готовая продукция имеет повышенные прочностные показатели [2]. Поэтому исследования гидродинамических процессов в рабочих органах установки типа «струя-преграда» являются актуальными. Объектом исследования является продукция ОАО «Группа «Илим» в г. Братске – и беленая сульфатная листовая целлюлоза (БСЛЦ).

Размол волокнистой суспензии концентрацией 2%, насадка диаметром 0,002 м, давление внутри гидроцилиндра 12 МПа, расстояние от насадки до преграды 0,1 м. О качестве размола можно судить по средней длине волокна [3]. Именно этот показатель является самым важным в контроле процесса размола. На рисунке 2 представлен график зависимости изменения длины волокна от количества лопаток турбины.

Из полученных данных видно, что процент рубки волокна при размоле с 16-ю лопастями турбины выше (примерно на 5,16%), чем при размоле с 24-мя. Значит, при 24 лопастях волокно более фибриллировано, следовательно, присутствуют сильные межволоконные связи, нежели при 16 лопастях.

Это связано с тем, что при повышении количества лопастей преграды, увеличивается скорость вращения турбины, и как следствие, возрастает число контактов струи суспензии с лопатками, что в свою очередь увеличивает кавитационный эффект и сокращает время размола. Однако, установив более 24-х лопастей, они начнут перекрывать друг друга, и это приведет к затоплению струи, следовательно, удар струи о преграду станет слабее, как следствие, резко снизится прирост градуса помола.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при установке 24-х лопастей на преграде время размола является минимальным, а с увеличением числа лопастей преграды наблюдается увеличение времени обработки волокнистой суспензии.

Участие в XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» поддержано Красноярским краевым фондом науки.

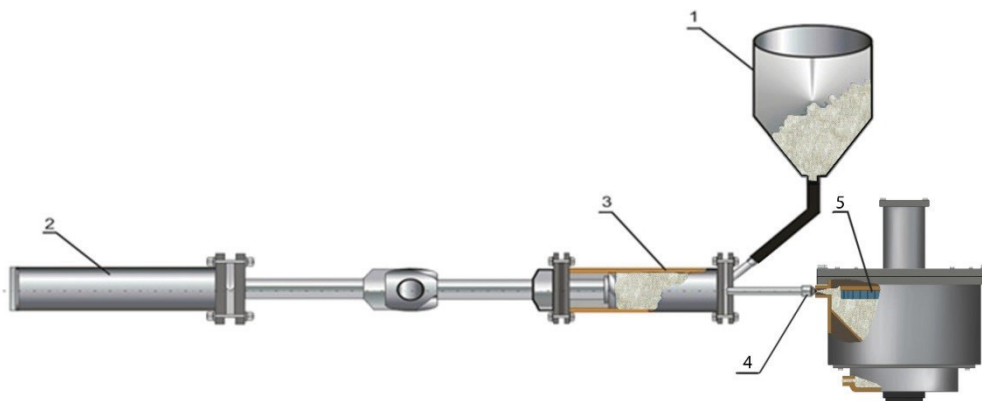


Рис. 1. Безножевая размольная установка типа «струя-преграда»

1 – емкость, 2 – приводной цилиндр, 3 – рабочий цилиндр, 4 – насадка, 5 – подвижная преграда

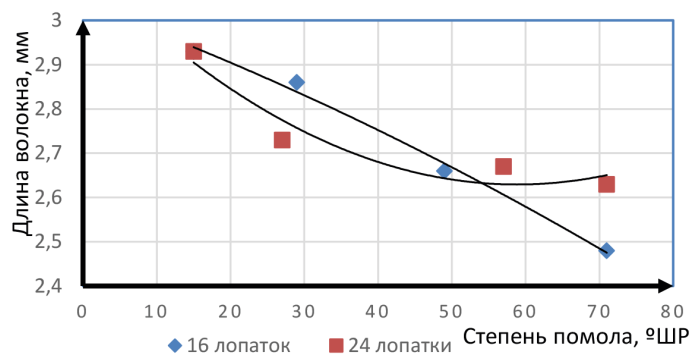


Рис. 1. Безножевая размольная установка типа «струя-преграда»

1 – емкость, 2 – приводной цилиндр, 3 – рабочий цилиндр, 4 – насадка, 5 – подвижная преграда

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: Дис. д.т.н. – Л., 1980. – 334 с.
2. Кутовая Л.В. Комплексный параметр процесса обработки волокнистых суспензий безножевым способом в установке типа «струя-преграда»: дис. к.т.н. – Красноярск, 1998. – 150 с.
3. Иванов С.Н. Технология бумаги – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ВЬЕТНАМСКИХ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД

Т.Б. Киеу, Ш.Х. Ле, В.А. Карелин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В.А. Карелин

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

С увеличением потребления титана потребность в природных ресурсах, таких как рутил, ильменит, анатаз и перовскит, заметно возрастает [1, 2]. Среди перечисленных выше минералов ильменит стал основным минералом для получения титановой продукции во Вьетнаме [3, 4]. Для очистки ильменита были разработаны различные методы – от обычной гравитационной, магнитной и электростатической сепарации до современной пенной флотации. Благодаря флотационному методу извлечение ильменита стало эффективным, но оказалось, что ильменитовые руды, расположенные во Вьетнаме, трудно отделить от жильных минералов.

Магнитная сепарация – один из методов намагничивания поверхности, который может увеличить магнетизм материала мишени и добиться его отделения от содержащихся в нем примесей. В настоящей работе проведены исследования по влиянию магнетита, обволакивающего частицы ильменита и титанаугита на их магнитные свойства.

Для эффективного отделения ильменита от титанаугита методом магнитной сепарации, частицы ильменита покрывали магнитным материалом за счет чего их намагничиваемость резко возрастала. Для усиления селективных свойств магнетитового покрытия в качестве депрессора добавляли силикат натрия, а качестве коллектора – олеат натрия.

На рис. 1 (а) показаны результаты исследований влияния рН на извлечение ильменита и титанаугита методом магнитной сепарации. Показано, что извлечение ильменита и титанаугита возрастает при изменении рН от 3,2 до 7,4 с максимумом при рН 7,4. Магнетит лучше покрывает поверхность минералов в нейтральных средах. На рис. 2 (б) приведены результаты исследований влияния концентрации олеата натрия на извлечение ильменита и титанаугита методом магнитной сепарации. Показано, что извлечение ильменита и титанаугита возрастает с увеличением концентрации олеата натрия за счет увеличения количества адсорбированного олеата натрия на минералах. При добавлении

магнетита извлечение ильменита и титанаугита возрастает примерно на 20%.

Из рис. 2 (а) и (б) видно, что в присутствии олеата натрия извлечение ильменита больше, чем титанаугита, поэтому магнитные свойства ильменита гораздо сильнее, чем у титанаугита. Таким образом, в присутствии олеата натрия магнетит обеспечивает лучшую намагничиваемость ильмениту, чем титанаугиту. Однако разность в извлечении ильменитом и титанаугитом не превышает 30%, что затрудняет их разделе-

ние. Также показано, что при добавлении силиката натрия извлечение ильменита практически не изменяется как при изменении величины рН, так и в зависимости от концентрации олеата натрия, а извлечение титанаугита в этих условиях заметно падает. Разность в извлечении ильменита и титанаугита возрастает до 53%. Таим образом силикат натрия избирательно влияет магнитные свойства поверхности ильменита и титанаугита, что приводит к улучшению эффективности их извлечения.

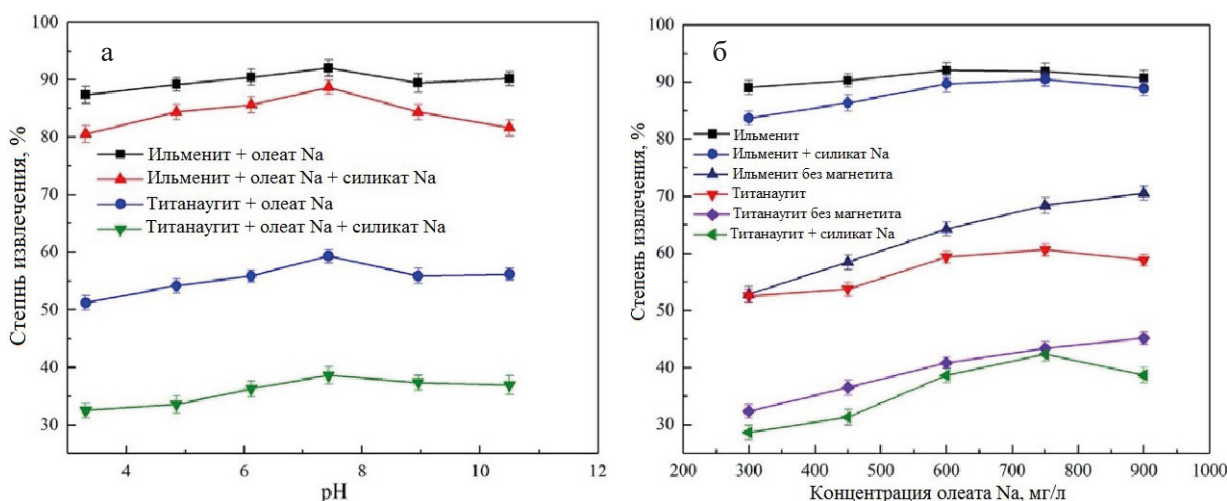


Рис. 1. Извлечение ильменита и титанаугита методом магнитной сепарации в зависимости от рН (а) и концентрации олеата Na (б) (а – олеат Na 600 мг/л, силикат Na 125 мг/л; б – рН 7,4, 125 мг/л силиката Na)

Список литературы

1. Samal S., Mohapatra B.K., Mukherjee P.S., Chatterjee S.K. // *J. Alloys Compd.*, 2009. – №474. – P. 484–489.
2. Zhai J., Chen P., Wang H., Hu Y., Sun W. // *Minerva*, 2017. – №1. – P. 13.
3. Kothari N.C. // *Int. J. Miner. Process*, 1974. – №1. – P. 287–305.
4. Fan X., Rowson N.A. // *Dev. Chem. Eng. Miner. Process*, 2000. – №8. – P. 167–182.

ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД ИЗ ВЬЕТНАМА

Ш.Х. Ле, Т.Б. Киеу, В.А. Карелин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В.А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, son.hut2006@gmail.com

Титан, благодаря сильным антикоррозионным свойствам и свойствам покрытий, играет исключительную роль в различных областях, таких как защита окружающей среды, медицинские устройства, аэрокосмическая, транспортная и военная промышленность [1–3]. За счет

постоянного потребления рутила ильменитовая руда становится основным сырьем для титановой промышленности [4]. Для обогащения ильменитовых руд обычно применяют методы гравитационной, электромагнитной и электростатической сепарации.

Обычно ильменит в рудах из Вьетнама представлен в виде частиц малого размера – песков, поэтому флотация, являющаяся одним из основных методов разделения, нашла наиболее широкое распространение в процессе обогащения ильменитовых руд [2]. В различных диапазонах pH катионы Fe^{2+} и Ti^{4+} , находящиеся на поверхности ильменита, могут взаимодействовать с анионным собирателем. Однако только половина катионов этих металлов, находящихся на поверхности частиц ильменита, выполняет роль активных центров, поэтому эффективность их взаимодействия с коллектором резко снижается. Поэтому, флотационные свойства ильменита в обычных условиях флотации по сравнению с другими оксидными минералами, такими как магнетит и рутил, даже при большом избытке коллектора очень плохие.

Для улучшения флотационных свойств исследуемых образцов ильменита проводили их ультразвуковую обработку. Для этого в ячейку из оргстекла устанавливали ультразвуковой зонд (мощностью 500 Вт). При проведении ис-

следований измеряли температуру пульпы; ее значение не превышало $40^{\circ}C$.

На рис. 1 показаны зависимости изменения степени извлечения методом флотации образцов ильменита после ультразвуковой обработки и без нее в зависимости от pH, времени воздействия ультразвука, его мощности и концентрации коллектора.

Показано, что исходный ильменит плохо флотируется в широком диапазоне pH. На кривых появляются два пика извлечения. Первый пик – при $pH=4-5$, при этом извлечение не превышает 37%.

При $pH > 6$ степень извлечения увеличивается, а затем наблюдается второй пик в диапазоне $pH=7-9$, где извлечение составляет примерно 53%. При $pH > 9$ или менее 4 степень извлечения снижается. Это происходит из-за сильной конкуренции между олеат-ионами NaOL и ионами OH^{-} в щелочном водном растворе. Оптимальный pH для флотации ильменита составляет от 4 до 6.

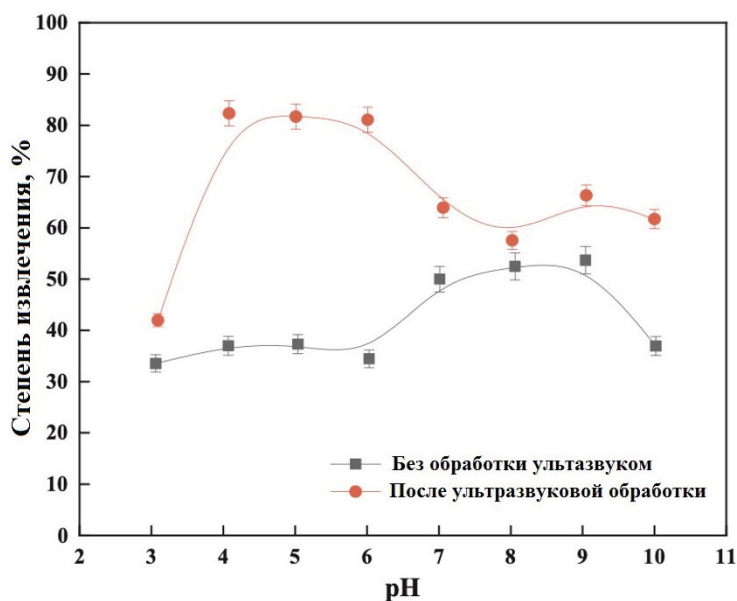


Рис. 1. Влияние ультразвуковой обработки на флотацию ильменита в зависимости от pH при концентрации $NaOL 2 \cdot 10^{-4} M$, времени ультразвуковой обработки 3 мин, мощности ультразвука 500 Вт

Список литературы

1. Найфонов Т.Б., Белобородов В.И., Захарова И.Б. Флотационное комплексных титановых и циркониевых руд. – Апатиты: Кольский научный центр, Горный институт, 1993. – 156 с.
2. Шон Хай Ле, Н.В. Карелина, В.А. Карелин Особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама // Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 457–458.

3. Tian J., Xu L., Wu H., Fang S., Deng W., Peng T., Sun W., Hu Y. // *J. Cleaner Prod.*, 2018. – V. 174. – P. 625–633.
4. Belardi G., Piga L., Quaresima S., Shehu N. // *Miner. Process.*, 1997. – V. 85. – P.145–156.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТИЛИЗБУТИЛКЕТОНА ИЗ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

М.А. Маевский

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

МИРЭА – Российский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78, rector@mirea.ru

Метилизобутилкетон (МИБК) является важным продуктом основного органического синтеза. Он используется при обработке целлюлозы, производстве красок, в качестве растворителя в процессах экстракции и депарафинизации.

Одним из развивающихся методов получения МИБК является одностадийный процесс его получения из изопропилового спирта (ИПС). В результате реакции образуется 6-ти компонентная смесь ацетон (АЦ) – ИПС – вода (В) – МИБК – метилизобутилкарбинол (МИБКБ) – диизобутилкетон (ДИБК). Для выделения целевого продукта из реакционной смеси ранее предложены схема, основанная на реализации первого заданного разделения в первой колонне, и схема, в которой используется процесс экстрактивной ректификации [1]. Другие варианты разделения не рассматривались.

В настоящей работе для разделения 6-ти компонентной смеси предложена схема, основанная на реализации промежуточного разделения (рисунок 1). Методом исследования является математическое моделирование в программном комплексе AspenPlus V.10.0. (уравнение NRTL). Математическая модель адекватно описывает

фазовое равновесие системы (ошибка не превышает 5 %).

Диаграмма парожидкостного равновесия характеризуется наличием 4-х бинарных (В-ИПС, В-МИБК, В-ДИБК, В-МИБКБ) и одного тройного азеотропа (ИПС-В-ДИБК). Концентрационный гексагон разбивается четырехмерной сепаратрической поверхностью, порожденной бинарным седловидным азеотропом В-ДИБК на 2 области дистилляции (устойчивые узлы – В и ДИБК, неустойчивый узел – АЦ).

Исходный состав смеси, поступающий в блок разделения, соответствует составу, образующемуся в реакционном блоке получения МИБК ($F^0=100$ кмоль/ч, $X_{\text{АЦ}}=49,34$ % мол., $X_{\text{ИПС}}=17,17$ % мол., $X_{\text{В}}=8,47$ % мол., $X_{\text{МИБК}}=19,27$ % мол., $X_{\text{МИБКБ}}=0,15$ % мол.). Параметры работы первой ректификационной колонны подобраны таким образом, чтобы в дистилляте полностью отделить три легколетучих компонента – ацетон, ИПС и воду. Вторая колонна предназначена для отделения АЦ от смеси ИПС-В. Целевой продукт МИБК отделяется от тяжелокипящих примесей в третьей колонне. Основными критериями оптимизации параметров работы ректификационных колонн являются минимальные энергозатраты и возможность выделения МИБК чистотой, отвечающей 99,82 % мол [2].

Представленная схема может составить конкуренцию предложенным в [1] вариантам разделения. Схема содержит меньшее количество ректификационных колонн, что приводит к упрощению технологии выделения МИБК, а, следовательно, к уменьшению капитальных затрат. Также преимуществом предложенной нами схемы является выделение МИБК в дистилляте, что обеспечивает более высокую степень чистоты продукта.

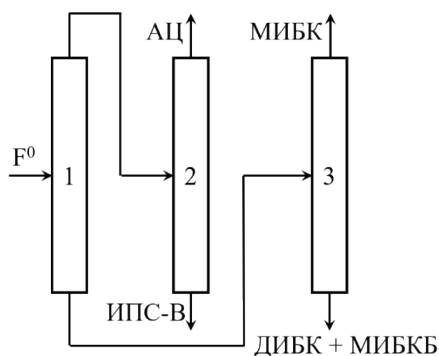


Рис. 1. Схема разделения смеси АЦ – ИПС – В – МИБК – МИБКБ – ДИБК

Таблица 1. Параметры работы ректификационных колонн, схемы разделения, представленной на рисунке 1

Колонна	Число теоретических тарелок	P, атм	Тарелка питания	Флегмовое число
1	36	1	30	1,2
2	36	0,7	31	2,1
3	20	1	12	0,5

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Рос-

сийской Федерации в рамках государственного задания по теме № 0706-2020-0020.

Список литературы

- 1) *Lei Z., Li J., Li C., Chen B. // Korean J. Chem. Eng., 2006. – V. 23. – P. 264–270.* 2) *Паспорт метилизобутилкетон C₆H₁₂O особо чистый СТП ТУ КОМП 2-674-13.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕВЕРСКОЙ ТЭЦ

Д.А. Муханов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

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

Сегодня объем накопленных золошлаковых отходов (ЗШО) на Северной ТЭЦ составляет 14,7 млн. тонн. Несмотря на очевидную рентабельность от использования [1], всего 10% ЗШО идет в производство.

Целью работы явилось исследование возможности извлечения оксида кремния из золошлаковых материалов Северной ТЭЦ.

Объектом исследования явилось ЗШО Северной ТЭЦ.

1. Определен химический состав ЗШО методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Прибор для проведения анализа: ДРОН 3М; скорость сканирования – 4град./мин.; угол скольжения пучка рентгеновских лучей – 2Θ. Результаты приведены в таблице 1.

Исходя из химического состава ЗШО (табл. 1) были сделаны следующие выводы:

- $M_o = 0,04 < 0, 1$ – ЗШО кислый, низкокальциевый, инертен. Обладает пуццолановыми свойствами [2].

Исходя из информации, полученной в ходе проработки литературы [3], была разработана технологическая блок схема получения высокодисперсного диоксида кремния из ЗШО Северной ТЭЦ методом автоклавного выщелачивания (рис. 1).

Данная технологическая блок схема основана на том, что раствор NaOH способен эффективно растворить диоксид кремния.

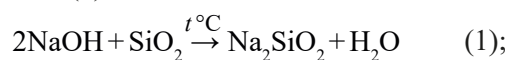
Скорость протекания процесса увеличивается с уменьшением дисперсности частиц кремнезема при увеличении температуры и давления процесса.

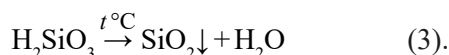
Согласно данной технологической блок схеме, сырье в виде пульпы подается в автоклав (1), (реак. 1).

Оптимальные условия для выделения аморфной фазы при гидрощелочной обработке: $t = 1000^\circ\text{C}$; $T = 2,5$ ч; $C_{\text{NaOH}} = 50\%$.

Оптимальные условия процесса осаждения SiO₂ из растворов силиката натрия: $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 40\%$; $t = 23^\circ\text{C}$; $T = 2,5$ ч; pH осаждения – 8; t сушки – 300°C.

Далее подогретая смесь попадает в непрерывно действующий отстойник (2), (реак. 2, 3), где выделяется, выпавший в осадок SiO₂. Затем раствор отфильтровывается в рукавном фильтре (3), промывается в ванной (4) от кислоты и снова подается на рукавный фильтр (5). И в заключение осадок подвергается сушке в барабанной сушилке (6).





В результате исследования определен химический состав и характеристики золошлаковых материалов Северной ТЭЦ. Исходя из химиче-

ского состава ЗШО выяснено, что преобладающим компонентом является SiO_2 (59,33 мас. %). В качестве возможности извлечения SiO_2 из ЗШО Северной ТЭЦ, предложена технологическая блок-схема выделения SiO_2 методом автоклавного выщелачивания.

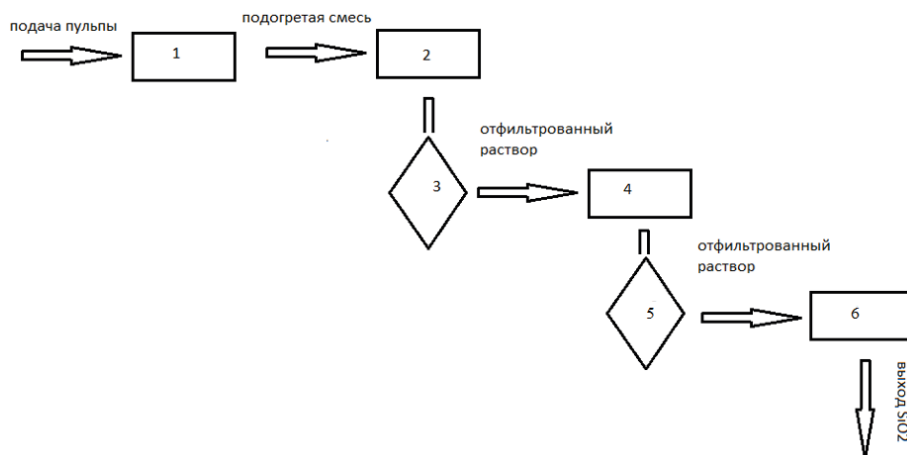


Рис. 1. Технологическая блок-схема выделения SiO_2

1 – Автоклав; 2 – Отстойник; 3, 5 – Рукавный фильтр; 4 – Ванна; 6 – Барабанная сушилка

Таблица 1. Химический состав ЗШО Северной ТЭЦ

Сырье	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
зола	59,33	20,37	4,83	2,31	1,45	2,44	0,56

Список литературы

1. Чуйченко И.А. // Наука сегодня: Глобальные вызовы и механизмы развития, 2018. – №1. – С. 65–66.
2. ГОСТ Р 25818-2017. Золо-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 30 с. – Государственные стандарты.
3. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л. Процессы выщелачивания. – М.: Стройиздат, 2007. – 120 с.

РУДОПОДГОТОВКА ЦИРКОНСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ

Ю.Л. Орешкина, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
 Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Ю.В. Передерин
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, ylo1@tpu.ru

В работе рассмотрен процесс рудоподготовки цирконсодержащего концентрата. Измельчение концентрата, как подготовительный процесс для последующей комбинированной технологии извлечения циркония должно обеспечить увеличение удельной поверхности циркония [1].

Исходный цирконсодержащий концентрат с диаметром зерен 0,063–1000 мкм в количестве 200 грамм подвергался ситовому анализу (рисунок 1, а). Выход зерен диаметром 0,063 мм составил 5%.

Для повышения реакционной способности сход измельчался в лабораторной планетарной

мономельнице «Pulverisette 6». В мельнице камерой размола является контейнер из легированной стали, а размольные тела – шары из стали ШХ-15 диаметром 1 см. Диаметр частиц после измельчения составил 0–0,150 мм (рисунок 1, б). Скорость вращения мельницы – 360 об/мин. Измельчение – сухое без добавок химических реагентов. Время проведения процесса измельчения – 6 минут.

Механоактивация руды при измельчении изменяется в зависимости от времени измельчения [2]. На рисунке 2 представлена динамика из-

менения процесса измельчения для цирконового концентрата.

Каждая проба после цикла измельчения подвергалась ситовому анализу для определения гранулометрического состава.

На графике (рисунок 2) указанные значения являются усреднёнными, для каждой точки проводилось пять экспериментов.

В ходе проделанной работы была получена 200 кг зависимости содержания фракции меньше 0,063 мкм от времени измельчения цирконсодержащего концентрата.



Рис. 1. Цирконсодержащий концентрат: а – исходный цирконсодержащий концентрат с диаметром зерен 0,063–1000 мкм; б – цирконсодержащий концентрат после измельчения

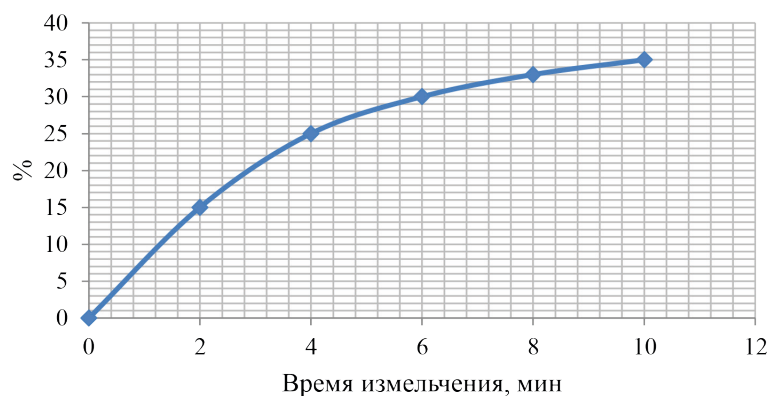


Рис. 2. График зависимости содержания фракции меньше 0,063 мкм от времени измельчения цирконсодержащего концентрата

Список литературы

1. Баранов В.Ф. Современная мировая практика в области рудоподготовки (зарубежный опыт). – М.: Обогащение руд. – №3. – 2004. – С.41–46.
2. Биленко Л.Ф. Закономерности измельчения в барабанных мельницах. – М.: Недра, 1984 – 198 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ЭТАНОЛ–ВОДА–ХЛОРБЕНЗОЛ

Е.А. Охлопкова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, Россия, Москва, просп. Вернадского, д. 78, mirea@mirea.ru

В производствах основного органического и нефтехимического синтеза, как правило, образуются многокомпонентные смеси, содержащие азеотропы и сепаратрические многообразия различной размерности, накладывающие термодинамические ограничения на процесс разделения [1]. Для разделения таких смесей требуются специальные методы, к которым относятся экстрактивная ректификация, гетероазеотропная ректификация, ректификация при варьировании давления и т.д. [2]. Известны приемы разделения, основанные на комбинировании различных ректификационных методов, например, автоэкстрактивная-гетероазеотропная ректификация [3].

В данной работе предлагается разделение промышленной смеси этанол–вода–хлорбензол [4] автоэкстрактивной-гетероазеотропной ректификацией с использованием разделяющего агента – хлорбензола. Принципиальная технологическая схема разделения (рисунок 1) состоит из 2 ректификационных колонн, работающих при атмосферном давлении, и флорентийского сосуда.

В первой колонне происходит разделение на смесь вода–хлорбензол азеотропного состава, выделяющуюся в дистилляте, и зеотропную смесь этанол–хлорбензол, которая выделяется в кубовом потоке. Азеотропная смесь далее направляется во флорентийский сосуд, где расслаивается на водный и органические слои. Верхний слой, обогащенный хлорбензолом,

возвращается в первую колонну. Разделение зеотропной смеси этанол–хлорбензол происходит во второй ректификационной колонне, часть кубового потока, обогащенного хлорбензолом, также возвращается в первую колонну.

Использование в качестве разделяющего агента хлорбензола позволяет избежать загрязнение смеси введением в систему дополнительного вещества.

Работоспособность схемы подтверждена расчетом в программном комплексе Aspen Plus® V10. Для расчета выбраны модуль RadFrac и параметры, обеспечивающие получение веществ товарного качества. Статические параметры работы ректификационных колонн приведены в таблице 1.

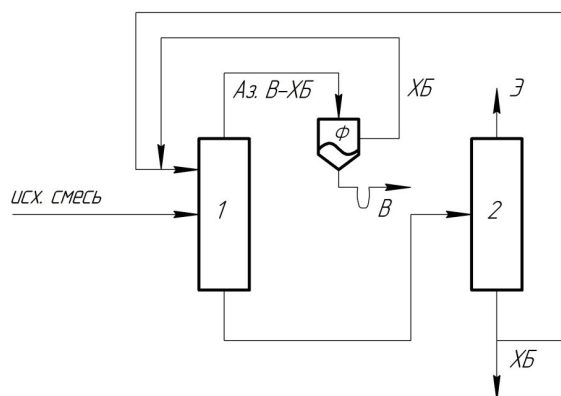


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема разделения смеси этанол (Э) – вода (В) – хлорбензол (ХБ)

Таблица 1. Статические параметры работы ректификационных колонн

Колонна	Количество теоретических тарелок	Тарелка питания	Тарелка подачи рециклового потока	Флегмовое число
1	30	26	4	3,00
2	30	28	–	3,00

Список литературы

1. Тимофеев В.С. *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. – М.: Высш. Шк., 2010. – 408 с.
2. Фролкова А.К. *Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы*. Монография. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. – 192 с.
3. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. // *Тонкие химические технологии*, 2010. – Т. 5. – №6. – С. 27–31.

4. Лазуткина Ю.С., Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф. // Тонкие химические технологии, 2015. – Т. 10. – №3. – С. 50–55.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ ЦЕЗИЯ С КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-МЕДИ

И.А. Пивоваров

Научный руководитель – д.х.н., профессор отделения ядерно-топливного цикла И.И. Жерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ivan271294@gmail.com

Композитный сорбент на основе двойного ферроцианида калия-меди, иммобилизованного в полимерной матрице натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, обладает по отношению к ионам цезия-137 селективностью и высокой степенью извлечения. А также проявляет ряд ценных свойств: химическая и термическая стойкость, механическая прочность.

Целью данной работы является выбор наиболее эффективного десорбирующего агента и условий десорбции ионов цезия с поверхности композитного сорбента.

Процесс десорбции ионов цезия с поверхности двойного ферроцианида калия-меди,

иммобилизованного в полимерную матрицу карбоксиметилцеллюлозы, был исследован в статических условиях. Для изучения десорбции ионов цезия с поверхности синтезированного сорбента использовали насыщенный по ионам цезия (60 мг/г) сорбент. Образцы насыщенного сорбента помещались в 50 мл десорбирующего раствора при периодическом перемешивании в течение 8 часов при температуре 298 К. По истечении времени контакта сорбента с десорбирующим раствором его отделяли фильтрованием через фильтр «синяя лента». Далее определяли концентрацию цезия в десорбате спектрофотометрическим методом.

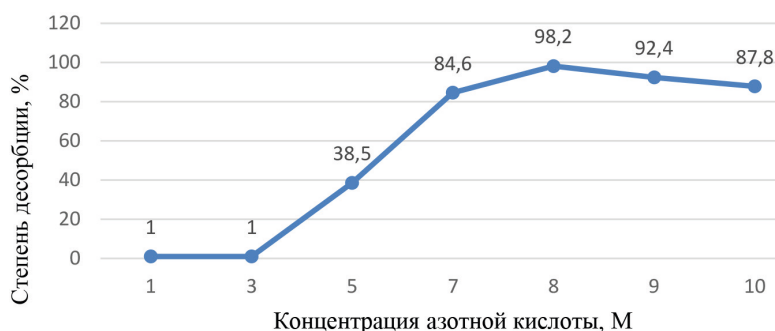


Рис. 1. Зависимость степени десорбции ионов цезия от концентрации азотной кислоты



Рис. 2. Зависимость степени десорбции ионов цезия от концентрации хлорида аммония

В качестве десорбирующего раствора использовалась азотная кислота различной молярности и хлорид аммония.

Наиболее эффективным десорбирующим агентом является 8 М азотная кислота. Степень десорбции составляет до 98,2% (рисунок 1). При использовании в качестве десорбирующего раствора хлорида аммония, наивысшая степень десорбции составляет до 96,2% при концентрации хлорида аммония 1 моль/л (рисунок 2).

На величину сорбционной емкости влияет количество циклов сорбции/десорбции.

Оценка числа циклов сорбции/десорбции осуществлялась следующим образом: сорбент насыщался ионами цезия, после чего экспе-

риментально определялась его сорбционная емкость. Далее образец обрабатывался десорбирующим раствором хлорида аммония с концентрацией 1 моль/л или 8 М азотной кислотой, после чего определялась содержание цезия в десорбате. После проведения цикла сорбции/десорбции сорбент повторно насыщали ионами цезия для определения сорбционной способности.

При использовании в качестве десорбирующего агента 8 М азотную кислоту оптимальное число циклов сорбции/десорбции составляет 6 циклов. При использовании в качестве десорбирующего агента 1 моль/л раствор хлорида аммония оптимальное число циклов сорбции/десорбции составляет 12 циклов.

Список литературы

1. Тананаев И.В. *Химия ферроцианидов* / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов. – М: Наука, 1971. – 320 с.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕМЕШИВАЮЩИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ВЯЗКИХ И НЕВЯЗКИХ СРЕД

В.А. Санникова, А.А. Рабина

Научный руководитель – начальник центральной лаборатории С.Н. Пронина

Кемеровское акционерное общество «Азот»

650021, Россия, г. Кемерово, ул. Грузовая, стр. 1, taskaeva.viktoriya@mail.ru

Перемешивание веществ, имеющих одинаковое либо различное агрегатное состояние, широко используется в химической промышленности для успешного проведения химических процессов и достижения гомогенности растворов. Большинство перемешивающих устройств, известных на сегодняшний день, рассчитаны на работу при определенной вязкости среды с определенным числом оборотов. Для сред, изменяющих свою вязкость во времени, используются двухмешалочные системы, эксплуатация которых часто сопряжена с рядом трудностей, либо универсальные перемешивающие устройства, эффективность которых зачастую недостаточна.

Нами были проведены сравнительные испытания нескольких типов перемешивающих устройств: рамная мешалка, винтовая мешалка, сабельно – якорная мешалка ЕКАТО Paravisc, которая является одним из лучших перемешивающих устройств в вязких средах. Также нами разработан новый тип мешалки – волновая мешалка.

Проведены испытания образцов перемешивающих устройств в вязких и невязких средах при различных скоростях вращения, а так же для определения наличия и объема мертвых зон.

Ниже в таблице представлены результаты перемешивания различными типами мешалок до гомогенизации в вязких и невязких средах.

В вязкой среде разработанная нами модель мешалки на 30% эффективнее сабельно-якорной мешалки ЕКАТО Paravisc. В невязкой среде

Таблица 1.

Тип мешалки	Время перемешивания условной смеси до гомогенизации в вязкой среде, ч.	Время перемешивания условной смеси до гомогенизации в невязкой среде, ч.
Волновая	0,132	0,418
Сабельно-якорная	0,190	1,000
Рамная	1,000	0,318
Винтовая	0,201	0,851

разработанная волновая мешалка уступает только рамной мешалке.

Также отмечено, что при перемешивании сабельно-якорной мешалкой наблюдается застой в зоне перемешивания. При перемешивании разработанной нами конструкции мешалки зона горизонтального потока переходит в зону вертикального подъема, благодаря чему в реакторе отсутствуют застойные зоны (рис. 1).

Выводы

1. Разработанная нами конструкция мешалки оказалась высокоэффективной в вязких средах, при этом способность к перемешиванию в невязких средах остается достаточно высокой, в отличие от специализированных мешалок для высоковязких сред.

2. Конструкция рекомендуется к внедрению на производствах, где необходимо перемешивание вязких сред, либо сред, меняющих вязкость в процессе реакции.

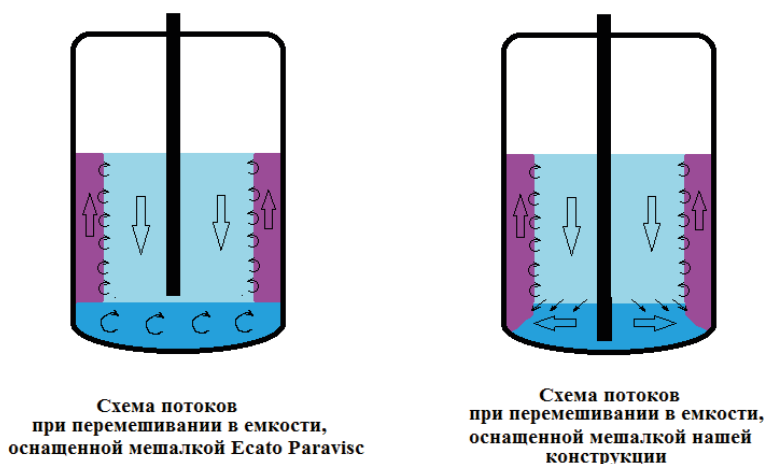


Рис. 1. Сравнение схем потоков условной смеси

ТВЕРДОФАЗНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОДУКТОВ АПАТИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Сергеев

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет
199106, Россия, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, rectorat@spmi.ru

Извлечение и разделение редкоземельных металлов (РЗМ) из сильноокислых сложных растворов, образующихся при переработке апатитового концентрата без изменения их потребительских характеристик с применением экстракционного метода относится к комплексному использованию техногенных отходов и производственных растворов в рамках рационального природопользования.

Задачей исследования является разработка экологически безопасных технологических решений, позволяющих снизить наличие примесных компонентов в экстрагируемых индивидуальных соединениях РЗМ без изменения

физико-химических свойств целевого продукта фосфорных удобрений – фосфорных кислот.

В основном существующие технические решения связаны с получением суммарного концентрата металлов, кроме того, не учитывается изменение спроса на РЗМ. Таким образом, появляется высокий риск снижения рентабельности технических решений. Главное отличие предлагаемых решений заключается в попутном разделении РЗМ в процессе извлечения из продуктов переработки апатитового концентрата без изменения их потребительских характеристик.

Научной методологией является системный анализ процессов химической технологии, основанный на термодинамической и кинетической

стратегии фундаментальных исследований как традиционных экстракционных и ионообменных способов извлечения, так и новых экстракционно-хроматографических с использованием активных полидентатных экстрагентов на твердом носителе [1]. В качестве объекта исследования использованы модельные и технологические растворы выщелачивания апатитовых руд.

Предлагаемая технология основана на противоточном контакте исходных технологических растворов и экстрагентов (рисунок 1). Очистку экстрагентов от сопутствующих в технологических растворах примесей железа (III) и титана осуществляют с использованием растворов щавелевой кислоты [2]. Степень извлечения примесных компонентов в сумме составляет более 97%. Полученный раствор железа и титана направляют на регенерацию для повторного использования.

Основные количественные показатели технических решений:

- степень извлечения РЗМ из растворов переработки апатитового концентрата составляет не менее 90 %;
- коэффициенты разделения смежных РЗМ принимают значение не менее 2 ($Yb/Er=9$; $Er/Dy=4,8$; $Dy/Eu=3,7$ $Eu/Nd=9,6$; $Gd/Nd=20,7$; $Gd/Eu=2,2$ со значением емкости по компоненту порядка 0,1 моль/кг);
- содержание соединений примесных (редкоземельных) металлов в целевых компонентах не более 5 %;
- содержание индивидуального компонента в соединении не менее 90 %;
- общие потери экстрагента составили не более 1 % за цикл.

Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 от 22.04.2019.

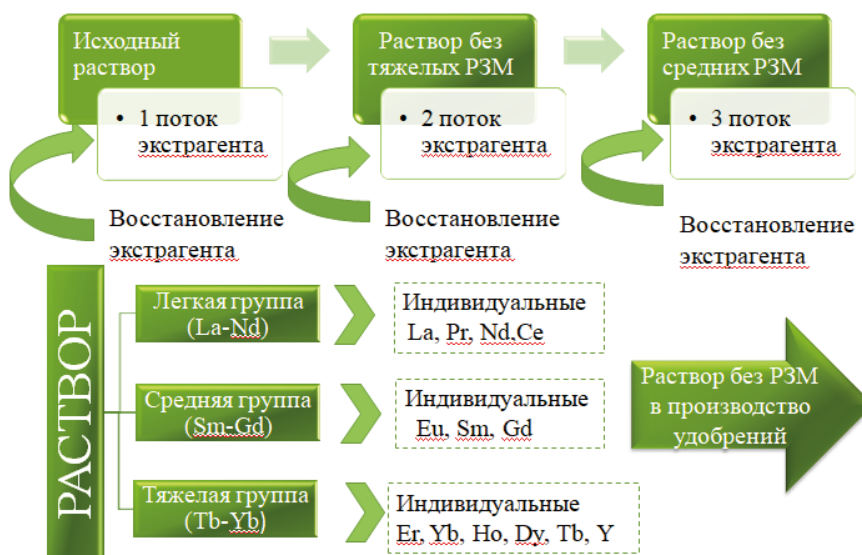


Рис. 1. Схема технологии получения РЗМ из апатита

Список литературы

1. Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Ponomareva M.A., Pina A.P., Fedorov A.T. // *Metals*, 2020. – №10(5). – P. 687.
2. Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Fedorov A.T., Alferova D.A. // *Обогащение руд*, 2020. – №5. – С. 30–34.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОТОРНОГО ГОМОГЕНИЗАТОРА

С.А. Синчинов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
 Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Ю.В. Передерин
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, sinchinov98@mail.ru

Гуминовые вещества (гуминовые кислоты, в частности) используются в промышленности в качестве удобрений в сельскохозяйственной промышленности, а также в ядерной отрасли как дезактиватор радиоактивных изотопов. Исходным сырьём для получения гуминовых веществ является торф и уголь [1].

Исследован процесс интенсификации получения гуминовых веществ с использованием роторного гомогенизатора.

В исследовании за основу была взята принципиальная схема патента RU №2213452 «Способ получения стимулятора роста для растений», в котором основной аппарат является автоклав. С целью интенсификации процесса автоклав был заменён роторным гомогенизатором с сохранением технологических стадий. Основные узлы аппарата: система труб для циркуляции смеси и отбора проб, емкость для смешения, двигатель и гомогенизирующая головка (ротор и статор) (рисунок 1). В работе использовался гидромодуль (отношение водной части к твердой) равный 7,8 : 1. Сырьё подвергалось переработке с выходом по гуминовым веществам 22 г/л.



Рис. 1. Процесс гомогенизации

Для определения содержания гуминовых веществ после процесса их извлечения из торфа использовался ГОСТ 9517–94 [2]. По данной методике исходный торф (добытый на месторождении Томской области) был измельчён в истирателе и просеян с целью получения фракции до 2 мм с помощью ситового классификатора. В роторный гомогенизатор заливалась вода с

целью заполнения рабочего объёма аппарата, затем в воду помещался торф и проводился процесс гомогенизации, после чего приливалась аммиачная вода. В начальный момент времени (добавление аммиачной воды) и через каждые 2 минуты проводился отбор проб с целью определения содержания гуминовых веществ. Из каждой пробы была отобрана аликвота объёмом 100 мл. Жидкая и твердая фазы были разделены при помощи центрифугирования при 2000 об/мин, однако разделение было невозможно из-за малого количества жидкости, поэтому было принято решение разбавить её водой в соотношении 1 : 1, вследствие чего разделение стало возможным. После центрифугирования жидкая фаза объёмом 100 мл подвергалась взаимодействию с соляной кислотой (рисунок 2). В ходе реакции образовывался осадок, который был отфильтрован и просушен при температуре 90 °С в течении 60 минут, а затем взвешен.



Рис. 2. Раствор после реагирования с соляной кислотой

В результате пересчёта массы сухого осадка на содержание гуминовых кислот в исходном растворе были получены следующие данные: содержание в исходном растворе гуминовых кислот при использовании роторно-пульсационного гомогенизатора = 22 г/л, а при использовании автоклава (данные взяты из патента) = 4,8 г/л. Исходя из этого, увеличение выхода гуминовых кислот по предложенной технологии составляет 4,6 раз.

Следующим этапом исследования является изучение процесса выделения гуминовых веществ при других гидромодулях.

Список литературы

1. Кухаренко Т.А. *Химия и генезис ископаемых углей* / Т.А. Кухаренко. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу, 1960. – 156 с.
2. ГОСТ 9517-94. *Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот [Текст] – Взамен ГОСТ 9517-76; Введ. с 01.01.97.* – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 11 с.

РАЗРАБОТКА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ФТОРОВОДОРОДА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ 70 % ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

В.С. Соловьёв¹, И. Амеличкин², Р. Медведев²
Научный руководитель – к.б.н., доцент А.С. Сачкова

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vss59@tpu.ru

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

Растущие год от года запасы ОГФУ побудили исследователей разработать способ его переработки и возвращения в промышленность как самого урана, так и не менее важного элемента – фтора. Так была разработана технология конверсии гексафторида урана с получением в качестве продукта 70 % плавиковой кислоты, однако кислота такой концентрации не нашла применения, что привело к необходимости ее складировать.

Для решения этой проблемы было предложено подвергнуть полученный продукт ректификации. При этом высококипящим компонентом является вода. В виде дистиллята отводится безводный фтороводород, кубовый продукт – плавиковая кислота с концентрацией 40 % масс.

Ректификацию осуществляют в интервале флегмового числа, равного 2–5. Температура в дефлегматоре колонны равняется 19,6 °С, что соответствует температуре конденсации чистого фтористого водорода. Температуру выходящих из куба колонны паров держат в пределах 115–130 °С. В результате чего в кубе колонны получают 40–45 % плавиковую кислоту, а в дистилляте безводный HF с содержанием основного вещества не менее 99,95 % масс. [1].

Куб колонны обогревается через выносные теплообменники, оборудованные индукционными

ми нагревательными элементами, генератором индукционного тока, замкнутой системой водяного охлаждения индуктора и блока управления. В качестве материала для индукционного нагревателя был выбран стеклопластик, футерованный PTFE, что позволяет его использовать в среде 40 % плавиковой кислоты.

В ходе выполнения технологических расчетов были определены следующие параметры колонны, производительностью по сырью (70 % HF) 5100 тонн/год:

- 1) Число колпачковых тарелок: 12;
- 2) Межтарельчатое расстояние – 400 мм;
- 3) КПД тарелок – 0,45;
- 4) Внутренний диаметр колонны – 600 мм;
- 5) Конденсатор – полный, охлаждаемый рассолом хлористого кальция, с тепловой нагрузкой 163,85 кВт;
- 6) Испаритель – выносной, индукционного нагрева, с тепловой нагрузкой 219,21 кВт;

На основании технологического, гидравлического расчетов разработана конструкция основного аппарата – ректификационной колонны для участка производительностью 319,7 кг/ч по безводному фтороводороду. Предложено использовать индукционные выносные нагреватели куба.

Список литературы

- 1) R.L. Jarry and W. Davis, "The Vapor Pressure, Association and Heat of Vaporization of Hydrogen Fluoride", *J. Phys. Chem.* – Vol. 57. – №6. – P. 600–604. Jun., 1953, doi: 10.1021/j150507a016.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ МНОГОТРУБНОГО ПЛЕНОЧНОГО РЕАКТОРА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО АЛКИЛБЕНЗОЛА

А.А. Солопова, И.О. Долганова, И.М. Долганов

Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник ОХИ ТПУ И.О. Долганова

Томский политехнический университет

634050, Россия, Томская обл., Томск, пр. Ленина, 30, anastasiasolopova@ro.ru

Алкилбензолсульфоокислота с длиной боковой цепи 10–13 атомов углерода, используемая в качестве сырья для производства синтетических моющих средств, получается сульфированием линейных алкилбензолов, преимущественно в многотрубных плёночных реакторах. Органическое сырьё равномерно подаётся в трубки реактора и в виде плёнки стекает по внутренней поверхности каждой. Газовая смесь с содержанием сульфорирующего газа до 5,5 % об. равномерно распределяется по всем трубкам реактора. Реакция сульфирования линейных алкилбензолов протекает с большим тепловыделением, охлаждение реакционной смеси осуществляется водой снаружи в охлаждающей рубашке. Образование побочных веществ, таких как тетралины и сульфоны [1], ухудшает качество продуктов, что обуславливает необходимость проведения периодических промывок реакционных трубок водой.

На примере процесса получения алкилбензолсульфоокислоты ЛАБ-ЛАБС была разработана математическая модель процесса сульфирования алкилбензолов [2–3]. Разработанная

математическая модель процесса сульфирования линейных алкилбензолов позволяет прогнозировать влияние технологических параметров и состава сырья на объём и качество получаемой продукции. Применение разработанной математической модели позволило решить важную задачу по оптимизации работы действующей установки [3].

При расчёте концентраций алкилбензолсульфоокислоты в продуктивном потоке на математической модели величина погрешности не превышает 1,5%, что не выше погрешности документа, поэтому модель можно считать адекватной.

В ранее опубликованных работах приведён анализ влияния технологических параметров процесса сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом на показатели качества получаемого продукта. В работе [4] даны доказательства присутствия алкилароматических соединений в сырьевом потоке, что позволяет говорить об их влиянии на оптимальные условия проведения процесса.

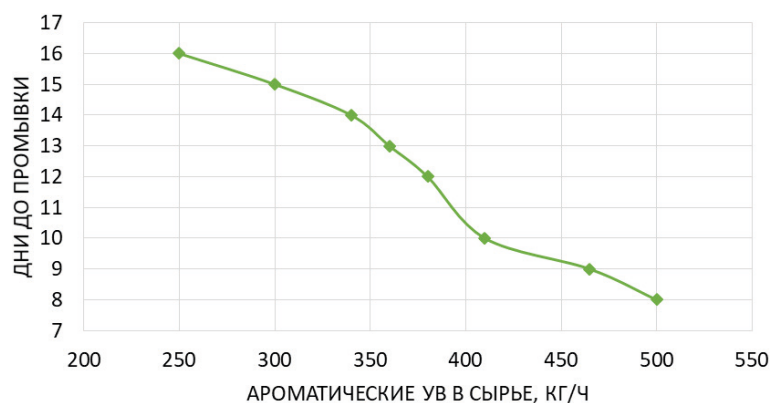


Рис. 1. Зависимость продолжительности межпромывочных периодов от концентрации ароматических углеводородов в сырье

К важным достоинствам математической модели относится то, что она позволяет рассчитывать продолжительность межпромывочных циклов в зависимости от концентрации ароматических соединений в сырье (рис. 1).

Таким образом, длительность межпромывочных периодов реактора сульфирования может быть рассчитана заранее в зависимости от содержания ароматических соединений в исходном сырье.

Список литературы

1. Molever K. *Monitoring the Linear Alkylbenzene Sulfonation Process Using High-Temperature Gas Chromatography // Journal of Surfactants and Detergents*, 2015. – V. 8. – №2. – P. 199–202.
2. Dolganova I., Dolganov I., Ivanchina E., Ivashkina E., *Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation // J. Surfactants Deterg.* – 018. – V. 21. – P. 175–184.
3. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Солопова А.А., Долганова И.О., Пасюкова М.А. *Влияние конструкционных и технологических параметров пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола на скорость образования побочных продуктов с применением метода математического моделирования // Мир нефтепродуктов*, 2020. – №2. – С. 42–49.
4. Ivanchina E., Ivashkina E., Dolganova I., Frantsina E., Dolganov I. *Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis // Chem. Eng. J.*, 2017. – V. 329. – P. 250–261.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО АППАРАТА

О.И. Сычева, И.П. Семенов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.А. Писаренко

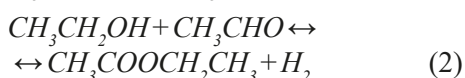
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

ИТХТ им. М.В. Ломоносова

119571, Россия, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86, KseniaSy4eva@yandex.ru

Традиционным процессом получения этилацетата является процесс на основе этанола и уксусной кислоты по методу этерификации [1].

Более современным и актуальным с точки зрения использования возобновляемого растительного сырья является процесс получения этилацетата методом каталитического дегидрирования этанола [2]:



Для данного процесса исследователям удалось достичь приемлемых показателей процесса (конверсия за проход на уровне 50%, селектив-

Расчёты показали, что при максимальном содержании ароматических углеводородов в сырье 498,76 кг/ч длительность цикла составляет 8–9 дней, а при минимальном содержании ароматических углеводородов – 238,63 кг/ч длительность цикла составляет порядка 15–16 дней.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 20-38-90103.

Пасюкова М.А. *Влияние конструкционных и технологических параметров пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола на скорость образования побочных продуктов с применением метода математического моделирования // Мир нефтепродуктов*, 2020. – №2. – С. 42–49.

Ivanchina E., Ivashkina E., Dolganova I., Frantsina E., Dolganov I. *Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis // Chem. Eng. J.*, 2017. – V. 329. – P. 250–261.

ность 95%) в условиях адиабатических реакторов с фиксированным слоем катализатора и паровой фазой потока на основе гетерогенных медь-цинковых катализаторов [3, 4, 5].

Известно, что совмещение стадии реакции и разделения в одном аппарате приводит к существенному положительному эффекту как в эксплуатационных, так и в капитальных затратах. При разработке авторами совмещенного реакционно-ректификационного процесса было проведено исследование влияния фазы проведения процесса (паровая/жидкая) на показатели процесса. Для этого был проведен ряд экспериментов на проточной лабораторной установке с использованием катализатора НТК-4 (рис. 1).

В результате экспериментов были получены составы реакционных смесей и рассчитаны показатели процесса (таблица 1).

Проведенные экспериментальные исследования показали:

1) Во всем диапазоне температур/давлений, обеспечивающих жидкую фазу процесса конверсия не превышает 9,4%. Селективность при этом достигает 99,8%.

2) Во всем исследуемом диапазоне температур/давлений при переходе из жидкой фазы в паровую показатели процесса и состав реакционной смеси изменяются незначительно.

Проведенные исследования показывают, что проведение процесса синтеза этилацетата дегидрированием этанола на промышленном медь-цинковом катализаторе в условиях реакционно-ректификационного аппарата возможно, низкие значения конверсий, полученные в экспе-

риментах, не являются негативным фактором, так как при реализации совмещенного процесса условия постоянного отвода продуктов реакции позволят избежать ограничений, связанных с низкой конверсией.

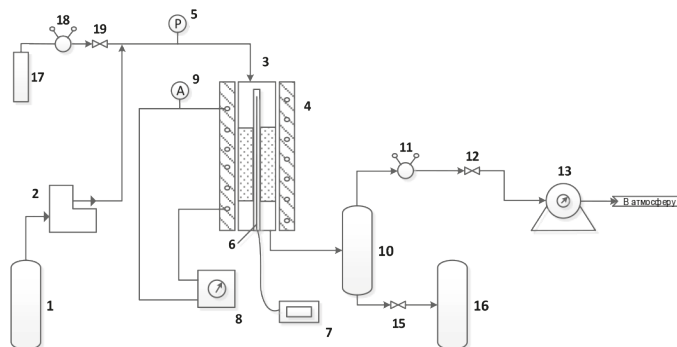


Рис. 1. Схема лабораторной установки

1 – емкость с сырьем, 2 – насос, 3 – стальной реактор с катализатором, 4 – печь, 5 – манометр, 6 – подвижная термопара, 7 – прибор для измерения температуры, 8 – ЛАТР, 9 – амперметр, 10 – сепаратор, 11, 12, 15, 18, 19 – редукторы и вентили, 13 – газовый счетчик, 16 – емкость для реакционной массы, 17 – баллон с водородом

Таблица 1. Результаты экспериментов

№ оп.	P, МПа	T, °C	Фаза	Конверсия, %	Селективность, %	Концентрация, % масс.				
						Этанол	Этилацетат	Ацетальдегид	Сумма «тяжелых»	Вода
1.1	5,5	240	жидкая	5,2	99,8	90,04	4,95	0,01	0,00	5,00
1.2	5,0	240	паровая	5,4	99,8	89,84	5,15	0,01	0,00	5,00
2.1	4,5	230	жидкая	5,3	99,8	89,98	5,01	0,01	0,00	5,00
2.2	4,0	230	паровая	5,5	99,8	89,77	5,22	0,01	0,00	5,00
3.1	3,5	210	жидкая	6,7	95,9	88,62	6,12	0,21	0,05	5,00
3.2	3,0	210	паровая	6,9	94,3	88,49	6,14	0,32	0,05	5,00
4.1	2,5	190	жидкая	9,4	93,3	86,06	8,34	0,45	0,15	5,00
4.2	2,0	190	паровая	10,1	92,6	85,42	8,87	0,54	0,17	5,00

Список литературы

1. Чащин А.М., Глухарева М.И. Производство ацетатных растворителей в лесохимической промышленности. – М.: Лесная промышленность, 1984.
2. Process for the preparation of ethyl acetate: US 6,809,217 B1 US.
3. Santacesaria E, et al. Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts. Chem. Eng. J., 2012. – Vol. 179. – P. 209.
4. A.B. Gaspar, F.G. Barbosa, S. Letichevsky, L.G. Appel «The one-pot ethyl acetate syntheses: The role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. Applied Catalyst A: General, 2010. – P. 113.
5. Меньщиков В.А., Гольдштейн Л.Х., Семенов И.П. Исследование кинетики дегидрирования этанола в этилацетат. Кинетика и катализ, 2014. – Т. 55. – №1. – С. 14.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ НА РЕЖИМЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ ОДИНОЧНЫХ КАПЕЛЬ ЖИДКОСТЕЙ

П.П. Ткаченко, Н.Е. Шлегель, С.С. Кропотова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, Томск, Ленина, 30, ppt1@tpu.ru

Измельчение капель жидкостей долгое время интересует научных исследователей [1, 2]. Высокий интерес к данной теме объясняется широким спектром промышленных технологий, использующих газопарокапельные потоки [3, 4]: термическая и огневая очистка воды; теплообменные технологии испарения и конденсации в тепловых установках и др. Основной целью изучения процессов измельчения капель является увеличение площади свободной поверхности жидкости. Чаще всего выделяют первичное и вторичное измельчение жидкостного потока. Первичное измельчение капель достигается путем применения форсуночных устройств, капилляров, нагнетателей и др. В качестве основных схем вторичного измельчения принято считать основанные на соударениях капель между собой или с твердой поверхностью, например, стенкой. В данной работе представлены результаты вторичного измельчения при столкновении одиночных капель жидкостей.

При проведении экспериментов использовался стенд, схема которого представлена на рис. 1.

Для оценки влияния вязкости на процессы фрагментации капель при соударениях между собой использовалась группа растворов глицерина в воде концентрацией: 10 мас %; 25 мас %; 50 мас %. Для изучения влияния поверхностного натяжения жидкости приготавливались специализированные водные растворы поверхностно-активных веществ: 0,5 об % Твин 20; 0,5 об % Твин 80; 0,5 об % Неонол АФ9-12.

При столкновении капель выделялось четыре типовых исхода: отскок, коагуляция, разлет и дробление. Дробление капель представляет наибольший интерес для использования в промышленных установках, принцип работы которых основан на применении газопарокапельных смесей.

Увеличение вязкости раствора способствует образованию более крупных вторичных капель. При обработке видеок кадров установлено, что капли с большей вязкостью быстрее принимают сферическую форму и подвержены меньшим ко-

лебаниям при движении. Более сферичная форма способствует равномерному распределению действующих на каплю сил, и они сложнее дробятся. При дроблении вязкие жидкости образуют более крупные фрагменты, чем менее вязкие составы. Снижение поверхностного натяжения жидкости вызывает несколько изменений в системе «жидкость–газовая среда». Первое – при понижении поверхностного натяжения силы сдерживающие слои возле поверхности уменьшаются. Также из-за уменьшения поверхностного натяжения существенно трансформируется форма капли относительно шарообразной. Капли принимают формы эллипсоидов, блинов или жидких дисков. Из-за увеличения площади поверхности и, следовательно, сопротивления, капли неустойчивы при движении в газовой среде, и для их разрушения достаточны относительно небольшие аэродинамические силы. Снижение поверхностного натяжения способствует росту размеров трансформирующихся капель жидкости и длительности деформации.

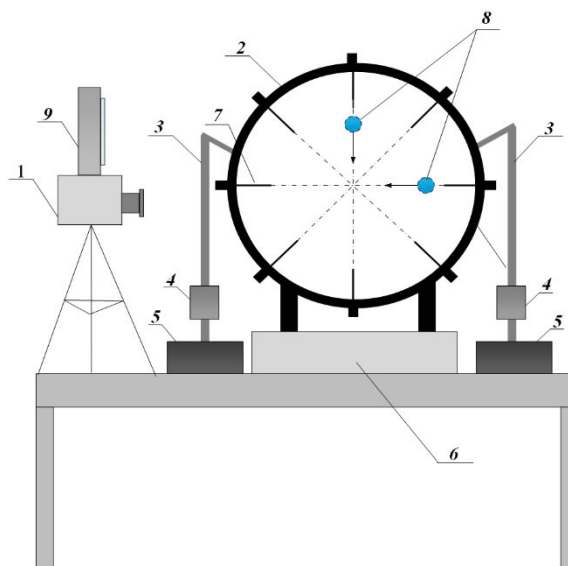


Рис. 1. Схема экспериментального стенда:

1 – высокоскоростная видеокамера; 2 – дисковый элемент, удерживающий сопла подачи жидкости; 3 – канал подачи жидкости; 4 – насос; 5 – емкость с подаваемой жидкостью; 6 – емкость для сбора жидкости; 7 – капилляры; 8 – капли; 9 – система освещения

Список литературы

1. Seong B. *u dp. A hybrid aerodynamic and electrostatic atomization system for enhanced uniformity of thin film // Journal of Electrostatics*, 2017. – P. 93–101.
2. Baker T., Negri M., Bertola V. *Atomization of high-viscosity and non-Newtonian fluids by premixing // Atomization and Sprays*, 2018. – P. 403–416.
3. Lifeng L. *u dp. The influence of pressure on optical particle measurement // Journal of Aerosol Science*, 2018. – P. 18–26.
4. Wang D. *u dp. Experimental investigation on the deformation and breakup of charged droplets in dielectric liquid medium // International Journal of Multiphase Flow*, 2019. – P. 39–49.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Е.В. Чуклин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

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

Синтетические материалы, в отличие от металлов, начали производить не так давно, чуть больше половины века назад. Но несмотря на это, данные материалы уже давно стали превосходить до этого нам известные.

Главным преимуществом полимерных материалов, если их сравнивать с теми же металлами является то, что их свойства намного легче регулировать, они обладают низкой плотностью, высокой стойкостью к различным факторам, отличными тепло- и электроизоляционными свойствами.

Производство различных полимеров на данный момент развития в среднем возрастает на 5–7% ежегодно, и наряду с этим возникает очень важная проблема с утилизацией их отходов, которых скапливается целое множество.

В нашем эксперименте по разделению участвовали 5 основных видов пластиковых отходов – это полиэтилентерефталат (PET), полиэтилен высокой плотности низкого давления (HDPE), полиэтилен низкой плотности высокого давления (LDPE), полипропилен (PP) и полистирол (PS).

ПВХ (PVC) не использовался в эксперименте так как в нашем случае разделение происходит, благодаря жидкости, имеющей среднюю плотность между разделяемыми материалами, а плотности поливинилхлорида и полиэтилентерефталата практически совпадают друг с другом, исходя из чего невозможно было бы подобрать разделяющую среду. К тому же сам по себе ПВХ очень редко вторично перерабатывается из-за своей токсичности.

Нами был выбран способ разделения пластиковых отходов по плотностям, с использованием разделительной жидкости. Для этого была приготовлена смесь из измельченных образцов всех видов пластика, перечисленных выше (средние размеры 10–15 мм) и подготовлены 4 различные жидкости для разделения: вода, 20%-ный раствор NaCl, а также 40 и 50%-ные растворы изопропилового спирта.

Все образцы были перемешаны и высыпаны в емкость с первой разделительной жидкостью – водой. Наблюдалось разделение PS и PET (утонули) от PP, LDPE и HDPE (всплыли на поверхность воды). Далее PS и PET были разделены между собой при помощи 20%-ного раствора NaCl (PET в нем тонет, PS – нет). Полиэтилены низкой и высокой плотности (LDPE, HDPE) отделены от полипропилена (PP) в 50%-ном растворе изопропилового спирта (LDPE и HDPE в нем тонут). Далее изопропиловый спирт был доведен до 40% и в нем уже были разделены между собой оставшиеся полиэтилены низкой и высокой плотности (LDPE – плавает, HDPE – тонет).

В таблице 1 приведены плотности разделяемых пластиковых отходов, а также плотности сред, в которых происходит разделение.

В дальнейшем планируется данное разделение производить уже не просто в резервуаре, с гравитационной силой, а заменить ее на центробежную, то есть спроектировать для этого специальную центрифугу. Тогда сортировка будет происходить еще быстрее, а сама фракция на выходе будет значительно суше.

Переработанный пластик, можно использовать как сырье для производства различных нитей, волокон, листов, к классическим продуктам из вторичных полимеров, также можно отнести изготовление различных упаковок для товаров народного потребления. Если совместить пере-

работанный пластик с минеральным наполнителем, то можно получить такой материал как полимербетон. Он является очень долговечным и прочным материалом, и может применяться во многих отраслях.

Таблица 1. Плотности пластиков и разделяющих жидкостей

Название	PET	HDPE	LDPE	PP	PS	Вода	20% NaCl	40% изопр.	50% изопр.
Плотность, г/см ³	1,38–1,40	0,93–0,97	0,92–0,93	0,90–0,92	1,07–1,13	0,998	1,197	0,930	0,919

Список литературы

1. Дрейер А.А., Сачков А.Н., Никольский К.С. *Твердые промышленные и бытовые отходы, их свойства и переработка.* – М.: Наука, 1997. – 97 с.
2. Кафаров В.В. *Принципы создания безотходных технологий химических производств.* – М.: Химия, 1982. – 288 с.
3. Шкоропад Д.Е., Новиков О.П. *Центрифуги и сепараторы для химических производств.* – М.: Химия, 2010. – 256 с.

Секция 6 | Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ МЕТОДОМ КОМПСТИРОВАНИЯ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Е.К. Аганичева, Т.Т. Шербоев, Е.А. Плехун

Научный руководитель – к.т.н., профессор кафедры водоснабжения и водоотведения Г.Т. Амбросова

*Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)
630008, Россия, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113, rector@sibstrin.ru*

Проблема обработки, складирования и утилизации осадков сточных вод (ОСВ) на сегодняшний день является экологической проблемой мирового масштаба. Из-за переполнения иловых карт осадками и их разлива через оградительные валики происходит загрязнение воздушного бассейна канцерогенными газами, почвы болезнетворными микроорганизмами, грунтовых вод токсичными веществами [2]. В то же время ОСВ относятся к высокоэффективным органоминеральным удобрениям, не уступающим по содержанию азота, фосфора и калия коровьему или конскому навозу. Сдерживающим фактором в повсеместном его применении является наличие патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов.

Одним из безопасных и простых методов обеззараживания ОСВ является компстирование. Суть метода состоит в смешении обезвоженных сырых или стабилизированных осадков с наполнителем (опилками, деревянной стружкой, торфом, листвой, соломой, хвоей, рубленными веточками, бумагой, измельченной корой деревьев) в разных соотношениях [2]. Обеззараживание осадка происходит в результате разогрева полученной смеси до температуры 65–80 °С.

Авторами настоящей работы проведены исследования, по изучению процесса компстирования обезвоженного сырого осадка Новосибирских очистных сооружений канализации при его смешении с опилками, бумагой, хвоей и сеном. В эксперименте использовано соотношения сырого осадка (СО) и наполнителя (Н) равным СО:Н=1:0,1. Хорошо перемешанную смесь засыпали в горшки емкостью по 4 литра. Для исключения потерь тепла в окружающую среду

стенки горшков тщательно утеплили синтетическим материалом, открытые поверхности осадка в горшках были закрыты полиэтиленовой пленкой с отверстиями, занимающими 10% от общей открытой площади. Для создания благоприятных кислородных условий, необходимых термофильным аэробным бактериям, содержимое горшков перемешивалось через каждые 3 суток, контролировалась температура компстируемого осадка, отмечался запах.

Для приготовления смеси использовался наполнитель влажностью 4,7–9,9% в зависимости от вида и осадок влажностью 79,1%. Приготовленная смесь, загруженная в горшки, имела температуру 15,6 °С, горшки находились в помещении, в котором температура воздуха менялась в течение суток в пределах 15–19 °С. Результаты исследований показали, что на третьи сутки температура смеси на глубине 20 см от поверхности увеличилась до 21–22,5 °С, на 10-ые сутки она поднялась до 23–28 °С, на 20-ые сутки начала постепенно снижаться до 21 °С. По мере компстирования исчезал неприятный запах сероводорода, уже на 10 сутки запах был прелой земли и навоза.

Вывод: экспериментальным путем за 3 недели получены первые результаты. Из-за малого объема исследуемого материала пока достигнуть необходимой температуры для эффективного протекания процесса обеззараживания (65–80 °С) не удалось. Однако, в процессе исследования было выявлено, что из использованных наполнителей лучшими оказались сено и хвоя. Работа по изучению процесса компстирования осадка городских сточных вод продолжается.

Список литературы

1. Лесина М.Л. // Сборник материалов III Молодежного Экологического Форума, 2015.
2. Аганичева Е.К. // Экология. Риск. Безопасность: материалы Всероссийской научно-практической конференции (29–30 октября 2020 г.), 2020. – С. 17–21.

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2,3-НОРБОРНЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Г. Бобков, О.С. Родченко

Научные руководители – к.х.н., доцент ИШПР Л.С. Сорока; к.х.н., доцент ИШХБМТ А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30, aptezz@yandex.ru

Пиролиз углеводородного сырья является одним из важнейших процессов нефтехимии, а также является источником основных крупнотоннажных продуктов – этилена и пропилена. Жидкие продукты пиролиза (ЖПП) являются многотоннажными побочными продуктами данного процесса. Массовая доля ЖПП составляет 20–25% [1]. ЖПП разделяют на пирооконденсат (пиролизный бензин, легкая смола пиролиза) и тяжелую смолу пиролиза (ТПС). Количество образующегося пирооконденсата составляет от 2 до 25% от общей массы продуктов пиролиза в зависимости от сырья [2]. Из пирооконденсата дополнительно выделяют фракции C_9 , бензол-толуол-ксилольную (БТК) и C_5 .

В состав фракции C_5 пиролиза входит циклопентадиен (ЦПД), который можно использовать для получения различных эфиров 2,3-норборнендикарбонической кислоты, в том числе и диметилового. Данные эфиры пригодны для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP), которая в свою очередь является эффективным процессом полимеризации для получения макромолекулярных структур с расширенными функциональными возможностями и структурными свойствами.

Объектом исследования является процесс синтеза диметил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилата, произведенного с использованием циклопентадиена, который входит в состав пирооконденсата.

В данный момент выделение чистого ЦПД (в форме димера) довольно затратная задача: типичным методом выделения циклопентадиена является многоступенчатая димеризация в сырой фракции с дальнейшей очисткой и ректификацией дициклопентадиена.

Предлагается проводить реакцию получения диметилового эфира 2,3-норборнендикарбонической кислоты путем прямого воздействия на фракцию C_5 диметилфумаратом с целью избавления от процесса выделения ЦПД из фракции. Состав фракции C_5 (ТУ 2451-096-70353562-2008, ОАО «Томскнефтехим», г. Томск) предварительно исследовали с использованием ГХМС. Согласно полученным данным во фракции содержится свыше 112 соединений, при этом общее количество производных ЦПД не превышает 1%. Поэтому для исследования возможности протекания реакции взаимодействия ЦПД с диметилфумаратом в среде углеводородов предварительно готовилась модельная смесь, содержащая 20% по массе ЦПД.

Для синтеза предварительно отгоняют из фракции углеводороды с температурой кипения в пределах 75 °С. Во-первых, это позволяет использовать присутствующий ЦПД во фракции в реакции получения мономера (рис. 1). Во-вторых, облегчает методику выделения получившихся мономеров путем отгонки непрореагировавших углеводородов.

Синтез проводится в колбе, которую помещают на ледяную баню. В колбу добавляют фракцию (температура кипения до 75 °С), охлаждают до 0 °С и затем добавляют при перемешивании диметилфумарат в равном мольном соотношении. После прекращения выделения тепла реакционную массу выдерживают при комнатной температуре в течении 40 минут. Затем реакционную массу нагревают до 31 °С и выдерживают еще 30 минут при постоянном перемешивании. После этого реакционную массу отфильтровывают, удаляют отгонкой непрореагировавшие углеводороды. Оставшийся твёр-

дый белый осадок высушивают и взвешивают. Выход составил 60% (масс.) от теоретически возможного. По результатам ГХМС и ИК-спектроскопии полученного вещества видно, что синтезированное вещество представляет собой

диметиловый эфир 2,3-норборнендикарбоновой кислоты. Для уточнения конфигурации полученного мономера необходимо провести исследования с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии.

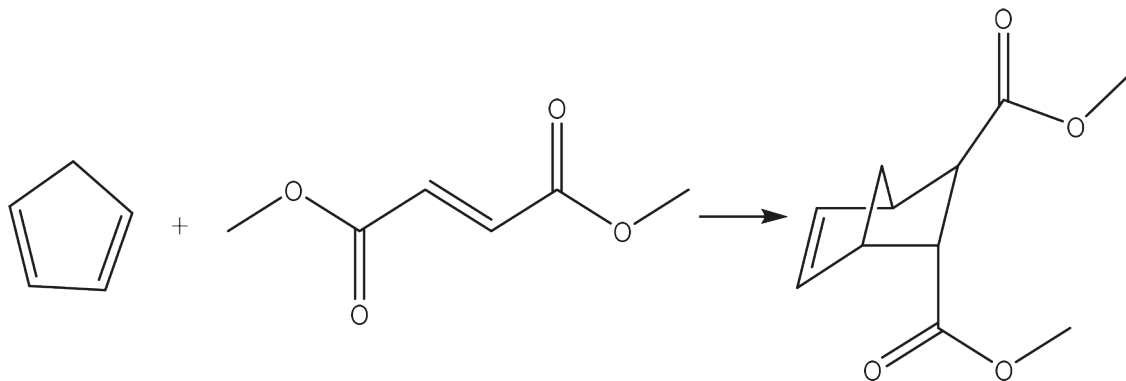


Рис. 1. Получение мономера из диметилфумарата и циклопентадиена

Список литературы

1. Лакеев С.Н. // *Башкирский хим. журн.*, 2018. – Т. 25. – №4. – С. 94–100.
2. Кодиров О.Ш. // *Universum: техн. науки*, 2018. – №9. – С. 59–64.

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ НА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ж. Будаев¹, А.А. Степанов², Л.Л. Коробицына²

Научный руководитель – д.х.н., зав. лабораторией А.В. Восмериков^{1,2}

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

²ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, scnc@ipc.tsc.ru

Прямая неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды является одним из способов, позволяющим эффективно решать проблему рационального использования природного газа. Для превращения метана в ароматические соединения широко используются катализаторы Mo/HZSM-5. Для увеличения активности и стабильности их работы проводят модификацию катализаторов путем введения второго элемента.

Ранее нами были проведены исследования по влиянию добавки на стадии синтеза цеолита наноразмерного порошка технического углерода, с целью создания мезопористой структуры цеолита, на активность и стабильность катализатора Mo/HZSM-5 [1]. Добавка 1% технического углерода в реакционную смесь при синтезе цеолита увеличивает активность получаемого на его основе катализатора Mo/HZSM-5 и его

селективность в отношении образования ароматических углеводородов в реакции дегидроароматизации (ДГА) метана.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния добавки циркония к Mo/HZSM-5 катализатору с мезопористой структурой на его физико-химические и каталитические свойства в процессе ДГА метана. Мезопористые катализаторы Mo/HZSM-5 получали по методике, описанной в работе [1]. Полученные образцы модифицировали цирконием методом пропитки водным раствором $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Затем их высушили при 100 °С и прокаливали при 560 °С в течение 4 ч. Содержание Zr в образцах составляло 0,5; 1; 2; 3 %.

Кислотные свойства образцов исследовали методом термодесорбции аммиака. Текстуальные характеристики определяли методом низкотемпературной десорбции азота. Каталитические

Таблица 1. Текстульные характеристики полученных катализаторов

Катализатор	$S_{уд.}$ (BET), м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем мезо-пор, см ³ /г	Объем микро-пор, см ³ /г
4Mo/HZSM-5	293	0,18	0,06	0,11
4Mo-0,5Zr/HZSM-5	281	0,17	0,05	0,11
4Mo-1Zr/HZSM-5	295	0,18	0,06	0,11
4Mo-2Zr/HZSM-5	288	0,18	0,06	0,11
4Mo-3Zr/HZSM-5	302	0,18	0,06	0,11

свойства образцов изучали в установке проточного типа с кварцевым реактором.

Из представленных в таблице 1 данных, видно, что введение циркония не влияет на текстульные характеристики катализатора.

Результаты испытания образцов в процессе ДГА метана приведены на рисунке 1.

Установлено, что наибольшая активность катализатора 4Mo/HZSM-5 достигается при добавке 1 % мас. циркония.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037) и в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список источников

1. Budaev Zh.B., Korobitsyna L.L., Meshcheryakov E.P., Vosmerikov A.V. // *AIP Conference Proceedings*, 2020. – V. 2310. – P. 020045–1–020045-4.

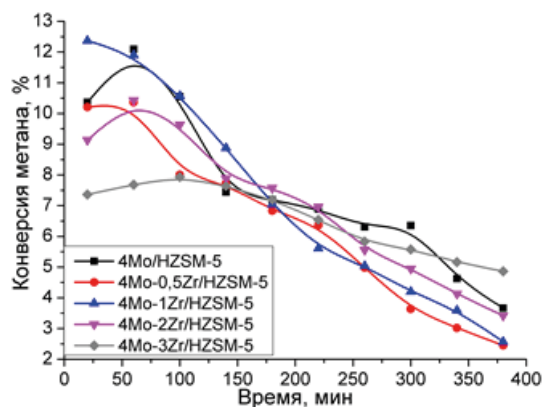


Рис. 1. Изменение конверсия метана со временем работы катализаторов ($T_{реакции} = 750^{\circ}C$, $W = 1000 \text{ ч}^{-1}$)

ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ПЕРИОД АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ

Э.Ф. Валиева¹, В.И. Сафарова², Р.М. Хатмуллина²
 Научный руководитель – д.х.н., профессор В.И. Сафарова

¹Башкирский государственный университет
 450074, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32, elmira_valieva_94@mail.ru

²ГБУ Республики Башкортостан Управление государственного аналитического контроля
 (ГБУ РБ УГАК)
 450104, Россия, Уфа, ул. Российская, 21

К одним из крупнейших источников поступления загрязняющих веществ в природную среду относятся нефтехимические и нефтеперерабатывающие предприятия. Неблагоприятное воздействие объектов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности проявляется не только в длительном постепен-

ном загрязнении нефтепродуктами всех компонентов природной среды, но и в результате их экстремального поступления вследствие аварийных разливов нефти и других нештатных ситуаций [1]. При экстремальных загрязнениях главным фактором, оказывающим влияние на здоровье населения и экосистемы в целом, яв-

ляется состояние атмосферного воздуха. Атмосферный воздух – это чрезвычайно динамичная среда, где постоянно происходят качественные и количественные изменения состава веществ. Данное обстоятельство создает дополнительные сложности при организации экоаналитического контроля той или иной аварийной ситуации. Как известно, оперативная и достоверная аналитическая информация необходима для предотвращения и предупреждения последствий, связанных с изменением физико-химических и биологических свойств окружающей среды. Эта информация необходима не только для оценки степени загрязнения природных объектов, но и для принятия правильных природоохранных мер. Соответственно, требуются методы контроля, позволяющие быстро и достоверно определять загрязняющие вещества в воздухе.

В данной работе представлены результаты обследования атмосферного воздуха, полученные в период аварийной ситуации, приведшей к экстремальному загрязнению природных объектов вследствие поступления в окружающую среду из трубопровода газового конденсата. В составе газового конденсата помимо углеводородов обнаруживаются кислые компоненты, в том числе сероводород, чрезвычайно токсичные

меркаптаны, органические сульфиды и дисульфиды и другие соединения. Контроль атмосферного воздуха проводился практически круглосуточно с помощью передвижных экологических лабораторий и в стационарной лаборатории. В частности, определение сероводорода осуществлялось с помощью фотометрического метода, основанного на его поглощении из воздуха тонкой пленкой суспензии гидроксида кадмия в растворе триэтаноламина [2], и с использованием газоанализаторов (табл. 1). Анализ воздуха проводился также методом хромато-масс-спектрометрии, который позволяет не только проводить количественный анализ, но и выполнять идентификацию различных химических веществ, присутствующих в пробе.

Из таблицы следует, что при анализе с помощью газоанализаторов, наряду с сероводородом определяются серосодержащие органические соединения – меркаптаны, органические сульфиды и дисульфиды. Несомненно, с аналитической точки зрения этот вопрос требует решения. Однако, при ситуациях, когда необходимо принятие экстренных природоохранных мер, возможность получения оперативных данных с помощью автоматизированных средств контроля представляется чрезвычайно важным.

Таблица 1. Результаты анализа проб атмосферного воздуха различными методами

Сумма серосодержащих органических соединений, в т.ч. (мг/м ³)			Сероводород (ПЭЛКАВ)		Сероводород (фотометрия)	
Σ _{общ.}	Сумма меркаптанов	Сумма сульфидов, дисульфидов	мг/м ³	Кратность ПДК, раз	мг/м ³	Кратность ПДК, раз
4,40	0,23	4,17	0,493	61,59	–	–
8,08	0,41	7,67	1,254	156,78	–	–
–	–	–	0,050	6,25	0,044	5,5

Список литературы

1. Мазулина О.В., Полонский Я.А. // *Инновации в науке*, 2012. – №9. – С. 31–36.
2. РД 52.04.795-2014. «Массовая концентрация сероводорода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом по реакции образования метиленовой синей»: разработан Федеральным

государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО») и введен в действие с 01.07.2015 г. Приказом Росгидромета от 04.09.2014 № 493: взамен РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Е.П. Василец, О.В. Арнт, Е.В. Кудрявцева, А.Р. Рапиков
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Х. Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»
100008, Казахстан, Караганда, ул. Алиханова, д. 1, vassilets88@mail.ru

Проблема использования в производстве строительных материалов отходов угледобывающей промышленности для Карагандинского региона является актуальной. Решение этой задачи важно как с позиции замены природного сырья техногенным, так и с позиции уменьшения негативного воздействия отходов на окружающую среду. Одним из основных угледобывающих отходов являются горелые породы (ГП) – продукт самообжига пустых пород, извлеченных на поверхность вместе с углем и складированных на открытых площадках в виде терриконов. Их химико-минералогический состав зависит от угольного месторождения, от условий хранения и т.д. Все они представляют важное исходное сырье для переработки в различные продукты строительного назначения. Преимуществами использования горелых пород по сравнению с другими минеральными соединениями являются дешевизна, доступность добычи и обработки, местное происхождение, возможность их модификации. ГП шахты им. Горбачёва (Караганда) имеет следующий состав: SiO_2 55,01–55,34%, Al_2O_3 26,88–28,10%, Fe_2O_3 8,00–8,20%, CaO 1,20–1,30%, MgO 1,12–1,57% [1–3].

Для определения прочностных характеристик смесей различного состава на основе горелой породы шахты им. Горбачёва (Караганда), цемента (Ц) (Портландцемент 400-Д20, ГОСТ 10178-85) и песка строительного (П) (ГОСТ 8736-2014) готовились балки размером 160×40×40 мм. Смесь ГП+Ц+П гомогенизировалась, доводилась водой до густого кашеобраз-

ного состояния, после чего перемещалась в форму для застывания и выдерживалась в течение 24 часов. Затем извлекались балки и сушились при 20 °С в течение 28 суток. Предел прочности при изгибе и сжатии определяли по ГОСТ 310.4-81.

Было изучено влияние соотношения компонентов на прочность изделий (таблица 1). Как видно из таблицы 1, наиболее прочные изделия получаются при наибольшей концентрации цемента в смеси, что объясняется высокими вяжущими свойствами цемента. Для наиболее прочных образцов были определены физико-химические характеристики (таблица 2). Физико-механические характеристики определяли по ГОСТ 21153.7-75.

Коэффициент Пуассона полученных образцов немного выше, чем у бетона и крупнообломочных грунтов (0,20 и 0,27), но ниже, чем у песка и полистирола (0,30 и 0,35). Модуль Юнга свидетельствует о том, что полученные образцы практически не подвержены упругой деформации и после приложения достаточного количества внешних сил они не приобретают исходную форму. Значение акустической жесткости позволяет сделать вывод о том, что полученные образцы обладают плохой звукопроводимостью (скорость распространения упругих волн порядка 2 см/с). Таким образом, полученные образцы могут применяться как вспомогательные строительные элементы со звукоизоляционными функциями.

Таблица 1. Влияние соотношения ГП:Ц:П на прочность образцов-балок

Содержание компонента, массовые доли			Плотность, кг/м ³	Предел прочности при одноосном сжатии, МПа		Предел прочности при изгибе, МПа
ГП	Ц	П		един.	средн.	
5	2	1	1402–1426	2,5–2,6	2,6	0,7
4	2	1	1434–1523	2,6–3,0	2,8	1,4
3	2	1	1477–1500	3,2–3,6	3,4	0,9
2	2	1	1543–1574	6,1–6,6	6,3	4,9
4	3	1	1617–1633	4,9–5,0	5,0	1,6
4	2	2	1519–1582	2,0–2,0	2,0	0,5

Таблица 2. Физико-механические характеристики образцов-балок

Свойство	ГП:Ц:П=2:2:1	ГП:Ц:П=4:3:1
Коэффициент анизотропии	3,83	3,74
Акустическая жесткость, кг/м ² •с	3,20	3,46
Коэффициент Пуассона	0,28	0,28
Модуль Юнга, ГПа	0,33	0,39
Модуль сдвига, ГПа	0,13	0,15
Объемный модуль упругости, ГПа	0,25	0,29

Список литературы

1. Книгина Г.И. *Строительные материалы из горелых пород.* – М.: Стройиздат, 1986. – 207 с.
2. Гамалий Е.А. Боченин Б.В. // *Academia. Архитектура и строительство*, 2009. – №5. – С. 570–574.
3. Жакина А.Х. Василец Е.П., Амирханова А.К., Арнт О.В., Рапиков А.Р., Мулдахметов З.М. *Гуминоминеральные сорбенты на основе отходов угледобычи.* – Караганда: Гласир, 2017. – 104 с.

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЕМОВ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

Н.А. Волкова^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор, зав. лаборатории О.В. Серебренникова²

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН
Томский филиал

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, natalyav95@mail.ru

²Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4

В последнее время актуальным вопросом является мониторинг объектов окружающей среды для выявления возможных источников загрязнения. Нефть и продукты её переработки вызывают серьезные нарушения деятельности основных жизненных экосистем, поэтому необходимо контролировать концентрацию таких соединений, а разработку способов оценки степени загрязнений объектов окружающей среды проводить на ранних этапах [1].

Цель данной работы – оценить влияние антропогенных и природных факторов на состав органических веществ природных объектов арктической зоны.

Объектами исследования были поверхностные воды и донные отложения водоемов, отобранные на разном расстоянии от возможных источников загрязнения.

Компонентный состав органических соединений воды и донных отложений исследовали газовой хромато-масс-спектрометрией

(ГХ-МС) с использованием квадрупольного хромато-масс-спектрометра 6890 фирмы «Agilent».

В составе органических соединений исследуемых образцов идентифицированы н-алканы, циклоалканы, арены, дибензтиофены [2]. Более подробно рассмотрено распределение н-алканов в образцах воды (1–3) и донных отложений (4–6), которое показано на рис. 1. Распределение н-алканов во всех образцах не равномерное. В воде (образец 1) и донных отложениях (образцы 4, 5) наблюдается максимум содержания в области C₁₂–C₂₀ с последующим снижением и наличием нечетных алканов C₂₇, C₂₉, C₃₁, характерных для высших растений. Максимум в области C₁₂–C₂₀ указывает на возможное загрязнение этих образцов разлившимся дизельным топливом (ДТ), которое представляет собой набор преимущественно насыщенных углеводородов, более чем на 70% состоящих из алканов. Содержание н-алканов C₁₀–C₂₆ около 50%, которое равномерно снижается от C₁₁–C₁₂ с ростом молекулярной массы до C₂₀, затем содержание резко падает

(на алканы с $C_n > C_{20}$ приходится меньше 4%). В донных отложениях обнаружены моно-, и полициклические ароматические углеводороды (УВ), тогда как в дизельном топливе отсутствуют УВ с числом ароматических циклов больше трех и нафтеновых циклов больше двух. В поверхностных водах (образцы 2, 3) и донных отложениях (образец б) преобладают нечетные n-алканы

$C_{21}-C_{31}$, которые можно отнести к источникам природного происхождения.

Полученные результаты показывают целесообразность дальнейшего комплексного анализа с целью мониторинга состояния объектов окружающей среды и выявления территории, пострадавшей от разлива нефтепродуктов.

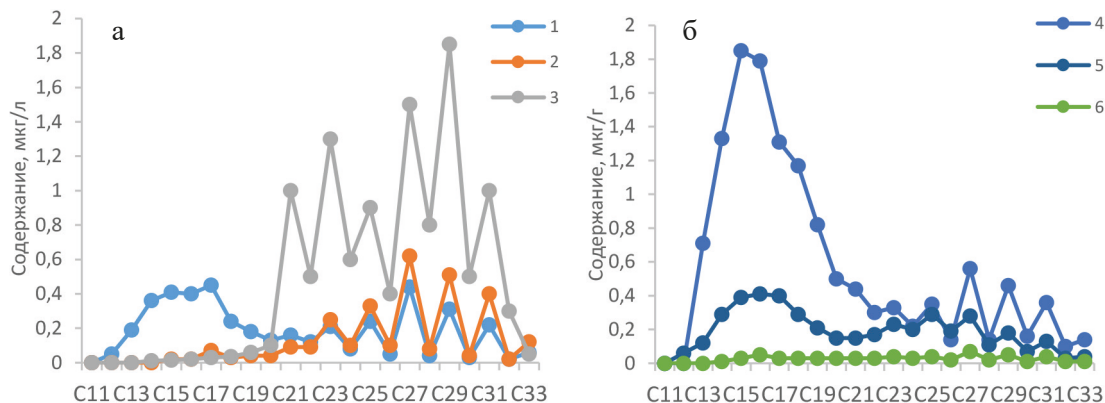


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в водоемах арктической зоны: а) – в поверхностной воде и б) – в донных отложениях

Список литературы

1. Аббасова Д.Р. Программа «ДИПАУ» как современный метод диагностики источника загрязнения окружающей среды / Д.Р. Аббасова // Успехи в химии и химической технологии, 2011. – Т. 25. – №10. – С. 98–99.
2. Peters K.E. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history / K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan. – Cambridge University Press, 2005. – Vol. 2. – 1155 p.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА ДЛЯ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

М.А. Емельянов, Н.В. Столетова, В.И. Малеев, В.А. Ларионов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28, revival@gmail.com

В современном мире большое внимание вызывает проблема утилизации углекислого газа, являющегося одним из «парниковых газов». Основным источником такого загрязнения окружающей среды являются различного рода производственные фабрики и заводы, а также большое количество транспортных средств. Для предотвращения дальнейшего увеличения CO_2 был разработан эффективный способ его переработки – использование в реакции циклоприсоединения к эпоксидам, что приводит к образованию важных циклических карбонатов. Данная

реакция представляет собой один из зеленых методов получения циклических карбонатов. Однако в большинстве случаев реакцию проводят в жестких условиях при высоком давлении углекислого газа и высоких температурах [1].

Ранее в нашей лаборатории был создан новый класс катализаторов – металл-темплатные хиральные ионные доноры водородных связей. Типичный представитель – октаэдрический стереохимически инертный комплекс $\text{Co(III)} \Lambda(R,R)\text{-1}$ [2, 3]. В этом комплексе аминогруппы,

координированные с ионом металла, являются эффективными донорами водородных связей.

Преимуществом данной системы является, то, что на внешней сфере имеется нуклеофильный иодид-анион, поэтому в раскрытии эпоксида не требуется использование со-катализатора для инициирования реакции [4]. Так, полученный комплекс давал циклические карбонаты с высокими выходами, однако для протекания реакции требовались 50 атм. CO_2 и 50°C [4].

Процедура модификации катализатора состояла в замене хирального циклогександиамина на ахиральный *o*-фенилендиамин позволила получить новый более эффективный катализатор, имеющий исключительно хиральность на металле за счет меридионального расположения ахиральных лигандов. Благодаря наличию ак-

цепторного заместителя при свободной аминогруппе (бензольное кольцо) в комплексе *PhDA-1* предполагалось увеличение кислотности аминогруппы по сравнению с комплексом $\Lambda(R,R)\text{-1}$, что в свою очередь делает ее более сильным донором водородных связей, тем самым повышая каталитическую активность такого комплекса.

Новый комплекс *PhDA-1* был протестирован в реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам. Полученный катализатор показал высокую активность в раскрытии эпоксидов при комнатной температуре и 1 атмосфере CO_2 при загрузке 2 моль. %. В данных условиях удалось достичь выхода целевых циклических карбонатов 53–95 % [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-13-00155.

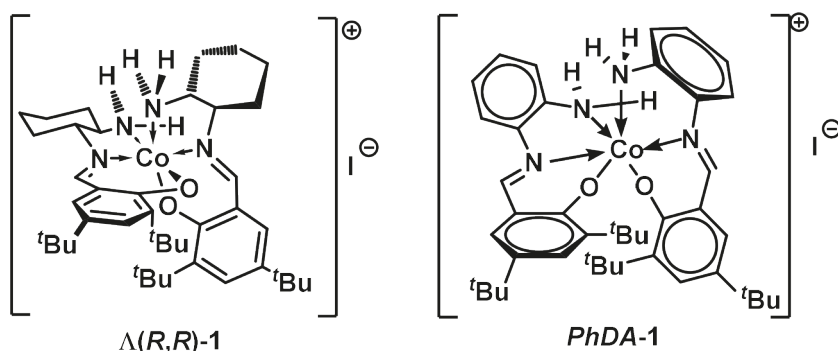


Рис. 1. Структуры октаэдрических комплексов Co(III)

Список литературы

1. North M., Pasquale R., Young C. // *Green Chem.*, 2010. – V. 12. – P. 1514–1539.
2. Belokon Y.N., Larionov V.A., Mkrtychyan A.F., Khrustalev V.N., Nijland A., Saghiyan A.S., Godovikov I.A., Peregodov A.S., Babievsky K.K., Ikonnikov N.S., Maleev V.I. // *Russ. Chem. Bull.*, 2012. – V. 61. – P. 2252–2260.
3. Cruchter T., Larionov V.A. // *Coord. Chem. Rev.*, 2018. – V. 376. – P. 95–113.
4. Rulev Y.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moskalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. // *ChemSusChem.*, 2016. – V. 9. – P. 216–222.
5. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. // *J. Catal. Submitted.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ПАВЛОВНИИ

Ю.Н. Зиновьева

Научные руководители – к.х.н., доцент Ю.С. Шимова; к.т.н., доцент Н.Ю. Демиденко

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, missiulia201299@icloud.com

Несмотря на большой интерес к использованию древесины в различных отраслях еще с древних времен, впервые в промышленности химическую обработку древесного материала с целью получения целлюлозы стали практиковать в 19 веке. В настоящее время целлюлозу используют в производстве целлюлозно-бумажных изделий, различных тканей, лаков, в медицине, при изготовлении органического стекла и в иных областях промышленности. Ежегодно увеличивается доля древесины, используемой при производстве биотоплива.

Основным источником целлюлозы традиционно является местное древесное сырье. В Сибири это в основном хвойные древесные растения, возобновление которых занимает десятки лет, поэтому в настоящее время уделяется большое внимание изысканию новых быстрорастущих видов растительного сырья для химической переработки. К числу таких перспективных сырьевых источников относится Павловния, это быстрорастущее неприхотливое древесное растение, родом из Китая, которое широко используется в других странах в различных отраслях промышленности [1–4].

При выполнении работы использованы методики, принятые в химии растительного сырья [5]. Объектом исследования являлись саженцы Павловнии, выращенные из семян в закрытом грунте на территории СибГУ им. М.Ф. Решетнева (г. Красноярск). Собранные древесина и листья отбирались путем квартования, перемешивались и измельчались. Содержание целлюлозы в листьях и древесине было определено методом Кюршнера [5].

Предварительные исследования химического состава древесины и листьев Павловнии показали достаточно высокое содержание углеводной части в образцах 35% и 25% соответственно, что позволяет рассматривать ее как перспективное сырье для получения целлюлозных материалов.

Содержание целлюлозы в древесине Павловнии составило около 47% от абсолютно сухой массы образца, что соответствует средним показателям содержания целлюлозы в хвойной древесине и свидетельствует о возможности замены традиционного сырья альтернативным.

Содержание целлюлозы в листьях достаточно высоко и составляет около 36%. Такое высокое содержание в листьях Павловнии позволяет рассматривать биомассу как быстро возобновляемый источник промышленной переработки с целью получения целлюлозных материалов.

Высокая скорость роста Павловнии, позволяющая за один вегетационный период получить биомассу, пригодную для промышленной переработки, ее способность возобновлять рост от корня не менее 8–10 раз после вырубki, а также устойчивость к действию неблагоприятных факторов, позволяют рассматривать Павловнию как перспективное сырье для получения целлюлозных материалов на ее основе.

Однако, несмотря на всевозрастающий интерес, и широкое практическое применение Павловнии в ряде стран, исследования носят фрагментарный характер, поэтому для возможности использования данного растения в качестве быстро возобновляемого сырьевого ресурса актуальными являются дальнейшие исследования химического состава Павловнии.

Список литературы

1. Л.Г. Махотина, Л.Ю. Бабкина, С.В. Хоробрых, В.В. Новожилов *Химия древесины и целлюлозы. Микроскопическое исследование древесины целлюлозных волокон: учебное пособие* / Санкт-Петербург: ВШТЭ СПб-ГУПТД, 2020. – 50 с. – Текст электронный.
2. *Paulownia leaves as a new feed resource: chemical composition and effects on growth, carcasses, digestibility, blood biochemistry, and intestinal bacterial populations of growing rabbits* / Adham A. Al-Sagheer, Mohamed E. Abd El-Hack, Mahmoud Alagawany and etc // *MDPI Journal Animals*, 2019. – №9. – P. 1–13. – direct text.

3. *Nutritive value of Paulownia hybrid tree leaves / Akos Bodnar, Ferenc Pajor, Jozsef Steier, Tibor Kispal // Hungarian Agricultural Research, 2014. – Vol. 23. – №4. – P. 27–32. – direct text.*
4. *Paulownia Professional: сайт. – Испания, 2020. О Павловнии. – URL: <https://paulownia.pro/ru/paulownia/> (дата обращения 20.02.2021). – Текст : электронный.*
5. *В.М. Ушанова, О.И. Лебедева, А.Н. Девятловская. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТОЧНЫХ ВОД РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА РЕКИ СИБИРИ

А.А. Казютина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Игнатова

*«Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты Красноярский рабочий, 31, arina.arinaka@yandex.ru*

Качество подземных и поверхностных вод Сибири подвергается постоянному отрицательному влиянию со стороны антропогенного воздействия, в том числе и со стороны промышленных предприятий. Так, из-за ухудшения экологического состояния сибирских рек за последние десятилетия значительно снизилась численность ценных видов рыб [1].

Радиохимические предприятия Сибири постепенно наращивают объемы производства, следовательно, определенные риски превышений предельно-допустимых концентраций (ПДК) в сбрасываемых сточных водах имеют большую долю вероятности. С увеличением производственных мощностей, скорости естественного самоочищения воды от загрязняющих веществ может быть недостаточно [2].

Целью работы является изучение и оценка влияния сточных вод радиохимических предприятий на реки Сибири. Для этого были выбраны три радиохимических предприятия: ФГУП «ГХК» (г. Железногорск, Красноярский край), АО «СХК» (г. Северск, Томская область), ПО «ЭХЗ» (г. Зеленогорск, Красноярский край).

Для работы использованы Отчеты по экологической безопасности, находящиеся в открытом доступе информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», размещенные на трех официальных сайтах сибирских радиохимических предприятий Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» [3–5].

Ознакомившись со всеми разделами данных отчетов, было выявлено, что в каждом их них присутствует «Раздел 6.2 Сбросы в откры-

тую гидрографическую сеть». Проанализировав структуру данного раздела в динамике за последние годы, отмечено следующее:

1) Значения показателей вредных химических веществ (ВХВ), сбрасываемых со сточными водами предприятий в водные объекты, соответствуют допустимым для годового сброса значениям, следовательно, не противоречат существующим требованиям и не нарушают действующего природоохранного законодательства.

2) На предприятии ФГУП «ГХК», согласно Отчетам по экологической безопасности за последние годы отмечена явная тенденция к снижению сброса в р. Енисей по хлоридам, фосфату (по фосфору), взвешенным веществам, марганцу, аммоний-иона. Однако, отмечены колебания валового сброса в сторону увеличения по показателям: железо и медь [3].

3) На предприятии АО «СХК», согласно Отчетам по экологической безопасности за 2018 г. и 2019 г. наблюдается явная тенденция к снижению валового годового сброса вредных химических веществ в р. Томь по фторидам, взвешенным веществам, железу общему и сульфатам. Однако, отмечены небольшие колебания валового сброса в сторону увеличения по показателю «хлориды» [4].

4) На предприятии ПО «ЭХЗ», согласно Отчетам по экологической безопасности за 2018 г. и 2019 г. отмечена явная тенденция к снижению сброса взвешенных веществ. Остальные показатели валового годового сброса вредных химических веществ в р. Кан не изменились [5].

5) В целом, на основании публичных Отчетов последних лет, по некоторым веществам на радиохимических предприятиях наблюдаются снижения валового годового сброса ВХВ в водные объекты. Однако, по некоторым вредным химическим веществам выявлена тенденция к увеличению валового годового сброса.

На основании проведенного анализа, можно сделать вывод о том, что радиохимические пред-

приятия оказывают незначительное негативное воздействие на реки Сибири. В сбрасываемых предприятиями сточных водах отсутствуют превышения ПДК вредных химических веществ, разрешенных к сбросу. На радиохимических предприятиях осуществляется регулярный мониторинг и контроль за сбрасываемыми сточными водами.

Список литературы

1. Реки Сибири: материалы VI Международной научно-практической конференции (22–24 марта 2011, г. Красноярск, Россия): / М-во образования и науки Рос. Федерации, Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. – Красноярск: КГПУ, 2011. – С. 115–120.
2. Фрог Б.Н., Левченко А.А. Водоподготовка. – М.: Издательство МГУ, 1996. – 680 с.
3. ФГУП «ГХК»: официальный сайт. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.sibghk.ru/> (дата обращения: 09.01.2021).
4. АО «СХК»: официальный сайт. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.atomsib.ru/> (дата обращения: 09.01.2021).
5. ПО «ЭХЗ»: официальный сайт. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ecp.ru/> (дата обращения: 09.01.2021).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИОНИТА АВ-17×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

М.М. Козлова¹, В.Ф. Марков^{1,2}, Л.Н. Маскаева^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Ф. Марков

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

²Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22, marina.kozlova2014@mail.ru

На сегодняшний день одной из актуальных проблем на предприятиях атомной энергетики является поиск перспективной, экономически целесообразной и безопасной технологии утилизации значительных количеств малоактивных отработанных ионообменных смол. В настоящий момент для переработки смол применяют традиционные технологии утилизации. Наряду с дорогой стоимостью к недостаткам данных технологий также относится возможность образования взрывоопасных веществ, затруднения с перемещением и хранением отходов [1].

В настоящей работе проведены кинетические исследования, направленные на каталитическую деструкцию широко применяемого на атомных электростанциях анионита АВ-17×8 с использованием реакции Фентона. Процесс Фентона может быть перспективной технологией для утилизации отработанных смол, так как характеризуется значительной степенью окисления и относительно низкими температу-

рами разложения. В основу реакции Фентона положено воздействие пероксида водорода на органические соединения. Катализаторами процесса служат наиболее часто применяемые соли двухвалентных переходных металлов, например сульфата меди (II) [2].

Анионообменную смолу окисляли 20 об.% водным раствором пероксида водорода в присутствии 0,001–0,005 моль/л сульфата меди (II) в температурном диапазоне 323–343 К. Кинетические кривые убыли массы анионита от продолжительности каталитической деструкции в растворе пероксида водорода представлены на рис. 1. В результате установлено, что скорость каталитического окисления значительно изменяется по мере варьирования температуры процесса. При этом видно, что полное разложение анионообменной смолы возможно за 35 и 110 минут при 343 и 333 К соответственно. Стоит отметить, что с повышением концентрации сульфата меди (II) при определенной тем-

пературе скорость окислительного разложения анионита заметно не изменяется.

Взаимодействие шарообразных гранул анионита АВ-17×8 с водным раствором пероксида водорода в присутствии катализатора относится к гетерогенной реакции. Исходя из этого скорость окисления определяли, принимая во внимание площадь поверхности смолы, меняющуюся с течением времени. В ходе повышения температуры процесса отмечен закономерный рост константы скорости реакции примерно в 12–15 раз. Определены значения энергии активации реакции каталитического окисления анионита, которые находятся в диапазоне 115,5–124,3 кДж/моль, что свойственно для процессов, протекающих в кинетической области.

Таким образом, анионообменная смола АВ-17×8 способна эффективно окисляться пероксидом водорода с добавлением сульфата меди (II) при относительно низких температурах в течение 33–350 минут. Исходя из этого использование процесса Фентона будет перспективной

технологией, так как, прежде всего, позволит уменьшить экономические затраты на переработку ионообменных смол предприятий атомной энергетики.

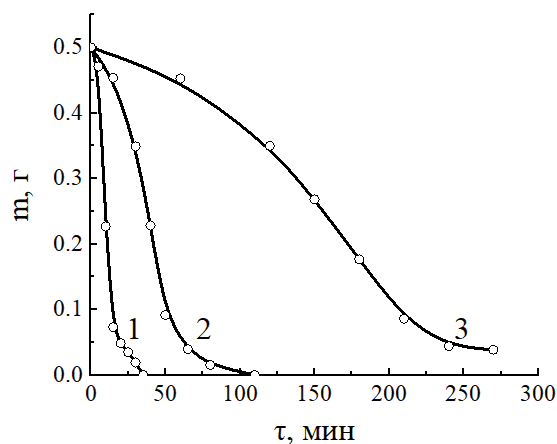


Рис. 1. Кинетические кривые убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об. % водном растворе пероксида водорода с добавлением 0,003 моль/л CuSO_4 при температуре, К: 343 (1), 333 (2), 323 (3)

Список литературы

1. Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е., Мокроусова О.А. // Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 49. – №3. – С. 119–134.
2. Babuponnusami A., Muthukumar K. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. – V. 2. – P. 557–572.

ДЕСТРУКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ 3D-ПЕЧАТИ

В.В. Кревсун

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

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

Производство изделий методом 3D-печати относится к аддитивным технологиям. Одной из широко используемых разновидностей экструзионной 3D-печати является моделирование методом послойного наплавления (FDM, Fused Deposition Modeling) [1], в котором в качестве расходного материала для изделий с коротким сроком эксплуатации находят применение наиболее распространенный биоразлагаемый термопластик – полилактид.

Полилактид (ПЛА) является линейным полиэфиром молочной кислоты, образующимся при полимеризации ее циклического димера – лактида. В технологии 3D-печати применяется для быстрого прототипирования, а также для производства ряда готовых изделий, к примеру,

изделий медицинского назначения (имплантатов и др.) [2]. При этом образуются отходы 3D-печати на основе ПЛА: бракованные изделия, использованные прототипы, остатки расходного материала. К возможным способам их утилизации относятся компостирование, сжигание и вторичная переработка на основе физико-химических процессов. Среди последних, термохимическая переработка наиболее перспективна, она предполагает рациональное использование полимерных отходов, целесообразна с точки зрения экологии и потенциального снижения себестоимости полимера за счет экономии первичного растительного сырья.

Цель настоящей работы заключалась в оценке возможности получения лактида из отходов

3D-печати на основе ПЛА. В качестве объектов исследования были выбраны ПЛА-филамент серебристого цвета (диаметр 1,75 мм) и изделие на его основе, изготовленное с помощью 3D-ручки (температура нагрева полимера 160–210 °С).

Термокаталитическая деструкция полимерных отходов проводилась в присутствии ZnO в качестве катализатора (1% от массы ПЛА) на лабораторной установке для вакуумной перегонки при температуре 170–205 °С и давлении 10 мбар в течение 25–35 мин. Очистка продукта от примесей (молочная кислота и ее олигомеры, мезо-лактид) осуществлялась методом перекристаллизации лактида из этилацетата, оценка чистоты мономера – посредством измерения его температуры плавления ($T_{пл}$) и определения содержания в нем свободной молочной кислоты ($\omega_{МК}$) методом прямого титрования. Для идентификации продукта использовался метод ИК-спектроскопии. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

При термокаталитической деструкции ПЛА-филамента среднее значение выхода лактида-сырца оказалось выше, чем при деполимеризации изделия, полученного методом 3D-печати (83,2 и 72,0% соответственно). Выход перекристаллизованного лактида в расчете на исходное сырье в обоих случаях достиг 41%. Температура плавления перекристаллизованного лактида

в случае деструкции ПЛА-филамента оказалась ближе к справочной (по литературным данным, температура плавления L-/D-лактида составляет 96–97 °С), чем при деструкции изделия на его основе, что свидетельствует о меньшем содержании примесей, в том числе мезо-лактида. Аналогичный вывод можно сделать по результатам определения свободной молочной кислоты в образцах лактида. Согласно измеренным значениям температуры плавления, перекристаллизация способствует очистке мономера. Проведение очистки необходимо, поскольку примеси мезо-лактида снижают оптическую чистоту синтезируемого из лактида полимера, присутствие молочной кислоты вызывает снижение его молекулярной массы [3].

Результаты исследования показали, что отходы полилактида, образующиеся при 3D-печати, могут быть переработаны методом термокаталитической деструкции в присутствии оксида цинка с получением мономера с выходом, превышающим 41%. Было выявлено, что дополнительный цикл термической обработки ПЛА при 3D-печати привел к снижению выхода и ухудшению качества полученного из него лактида. Проведение перекристаллизации из этилацетата позволило снизить содержание примесей в мономере.

Таблица 1. Выход (β) и характеристики лактида

Сырье	β , % масс.		$T_{пл}$, °С		$\omega_{МК}$, % масс.
	сырец	перекр.	сырец	перекр.	перекр.
ПЛА-филамент	83,2	41,3	77–80	83–96	4,6
Изделие из ПЛА	72,0	41,8	75–78	78–81	5,4

Список литературы

1. Паневчик В.В., Самойлов М.В., Некраха С.В. // *Вестник Белорусского государственного экономического университета*, 2019. – №3 (134). – С. 87–93.
2. Коваленко Р.В. // *Вестник Технологического университета*, 2015. – Т. 18. – №1. – С. 263–266.
3. Коноплев И.А., Козловский Р.А., Швец В.Ф., Кузнецов А.Е., Белодед А.В., Каграманов Г.Г., Сафронов В.А., Яртым А.И. // *Журнал прикладной химии*, 2017. – Т. 90. – №3. – С. 355–362.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ РОССИЙСКИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Е.И. Кудрявцева¹

Научный руководитель – д.т.н., доцент А.С. Макарова²

¹ООО «КОЛТЕК-ЭкоХим»

123592, Россия, г. Москва, ул. Маршала Катукова, д. 22, корп. 2, evg73057932@yandex.ru

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

На протяжении последних десятилетий государство и бизнес объединяют усилия в борьбе с загрязнением окружающей среды. В настоящее время разработаны и реализуются международные, региональные, национальные и добровольные подходы к минимизации негативного воздействия на подсистемы окружающей среды, в основе которых лежат количественное определение, мониторинг и отчетность.

В рамках международной программы «Ответственная забота» (англ. Responsible Care), инициированной в 1980-х годах в Канаде, российские химические предприятия-участники программы осуществляют деятельность не только в соответствии с принципами экономической целесообразности, но и согласно принципам устойчивого развития и вопросам сохранения окружающей среды. Для количественной оценки результативности осуществляемой деятельности химические предприятия-участники программы ежегодно предоставляют отчетность по ключевым показателям производительности (КРІ) в области охраны окружающей среды, сохранения здоровья работников и обеспечения промышленности безопасностью. В некоторых странах КРІ используется для оценки устойчивого развития химической промышленности [1]. Анализ полученных данных позволяет оцени-

вать результативность осуществляемой деятельности в рассматриваемых областях.

Для проведения оценки эффективности природоохранной деятельности российских химических предприятий-участников программы «Ответственная забота» разработан оригинальный алгоритм, включающий несколько подходов к оценке [2]. Основные шаги алгоритма:

1) оценка динамики абсолютных показателей КРІ путем расчета агрегированных абсолютных показателей оценки воздействия на окружающую среду химических предприятий и их тенденции изменения с использованием процедуры линейного приближения и метода наименьших квадратов;

2) оценка динамики относительных показателей (т/тыс. руб. и т/т продукта) и их тенденции изменения с использованием процедуры линейного приближения и метода наименьших квадратов;

3) оценка всей химической промышленности Российской Федерации на основании экстраполяции агрегированных абсолютных показателей и объема выпускаемой продукции по отрасли в целом.

С использованием разработанного алгоритма проведен анализ отчетных данных за период с 2005 по 2019 год. Результаты оценки по ша-

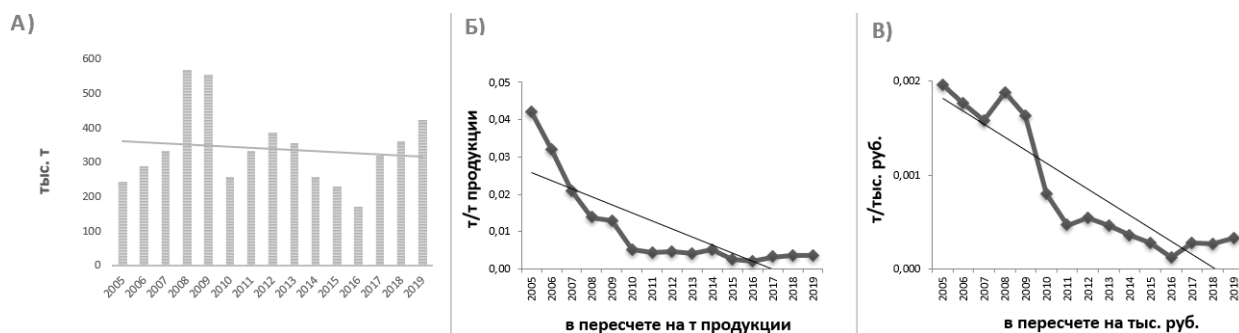


Рис. 1. Количество вредных веществ, сбрасываемых сточными водами химическими предприятиями-участниками программы «Ответственная забота»: а) динамика абсолютных показателей; б) динамика относительных показателей, нормированных на тонну производимой продукции; в) динамика относительных показателей, нормированных на тыс. руб.

гам 1 и 2 алгоритма представлены на рисунке на примере показателя количества вредных веществ, сбрасываемых сточными водами, выраженного в тоннах.

Результаты показали, что за период исследования оцениваемый показатель загрязнения окружающей среды имеет тенденцию к снижению. Так, количество вредных веществ, сбрасываемых сточными водами, сократилось с 0,0422 т/т продукта и 0,00196 т/тыс. руб. до

0,0037 т/т продукта и 0,00034 т/тыс. руб. Оценка изменения рассматриваемого показателя для всей российской химической промышленности также показала тенденцию к снижению.

Разработанный алгоритм обработки отчетных данных может быть использован для оценки динамики остальных показателей КРП, что позволит сделать вывод об эффективности природоохранной деятельности химических предприятий-участников программы.

Список литературы

1. *Barbosa L.C., Gomes L.F.A.M. // Procedia Computer Science, 2015. – V. 55. – P. 165–174.*
2. *Makarova A.S., Kruchina E.B., Jia X., Kudryavtseva E.I., Kukushkin I.G. // Journal of Cleaner Production, 2019. – V. 222. – P. 971–985.*

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ

И.А. Ляшко

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 3, letalof@gmail.com*

В настоящее время нефтегазодобывающая промышленность являются крупнейшим потребителем коррозионных ингибиторов различной природы. В зависимости от условий эксплуатации ингибиторы классифицируют на:

1. ингибиторы атмосферной коррозии;
2. ингибиторы коррозии нейтральных и водно-солевых систем;
3. ингибиторы коррозии нефтепродуктов;
4. ингибиторы кислотной коррозии.

Ингибирующие соединения выполняют свою защитную функцию путем адсорбции их на поверхности металла и торможением анодно-катодных процессов. Анодные ингибиторы сильно замедляют коррозию путем уменьшения скорости анодной реакции ионизации металлов [1].

Наиболее сильные окислители, снижающие скорость: кислород, хроматы и перманганаты. Добавка хроматов, или бихроматов, перманганатов в количестве до 1% предотвращает коррозию нефтепромыслового оборудования. При более высоких концентрациях добавка вызывает обратный процесс, способствуя окислительной коррозии. При очистке и промывки нефтеналивных емкостей тяжелые металлы (ТМ) поступают в бессточные водоемы, где они накапливаются и становятся источником вторичного загрязнения.

В связи с этим необходимо контролировать концентрацию металлов. Способ очистки промывных вод от ионов $Mn(VI, II)$ проводился с использованием сорбента, имеющего состав: SiO_2 (48–56%), Al_2O_3 (11–22%), Fe (0,9–1,5%), поликремневые кислоты.

Сорбент при внесении его в воду частично гидролизует, образуя кремневую кислоту, характеристику раствора контролировали рН-метром. Зависимость адсорбционной способности от времени контакта представлена в таблице 1.

Начальный раствор готовили путем растворения соли $KMnO_4$ в воде; Для определения области поглощения был снят ультрафиолетовый спектр на спектрофотометре Evolution-201 при длине волн от 300 до 900 нм. Наблюдаются области поглощения при $\lambda = 550$ нм.

Заранее были приготовлены модельные растворы соли и сняты УФ-спектры при различной их концентрации. Основываясь на эмпирических величинах построили градуировочный график, где оптическая плотность зависит от концентрации перманганат-ионов при длине волны. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре при ширине кювет 1,075 мм. По результатам измерений строили зависимость в координатах «оптическая плотность-концентрация» в mg/dm^3 .

Метод базируется на измерении оптической плотности раствора перманганата калия, полученного при контакте с сорбентом в течение определенного времени.

Для определения силы сорбции перманганат ионов использовали комплексную схему.

Навеску сорбента массой 0,1 г помещали в раствор соли и перемешивали в течение времени. Начальная концентрация ионов в растворе равна мг/л. По истечении времени сорбент отфильтровывали и измеряли оптическую плот-

ность. По калибровочному графику рассчитывали остаточную концентрацию MnO_4^- .

В ходе исследовательской работы получили результаты адсорбционной способности для исследуемого сорбента, который можно использовать для очистки промывных вод в нефтедобыче. Из результатов таблицы 2 видно, что с увеличением количества сорбента от 20 мг до 60 мг, снижается соответственно оптическая плотность раствора и концентрация перманганат ионов.

Таблица 1. Зависимость адсорбционной способности от времени контакта

Время, мин	pH	Поглощение, %
10	7	36,70
20	6	60,13
40	4	66,25
60	2	70,5

Таблица 2. Зависимость оптической плотности от массы сорбента

Количество сорбента, мг	A	C, мг/л
20	0,80	0,0091
40	0,72	0,0083
60	0,58	0,0069

Список литературы

1. *Ингибиторы коррозии и механизм их защитного действия.* – [Электронный ресурс]. – URL: <https://chem21.info/info/1479098/> (дата обращения 25.02.2021).

ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДО-МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА В СТАЦИОНАРНОМ ОБЪЕМЕ ВОЗДУХА С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

А.С. Наумкин, Г.С. Потехин

Научный руководитель – д.ф.м.н., профессор ИШЭ Б.В. Борисов, alexnaumserg93@mail.ru

Процессы горения и испарения – одни из основных процессов в энергетике, технологиях химической и газовой промышленности. Так, например, в процессе добычи природного газа и подготовки его к транспортировке образуются отходы в виде водных растворов различных видов органического сырья и его производных, которые в дальнейшем необходимо утилизировать с учетом нанесения минимального ущерба окружающей среде. В работе [1] проведена серия физических экспериментов, для разработки модели термического обезвреживания водо-метанольного раствора (ВМР) в газовой горелке [2].

Эксперименты проведены на установке, фотография которой представлена на рисунке 1 [3].

Для исследований испарения капель ВМР варьируются доли метанола в растворе и температуры поверхности нагрева муфельной печи.

Рассматривается водо-метанольный раствор с концентрацией метанола от 1% до 40%. Капля раствора крепится на неподвижной конструкции. Конструкция выполнена из оцинкованной проволоки LUX-TOOLS BASIC диаметром 0,4 мм. Капли помещаются в центр нагретой области муфельной печи NaberthermR 50/250/13, производительностью 1,6 кВт, заводской номер 002023. В нагретой области печи обеспечивается постоянная температура и регистрируется встроенным в печь терморегулятором.

На рисунке 2 представлена динамика геометрии капли с массовой долей метанола в воде 1%.

Необходимо отметить, что воспламенении паров не зарегистрировано, при помещении капли ВМР с концентрацией 1%. Это связано, с

недостаточной концентрацией горючих в образующейся смеси.

Результатами физических экспериментов является динамика процессов испарения капель

ВМР при различных концентрациях метанола и температурах внутри нагреваемой полости. Необходимо отметить, что зависимость геометрических характеристик капли не линейна.

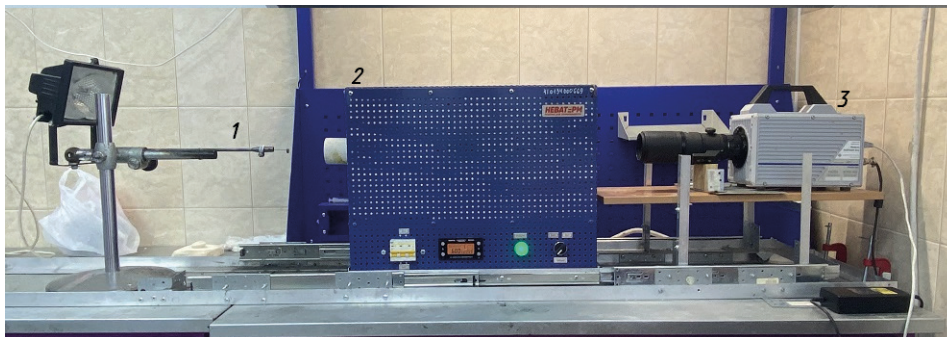


Рис. 1. Экспериментальный стенд: 1 – дозатор; 2 – муфельная печь; 3 – видеокамера

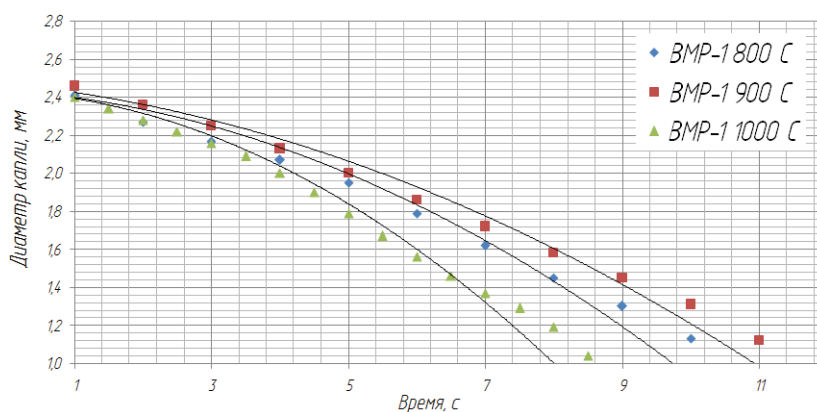


Рис. 2. Динамика капли ВМР при испарении в различные моменты времени

Список литературы

1. Naumkin A.S., Borisov B.V., Nigay A.G. Influence of water-methanol solution additives on hydrocarbon fuel combustion in burner // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Vol. 194. P. C. 01042.
2. Созонов Н.А., Белобородов А.В., Теньковский Д.В. Горизонтальные факельные установки ООО «ТЮМЕННИИГИПРОГАЗ» // Экспозиция Нефть Газ, 2012. – №7 (25).
3. Naumkin A., Borisov B., Razva A. Study process of evaporation drop water-methanol solution with exposed high temperature // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Vol. 2135. – №1. – P. 020041.

МЕТОДЫ ГЛУБОКОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО СКИПИДАРА

М.Ю. Патрихин¹, М.В. Кузьмичева¹, И.В. Речков¹, Н.В. Дерягина¹
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Войнов²

¹ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, office@sfu-kras.ru

²ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»

660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, info@sibsau.ru

Современное развитие лесохимической промышленности требует комплексной переработки лесных ресурсов.

При производстве целлюлозы сульфатным способом образуется сульфатный скипидар сырец, который содержит до 1,5% дурнопахнущих метилсернистых соединений.

Согласно техническим условиям ТУ 13-028-1078-36–89 массовая доля общей серы в очищенном сульфатном скипидаре высшего сорта не должна быть выше 0,02%. В основном такой скипидар применяют в лакокрасочной индустрии, но для него также можно найти более квалифицированное применение в качестве химического сырья. Практика показала, что для синтеза можно использовать очищенный скипидар с массовой долей серы не более 0,005%. В связи с этим разработка методов глубокого обессеривания очищенного сульфатного скипидара весьма актуальна [1].

Десульфуризация сульфатного скипидара от метилсернистых соединений возможна химическими, физическими и физико-химическими способами [2].

Эксперименты проводили с очищенным сульфатным скипидаром, с содержанием общей серы 0,0191%. Общее содержание серы в исследуемых образцах определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре MiniPal (PANalytical).

Вакуумная перегонка образца при абсолютном давлении 0,012 Мпа позволила выделить

фракцию легкокипящего α -пинена при 130–135 °С с массовой долей общей серы 0,013%.

Большинство химических методов дезодорации скипидара основаны на окислении, находящихся в его составе меркаптанов и сульфидов до сульфокислот, сульфооксидов и сульфонов различными реагентами [3]. Обработка кислородом является одним из самых простых методов окисления сульфатного скипидара. Окисление проводили в реакторе, в который загружали 100 г скипидара и нагревали до 60 °С. Кислород из баллона с помощью барботера пропускали через скипидар в течение 3 часов, расход составлял 2,5, 10 и 15 л/ч. Также в течение 3 часов проводилась аэрация сульфатного скипидара за счет активного перемешивания лопастной мешалкой с верхним приводом 100 г. образца нагретого до 60 °С.

После окончания реакции окисления все образцы, а также исходный очищенный сульфатный скипидар промывали 10%-ным раствором гидроксида натрия в течение 1 часа при температуре 80 °С. Проводилось две серии параллельных опытов, в качестве результата принималось среднее значение.

Как видно из данных табл. 1, окисление кислородом и воздухом позволяет доочистить сульфатный скипидар от легких метилсернистых примесей, содержание которых падает в 1,5–1,7 раз. Наиболее эффективным оказалось окисление кислородом при расходе 10 л/ч, дальнейшее

Таблица 1. Результаты глубокой доочистки скипидара

Образец	Реагент	Расход, л/ч	Температура, °С	Время, ч	Содержание серы, % мас.
Исходный	–	–	–	–	0,0191
Исходный	NaOH	–	–	–	0,0165
1	O ₂	5	60	3	0,0122
2	O ₂	10	60	3	0,0110
3	O ₂	15	60	3	0,0109
4	воздух	–	60	3	0,0128

увеличение этого показателя уже нецелесообразно.

После вакуумной перегонки образца 2 выделили легкокипящую фракцию с массовой долей общей серы 0,0076%. Данный результат можно

улучшить, изучив влияние химической обработки и перегонки на изменение индивидуального состава сероорганических соединений в различных фракциях скипидара.

Список литературы

1. Радбиль А.Б. Направления квалифицированного использования скипидара // *Химия растительного сырья*, 2005. – №1. – С. 5–11.
2. Тюрмина Е.С. и др. Очистка сульфатного скипидара-сырца от серасодержащих соединений // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 2017. – №1. – С. 177–185.
3. Тюрмина Е.С. и др. Разработка методов удаления производных серы из скипидара с использованием окислителей // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2015. – №4. С. 56–61.

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЛИСТЬЯХ И ДРЕВЕСИНЕ ПАВЛОВНИИ

М.Н. Романова

Научные руководители – к.х.н., доцент Ю.С. Шимова; к.х.н., доцент А.С. Косицына

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, mariebobko@yandex.ru

Полифенольные соединения являются отличительной группой биологически активных веществ растений и представляют собой уникальные вещества вторичного метаболизма, обладающие антирадикальными свойствами и антиоксидантной активностью. Сейчас особенно важен вопрос использования растительного сырья в медицине, косметологии и других сферах жизни. Поиск новых, быстровозобновляемых, устойчивых к неблагоприятным внешним воздействиям растений является актуальным. Одним из таких растений является Павловния. Согласно исследованиям зарубежных ученых, листья и древесина Павловнии представляют собой сырье с уникальным химическим составом, который представлен повышенным содержанием полифенольных соединений [1–3]. Однако, на территории Сибири данное растение не произрастает, а исследования российских ученых носят фрагментарный характер [4]. Поэтому определение повышенного содержания полифенольных соединений в листьях и древесине Павловнии, произрастающей в Сибири, говорит о растении, как о перспективном лесном ресурсе для использования в качестве источника биологически активных веществ.

На базе кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СибГУ им. М.Ф. Решетнева через шесть месяцев после посадки семян Павловнии появилась возможность исследования химического состава листьев выращенных образцов, а через год – древесины. Для установления содержания полифенольных соединений в листьях и древесине Павловнии был проведен анализ на спектрофотометре Helios Omega с программным обеспечением VISIONlite Scan и спектральным диапазоном от 190 до 1100 нм [5].

Определение полифенольных соединений осуществлялось в этанольных экстрактах. Для спиртового экстракта листьев самая интенсивная полоса поглощения наблюдалась при 359 нм с экстинкцией 3,319, а при исследовании спиртового экстракта древесины – при 203 нм с экстинкцией 1,678. Согласно литературным данным, изолированная –ОН группа фенола имеет поглощение при 210,5 нм (3,78) и 270 нм (3,16). В связи с особенностями строения полифенольных соединений, полученные данные не позволяют однозначно идентифицировать обнаруженные вещества. По-видимому, полученные полосы в УФ спектрах спиртовых экстрактов имеют составной характер и на данном этапе

исследования не могут считаться однозначным доказательством.

Количественно содержание полифенольных соединений определяли перманганатометрическим методом [6]. Содержание полифенольных соединений в растениях зависит от периода вегетации и влияния стрессовых факторов на растение. Было обнаружено, что содержание полифенолов в биомассе в период активного роста было выше практически в два раза по сравнению с пробами, отобранными в августе, и составляло около 9%. Кроме того, содержание полифенольных соединений увеличивалось после воздей-

ствия на растение высокими температурами или при недостатке влаги.

Таким образом, достаточно высокое для растительного сырья содержание полифенольных соединений в биомассе Павлонии позволяет рекомендовать ее в качестве сырья для фармацевтической и косметологической промышленности. Для увеличения содержания полифенольных соединений необходимо подвергать растение предварительно влиянию стрессовых факторов, а также оптимизировать время сбора сырья.

Список литературы

1. *Ganchev G. Digestibility and energy content of Paulownia (Paulownia elongata S.Y.Hu) leaves / G. Ganchev, A. Ilchev, A. Koleva // Agricultural science and technology, 2019. – Vol. 11. – №4. – P. 307–310.*
2. *The Paulownia tree an alternative for sustainable forestry / Sedeer ElShowk, Nabil El-Showk // Ain El Aouda: Crop Development, 2003.*
3. *Paulownia – a source of biologically active substances. Amino acid composition of leaves / A. Koleva, K. Dobрева, M. Stoyanova, P. Denev and etc // Journal of Mountain Agriculture on the Balkans, 2011. – Vol. 14. – №5. – P. 54–62.*
4. *Павлония Россия: сайт. – Москва, 2020. Павлония в России. – URL: <https://www.paulownia-russia.com/about-paulownia>.*
5. *Техническая документация фирмы «Thermo Fished Scientific» / Под руководством ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Л.А. Конопелько. – М: «Intertech Trading Corporation», США, 2009.*
6. *В.М. Ушанова, О.И. Лебедева, А.Н. Девятловская. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.*

СНИЖЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ТОКСИЧНОСТИ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ. БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ

В.С. Соловьёв¹, М.А. Лапина², О.В. Колесник³, Е.С. Ковель³
Научный руководитель – к.б.н., доцент А.С. Сачкова

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vss59@tpu.ru

²ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79

³ФГБНУ Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН
Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 50

В связи с ежегодным ростом промышленного производства и добычей полезных ископаемых, возрастает антропогенная нагрузка на окружающую среду. В результате чего вокруг особо крупных центров производства складывается крайне неблагоприятная экологическая обстановка [1]. Зачастую ситуация усугубляется тем, что в угле, используемым в качестве топлива для городских ТЭЦ, содержится заметное количество радиоактивных нуклидов, в

частности тория. Поступающий таким образом в окружающую среду торий заражает большую территорию, а за счет своей радиоактивности он оказывает свое пагубное влияние на протяжении десятков лет [1].

Перспективными агентами для снижения негативного воздействия токсикантов, в том числе радиоактивных, являются гуминовые вещества (ГВ) – природные детоксиканты [2].

Роль влияния радиоактивного тория на организмы полностью не изучена и представляет большой интерес. Удобным инструментом для изучения воздействия тория на живые организмы, а также антиоксидантных свойств ГВ являются биолюминесцентные тесты, которые несколько десятилетий используются для мониторинга токсичности сред [2, 3]. В качестве физиологического параметра в них выступает интенсивность биолюминесценции. Преимуществами данных биотестов являются чувствительность, простота, высокая скорость проведения анализа и наличие устройств для регистрации токсичности [2, 3].

Целью исследования является изучение возможности снижения радиационной токсичности гуминовыми веществами с использованием биолюминесцентных тестовых систем.

В данной работе были использованы люминесцентные морские бактерии и система двух сопряженных ферментативных реакций НАДН-ФМН-оксидоредуктаза-люцифераза. В качестве источника тория использовали $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (доза облучения не превышала 0,1 Гр), препарат ГВ – «Гумат-80» (Иркутск).

Изучали кинетику биолюминесцентных систем в растворах тория различных концентраций (10^{-5} – 10^{-11} М) в отсутствие и присутствии ГВ. Определяли содержание активных форм кислорода (АФК) хемиллюминесцентным методом. Для изучения активности ферментов использовали спектрофотометрический метод.

Получена зависимость интенсивности биолюминесцентного отклика биолюминесцентных

систем и хемиллюминесценции в бактериальных суспензиях от времени воздействия тория при различных концентрациях как в отсутствие, так и присутствии ГВ. Продемонстрировано, что при увеличении времени инкубирования ГВ и тория уменьшается общая токсичность раствора.

Изучение воздействия тория и ГВ на активность бактериальной биферментной системы показало, что в растворе тория скорость окисления НАДН увеличивается в 3,3 и 1,5 раза. Совместное присутствие окислителя системы (ФМН) и ионов тория приводит к ещё большему ускорению реакций. ГВ тоже ускоряют реакцию автоокисления НАДН. Совместное же присутствие как окислителя системы, так и ионов тория приводит к еще большему ускорению реакций.

Таким образом, можно предположить, что присутствие ГВ приводит к увеличению резистентности системы к воздействию (радиоактивных) ионов экзогенных агентов.

Обсуждается механизм влияния тория на люминесцентные бактерии с учетом роли АФК в качестве межклеточных мессенджеров, а также корреляция между физиологическим откликом бактерий и продукцией ими АФК в присутствии тория.

Полученные результаты лягут в основу разработки биосенсоров на основе люминесцентных бактерий для мониторинга радиационной токсичности. На основе роли АФК в клетках бактериальных систем будут разработаны основы использования биологических систем для мониторинга радиационной токсичности.

Список литературы

1. Теплая Г.А. // Астраханский вестник экологического образования, 2013. – №1. – 23. – С. 182–192.
2. N.S. Kudryasheva [et al.] // Photochemistry and Photobiology, 2017. – Vol. 93. – Iss. 2. – P. 536–540.
3. T.V. Rozhko [et al.] // International Journal of Molecular Sciences, 2020. – Vol. 21. – Iss.22. – P. 8464.

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

А.С. Торопов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, torop990@gmail.com

Формы нахождения токсикантов определяют их подвижность, токсичность и поведение на геохимических барьерах. Известно, что гуминовые вещества снижают токсичность металлов, но при этом могут повышать их миграционную способность. Стоит вопрос о том, как будут вести себя потенциально опасные элементы при изменении экологических и геохимических условий.

Целью работы было определение изменчивости миграционных форм радионуклидов (U, Th и др.), а также токсичных элементов (Pb, Cd и др.) в природных водах при различном содержании гуминовых веществ с применением термодинамического моделирования. Моделирование миграционных форм элементов проводилось с помощью программного комплекса Visual Minteq 3.1 со встроенной база данных констант равновесия. Расчет проводился при 25 °С, давлении 1 атм и равновесным с атмосферой парциальным давлением CO₂. Модель была ограничена следующими компонентами: pH, Eh, общая щелочность ((CO₃²⁻+HCO₃⁻), Cl⁻, SO₄²⁻, Ca, Mg, Na, K, Si(H₄SiO₄), Fe, Cu, Pb, Cd, Zn, U, Th, растворенный органический углерод (C_{орг}). Расчет органических форм миграции элементов проводили с помощью модели NICA-Donnan. Содержание C_{орг} являлось плавающим параметром

в модели. Значения параметра задавали в диапазоне от 1 до 100 мг/л, перекрывая тем самым диапазон типичных для природных вод содержаний данного компонента. Состав воды для модели определялся на основе собственных исследований ручьев горного массива Дегелен, Семипалатинский испытательный полигон, Казахстан [1], с территорий, имеющих радиационное загрязнение и геохимические аномалии с повышенным содержанием тяжелых металлов и других токсичных элементов. Наиболее типичное содержание растворенного C_{орг} в ручьях данного региона – от 5 до 15 мг/л. На рисунке 1 представлена зависимость изменения форм миграции радионуклидов и других токсичных элементов от содержания в воде C_{орг} на примере урана и свинца. Установлено, что профиль миграционных форм рассматриваемых элементов значительно подвержены влиянию органического вещества гуминовой природы. При этом, фульвокислоты связывают металлы в большей степени, нежели гуминовые кислоты. Так, по проведенным расчетам, даже при концентрации C_{орг} порядка 10 мг/л, более 80% миграционных форм меди, свинца, тория, железа приходится на комплексы с фульвокислотами с фенольными функциональными группами.

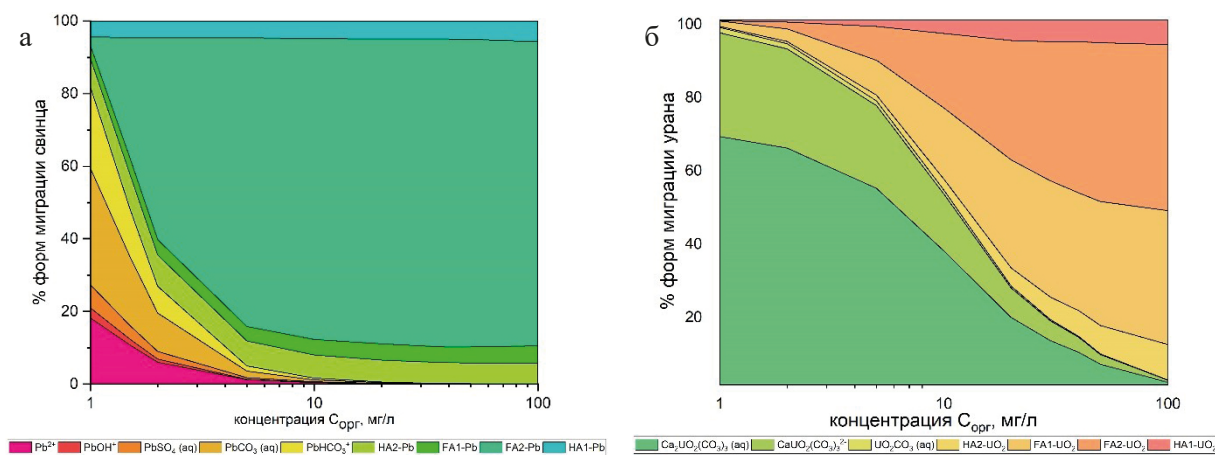


Рис. 1. Зависимость миграционных форм элементов от содержания в воде органического углерода, а – свинца, б – урана. HA1, FA1 – соответствуют карбоксильным типам соединения с гуминовыми кислотами и фульвокислотами, HA2, FA2 – фенольным функциональным группам связи металл-лиганд для этих соединений

В случае урана наблюдается доминирование органических форм начиная с 20 мг/л $C_{\text{орг}}$. В водах с меньшей концентрацией органических веществ доминирующей формой переноса являются уранилкарбонатные комплексы. Как правило, доля карбоксильных была более постоянной, что связано с преобладанием ионообменного механизма.

Учитывая роль гуминовых веществ в снижении токсичности опасных элементов, можно предположить, что их барьерная функция по отношению к тяжелым металлам будет проявляться уже и при незначительных концентрациях

$C_{\text{орг}}$ (от 5 мг/л), для урана – от 20 мг/л. Учитывая возможность обратимости форм миграции в более токсичные и биодоступные неорганические формы (при изменении геохимических параметров, смешивании вод и др.), нужно прежде всего принимать во внимание гуминовые вещества как агенты переноса токсичных элементов на дальние расстояния, увеличивающие их срок пребывания в биосфере.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60030.

Список литературы

1. Торопов А.С., Солдатова Е.А., Рихванов Л.П. // Изв. Томск. политехн. ун-та, 2020. – Т. 331 (12). – С. 7–21.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ВЫХОД ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю.А. Троцкий

Научные руководители – к.х.н., доцент Ю.С. Шимова
к.х.н., декан факультета довузовской и фундаментальной подготовки Е.В. Лис

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, qishankruy@gmail.com*

Одним из основных показателей качества растительного сырья является количественное содержание экстрактивных веществ. Накопление экстрактивных веществ в растениях тесно связано с их функцией в жизнедеятельности растения, условиями произрастания и фазой развития. Известно, что содержание экстрактивных веществ может существенно увеличиваться при стрессовых воздействиях на растительный организм или в период активного роста. Важным показателем устойчивости растений к неблагоприятным факторам является содержание полифенольных соединений.

В качестве объекта исследования были использованы листья Павловнии, являющейся быстрорастущим деревом, способным стать альтернативным сырьем при получении различных продуктов растительного происхождения. Ранее, многочисленными исследованиями было установлено, что биомасса Павловнии содержит большое количество экстрактивных веществ, в том числе, отмечается достаточно высокое для растительного сырья содержание полифенольных соединений [1–3]. В связи с вышеизложен-

ным, определение влияния различных факторов на выход экстрактивных веществ является актуальным для возможности рекомендовать к практическому использованию биомассы Павловнии.

В результате проделанной работы было определено влияние времени экстракции, гидромодуля и концентрации экстрагента на выход экстрактивных веществ и полифенольных соединений. Исследование проводилось по методикам, принятым в химии растительного сырья [4].

При увеличении продолжительности экстракции с 2 ч до 4 ч выход экстрактивных веществ увеличился более чем на 25% и составил около 43%. Максимальное содержание полифенольных соединений наблюдалось при минимальном времени экстракции, при увеличении времени экстракции содержание полифенольных соединений уменьшалось практически на 10%, что может быть связано с разрушением соединений при длительном воздействии высоких температур во время экстракции.

Наибольшее количество экстрактивных веществ было получено при концентрации спирта

20% в водно-этанольной смеси, при увеличении концентрации этилового спирта до 60% выход экстрактивных веществ уменьшился на 12% и составил 34%. В то же время, содержание полифенольных веществ достигало максимальных значений при концентрации спирта 60% и составило около 4% (что практически на 20% больше, чем при экстракции 20% экстрагентом), что может быть обусловлено химической природой полифенольных соединений.

При увеличении гидро модуля водно-спиртовой экстракции с 50 до 150 было отмечено увеличение содержания экстрактивных веществ

на 18%, что составило около 42%. Изменение гидро модуля не оказало существенного влияния на выход полифенольных соединений.

Таким образом, результаты исследований показывают, что влияние изученных факторов будет оказывать существенное воздействие на количество и состав экстрактивных веществ. Значительное содержание экстрактивных веществ, в том числе полифенольных соединений, позволяет рекомендовать получение экстрактивных веществ из листьев Павлонии в качестве продукта с антиоксидантной активностью.

Список литературы

1. *Ganchev G. Digestibility and energy content of Paulownia (Paulownia elongata S.Y.Hu) leaves / G. Ganchev, A. Ilchev, A. Koleva // Agricultural science and technology, 2019. – Vol. 11. – №4. – P. 307–310.*
2. *Paulownia Leaves as a new feed resource: Chemical composition and effects on growth, carcasses, digestibility, blood biochemistry, and intestinal bacterial populations of growing rabbits / A. Al-Sagheer, Mohamed E. Abd El-Hack, Mahmoud Alagawany and etc. // Animals – Open Access Journal, 2019. – №9. – P. 1–13.*
3. *Digestibility and energy content of Paulownia (Paulownia elongata S.Y.Hu) leaves / G. Ganchev, A. Ilchev, A. Koleva // Agricultural science and technology, 2019. – Vol. 11. – №4. – P. 307–310.*
4. *В.М. Ушанова, О.И. Лебедева, А.Н. Девятловская. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ C_5 ФРАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ РЕАКЦИЕЙ ДИЕНОВ С ДИМЕТИЛМАЛЕИМАТОМ

В.Б. Тулина, Д.В. Штобза

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vbt1@tpu.ru

Жидкие продукты пиролиза представляют собой многотоннажные побочные продукты, доля которых может достигать до 25% (масс.) от массы всех продуктов пиролиза [1]. В состав жидких продуктов пиролиза (ЖПП) входит смесь парафиновых, непредельных, нафтеновых, а также ароматических углеводородов. Соотношение углеводородов зависит от используемого сырья и режима пиролиза. ЖПП подразделяют на пироконденсат (выкипает до 190–200 °С) и тяжелую пиролизную смолу, с температурой выкипания 190–360 °С.

В промышленности из пироконденсата выделяют следующие продукты:

- C_5 фракцию;
- бензол-толуол-ксилольную фракцию;
- бензол-толуольную фракцию;
- C_9 фракцию.

В данной работе рассмотрена возможность синтеза мономеров из C_5 фракции с диметилмалеиматом как способ извлечения ценных продуктов (циклопентадиена) из ЖПП. Фракция C_5 представляет собой смесь содержащую легкокипящие (выкипающих в пределах 30–75 °С)

C_5 углеводороды: алканы, олефины и диены. В мягких условиях из C_5 фракции возможно удалить до 90% 1,3-диеновых углеводородов. Для этого фракцию C_5 обрабатывают малеиновым ангидридом для селективного удаления 1,3-диенов [1].

Целью данной работы является извлечение ценных продуктов из C_5 фракции селективной реакцией диенов с диметилмалеиматом. Данная реакция позволит не только извлекать диены из побочных продуктов пиролиза, но также и получать ценные мономеры для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести поиск и анализ литературы по теме исследования.
- 2) Ознакомиться с составом C_5 фракций жидких продуктов пиролиза.
- 3) Подобрать условия проведения реакции диенов с диметилмалеиматом в присутствии C_5 фракции жидких продуктов пиролиза.
- 4) Провести реакцию диенов с диметилмалеиматом в присутствии C_5 фракции жидких продуктов пиролиза.

На основе исследуемой фракции ведется получение коммерчески востребованных веществ.

В работе использовали фракцию C_5 (ТУ 2451-096-70353562-2008, ОАО «Томскнефтехим», г. Томск) состав которой предварительно исследовали с использованием ГХМС. Согласно полученным данным во фракции содержится свыше 112 соединений, при этом общее количество производных циклопентадиена (ЦПД) не

превышает 1%. Поэтому для исследования возможности протекания реакции взаимодействия ЦПД с диметилмалеиматом в среде углеводородов предварительно готовилась модельная смесь, содержащая 20% по массе ЦПД. Для приготовления модельной смеси отгоняли углеводороды из фракции и температурой выкипания до 75 °С и использовали отгон. Это позволило при проведении синтеза выделять продукты реакции путем отгонки непрореагировавших углеводородов, содержащихся во фракции и не вступивших в реакции с диметилмалеиматом, поскольку предполагаемые продукты реакции имеют температуру кипения выше 75 °С.

Синтез проводили в колбе, которую помещали на ледяную баню. В колбу добавляли модельную смесь, охлаждали до 0 °С и затем прикапывали при перемешивании диметилмалеимат в равном мольном соотношении к ЦПД. После прекращения выделения тепла реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течении 40 минут. Затем реакционную массу нагревали до 31 °С и выдерживали еще 30 минут при постоянном перемешивании. После этого из реакционной массы удаляли отгонкой непрореагировавшие углеводороды. Продукты реакции анализировали с использованием ГХМС. По результатам ГХМС видно, что продуктах реакции присутствуют несколько изомеров диметил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилатов. Кроме того, выявлено, что в данных условиях реакции ЦПД расходуется не только на образование основного продукта, а также вступает в реакцию димеризации.

Список литературы

1. Лакеев С.Н., Ишалина О.В., Ганеев А.Э., Майданова И.О. // Башкирский химический журнал, 2018. – Т. 25. – №4. – 95 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

Ж.Т. Умирбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заместитель директора по инновационно-технологической деятельности С.А. Ефремов

*Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
050012, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 96А, janna_umirbekova@mail.ru*

Гранулированные активированные угли находят широкое применение в очистке газо-воздушных фаз и в системах водоподготовки, а также в противогазовой технике. Для получения активированных углей используют различные виды углеродного сырья, такие как древесина, торф, скорлупа орехов и фруктов, каменные и бурые угли, отходы различных производств и т.д.

При производства гранулированных активных углей, кроме стадий карбонизации и активации, существуют процессы подготовки пастообразной массы из углеродного порошка и связующего, и дальнейшее гранулирование получаемой угольно-смоляной композиции. Состав и свойства сырьевых компонентов значительной степени влияют на характеристики получаемых гранул и параметры процесса грануляции. К главным достоинствам гранулированных углей относятся стабильная форма, механическая прочность и возможность использования в циклических процессах с движущимся слоем [9, 10].

Цель работы – получения гранулированных углей на основе шунгита месторождения «Бакырчик» и исследование их физико-химических характеристик.

Материалы и методы. В данной работе для синтеза гранулированных углей были шунгитовые породы месторождения «Бакырчик». В качестве связующего материала были использованы смеси каменноугольной (КУС), древесной смолы (ЛХС), кубовые остатки пиролиза рисовой шелухи (КОП) и сахара.

Концентрирование по углероду и стабилизацию химического состава шунгитовой руды

проводили методом пенной флотации на флотационной машине ФМ2М-409, «Механобр-Техника». В качестве реагентов для пенной флотации были в качестве вспенивателя использован 1% водный раствор метилизобутилкарбинола (МИБК); собирателя – 1% водный раствор аммиачного ксантогената калия.

Процесс получения гранулированных углей проводили по следующей схеме: к связующему добавляли углеродный концентрат фракции минус 0,074 мм, к образующейся пастообразной смеси в качестве пластификатора добавляли расчетное количество щелочи (КОН). Полученную смесь формовали через фильеру диаметром 2–3 мм, при этом температура смеси поддерживалась на уровне 65–75 °С. Полученные гранулы сушили при температуре 90 °С в течение часа. Следующей операцией была стадия карбонизации, для получения «углеродного скелета». Карбонизацию проводили при температуре 550–600 °С в течение 30 минут.

Определение физико-химических характеристик полученных гранул проводилось следующими методами: ГОСТ 12596-67, ГОСТ 6217-74, ГОСТ 6217-74, ГОСТ 17219-71.

Результаты и выводы. В качестве связующих были с коксумости соответствующим требованиям ГОСТ 22989-78 использованы смеси смол следующего состава: КОП 50% и КУС 50% для ГУ-1; ЛХС 70% и КУС 30% для ГУ-2 и сахара в соотношении ¼ для ГУ-3.

Исходя из проведенных экспериментов было определено оптимальное соотношение в весовых параметрах исходных компонентов и физико-химические характеристики гранул (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химических характеристики гранул

Показатель	ГУ-1	ГУ-2	ГУ-3
Адсорбционная активность по йоду, %	6,5	7,4	6,2
Массовая доля золы, %	27,9	28,3	27,5
Прочность	90,5	90,9	92,6
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,43	0,46	0,47

В результате работ получены гранулированные угли на основе шунгита. Определены оптимальные составы связующих материалов. Опре-

делены физико-химические характеристики и установлено, что прочность полученных гранул сопоставимы с коммерческим углем марки АГ-3.

Список литературы

1. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ.* – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2002. – Ч. 1. – С. 521–533.
2. *Чучалина А.Д. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дисс. канд. техн. наук.: 05.17.07.* – Пермь, 2018. – 169 с.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ УПАКОВКИ ИЗ БУМАЖНОГО СЫРЬЯ

А.В. Ушаков, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, К.А. Хохлов
Научный руководитель – д.т.н., академик РАО, профессор Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, al.ushakov2194@mail.ru

В последние годы бумажная упаковочная тара на рынке упаковочной продукции стала набирать популярность. Бумажная упаковочная тара обладает эксплуатационными свойствами, которые позволяют экономически эффективно использовать ее в разных упаковочных конструкциях. Применение изготовленной исключительно из бумаги и картона упаковки допускается в условиях непосредственного ее контакта со многими пищевыми продуктами, однако, упаковка, изготовленная из бумаги, уступает в прочностных характеристиках полиэтилену [1].

Повысить прочность бумажной упаковки можно на стадии размола волокнистого полуфабриката путем изменения концентрации волокнистой массы. Процесс размола волокнистой массы высокой концентрации развивает свойства волокон благодаря их высокому трению между собой, повышается гибкость волокна и укрепляются межволоконные силы связи в готовой продукции. В исследованиях проводимых ранее размолу при концентрации 25–40% с числом оборотов размалывающего органа от 900 до 1800 об/мин подвергалась небелёная крафт целлюлоза. Цель исследования заключалась в определении влияния концентрации волокнистой

массы на прочностные характеристики готового продукта. Исследователи, отмечают, что с изменением концентрации волокнистой массы в процессе размола механическая прочность готового бумажного продукта увеличивается. Причиной повышения механической прочности может служить равномерный слой обработки волокнистой массы и сохраненная исходная длина волокна, тем самым изменяется деформационная структура бумажного листа [2, 3].

Для исследования процесса размола волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации на кафедре МАПТ СибГУ им.акад М.Ф. Решетнева разработана размалывающая установка на которой планируется проведение экспериментов связанных с влиянием конструктивного исполнения размалывающей гарнитуры на качество разработки волокнистой массы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (номер темы FEFE-2020-0016).

Список литературы

1. *Упаковка на основе бумаги и картона / М.Д. Курван (ред.); пер. с англ. В.Е. Ашкинази; под науч. ред. Э.Л. Акима, Л.Г. Махотиной.* – СПб: Профессия, 2008. – 488 с.
2. *Gurnagul, N., Shuohui, J., Shallhorn, P. Optimizing High consistency Refining Conditions for Good Sack Paper Quality // Article in Appita Annual Conference. Appita: Technology, Inno-*

vation, Manufacturing, Environment, 2005. – P. 379–386.

3. Рейска Р.А., Бутко Ю.Г. / Размол березовой сульфатной целлюлозы высокой концентрации // ЛТИ ЦБП Бумажная промышленность, 1972. – №3. – С. 4–5.

МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

М.А. Ходырева, А.Н. Гуменюк
 Научный руководитель – к.т.н., доцент И.С. Полянских

ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»
 426069, Россия, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

На сегодняшний день, разработка новых материалов строительного назначения является актуальной задачей [1]. В связи с нарастающим объемом техногенных отходов промышленности требуется разработка утилизационных мероприятий, направленных на переработку различных отходов производств, включая техногенный фторангидрит [2].

Основываясь на анализе научно-исследовательской литературы, была выдвинута гипотеза о возможности совместного применения фторангидрита и технической серы для получения

композиционного материала с уникальными характеристиками [3, 4]. В целях экспериментального обоснования гипотезы были разработаны рецептуры составов, представленные в таблице 1.

Полученные результаты исследования физико-механических характеристик образцов на 7 и 28 сутки демонстрируют у оптимального состава прочность на сжатие 40,2 МПа (рис. 1) и коэффициент размягчения 0,72 %, что в 2 раза превышает показатели контрольного состава.

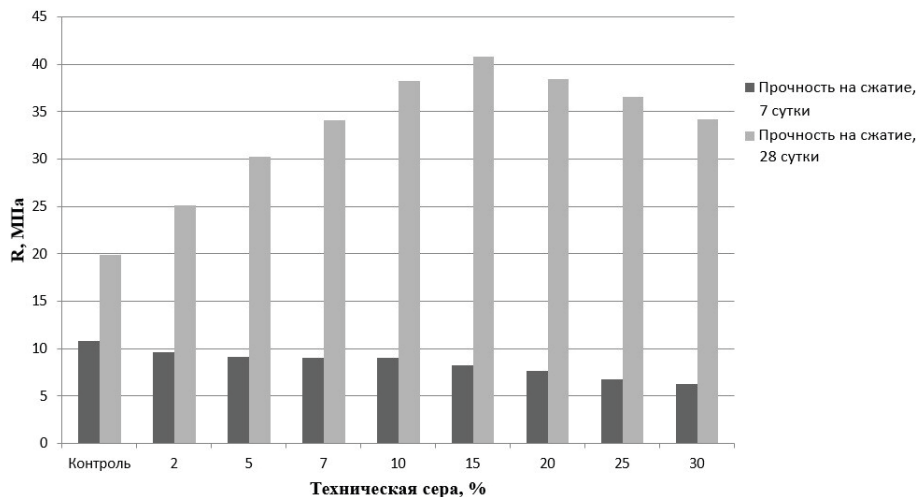


Рис. 1. Прочность на сжатие модифицированных изделий на основе фторангидрита на 7 и 28 сутки

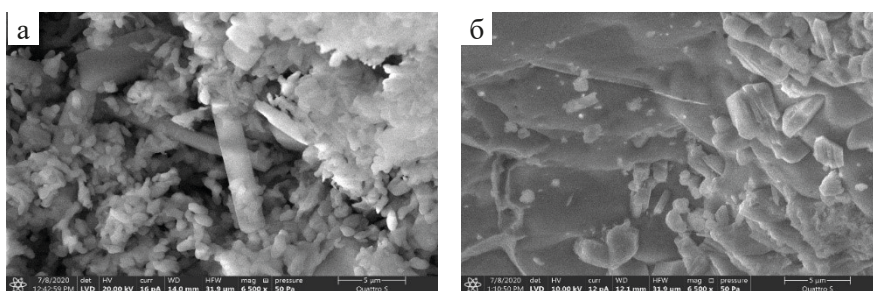


Рис. 2. Микроструктура при увеличении $\times 6500$: (а) – контрольный образец, (б) – модифицированный образец

Таблица 1. Рецептурные характеристики исследуемых полимерангидритовых смесей

Состав	Фторангидрит, г	Техническая сера, %	Na ₂ SO ₄ , %	В/В	Полимер-вязущее отношение
Контроль	1200	–	2	0,33	0
С-1		5		0,35	0,05
С-2		10		0,40	0,1
С-3		15		0,48	0,15
С-4		25		0,65	0,25

Представленные на рисунке 2б, результаты исследования микроструктуры образцов, позволяют наблюдать формирование полимер-гипсового конгломерата плотной структуры с характерными контактами новообразований, обеспечивающих повышенные значения прочности на сжатие.

По результатам проведенных исследований было установлено, что применение термопластичной добавки [7], позволяет сформировать композиционный материал с удовлетворительными физико-техническими характеристиками. Показано, что увеличение полимер-гипсового

отношения способствует повышению прочностных характеристик, достигая максимально возможного значения при введении 15% технической серы. Исходя из результатов, необходимо отметить потребность в проведении подробных физико-химических исследований для определения минерально-фазового и компонентного состава полученного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Ижевского государственного технического университета им. Калашникова в рамках гранта № РНИИ-2021-07.

Список литературы

1. *Отходы производств и потребления – резерв строительных материалов: монография / В.И. Бархатов, И.П. Добровольский, Ю.Ш. Капкаев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2017. – 477 с.*
2. *Пономаренко А.А. Технология кондиционирования и применения фторангидрита в составе цементов общестроительного назначения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Екатеринбург, 2014.*
3. *Будников П.П. Зорин С.П. Ангидритовый цемент. – М. Госстройиздат, 1954. – С. 90.*
4. *Патуроев В.В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.*
5. *Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Первушин Г.Н., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р. Структурирующая добавка на основе отхода производства для минеральных вяжущих // Строительные материалы, 2019. – №7. – С. 41–46. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-41-46>.*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ПРЕДПРИЯТИИ ЛЕСОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Д.Р. Хузина

Научный руководитель – профессор О.Б. Назаренко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, проспект Ленина, 30, drh-7@mail.ru

Актуальной задачей современного мира является совершенствование очистки сточных вод, в связи с развитием промышленности, сельского хозяйства и градостроительства.

Наиболее эффективным, надежным и рекомендуемым методом очистки сточных вод, с

точки зрения санитарной охраны водоемов, является биологическая очистка аэробным и анаэробным способами.

Целью работы является изучение совершенствование биологической очистки сточных вод в лесоперерабатывающей промышленности.

На первом этапе осуществляли заборы проб для микроскопического исследования видового и количественного состава микроорганизмов активного ила в аэротенках. Вели подсчет организмов методом количественного учета, классифицировали их по морфологическим, физиологическим и функциональным признакам.

Расчет количества микроорганизмов на дозу ила производили по формуле (1).

$$C = \frac{X}{V_{\text{кап}} \cdot m} \quad (1)$$

где: C – количество организмов в пробе; X – количество экземпляров; $V_{\text{кап}}$ – объем капли (0,01 мл); m – доза ила по массе.

Видовой состав активного ила и количественные параметры в течение 3-х месяцев представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 следует, что анализ проб активного ила из аэротенка показал хороший видовой состав, приблизительно 22 вида.

Ноябрь и январь выражены преобладанием коловраток (*Callidina vorax*), что свидетельству-

ет об ухудшении работы аэротенков. Их появление характеризует работу с низкими нагрузками, продленной аэрацией, полное окисление [2]. В декабре наблюдали отсутствие коловраток в активном иле из-за низкой температуры воды (6 °С).

В период с декабря по январь присутствует большое содержание свободноплавающих инфузорий (*Oxytricha*, *Aspidiska*, *Cyclidium*), что указывает на причину неравномерного распределения стоков, а также концентрации активного ила. Для устранения данной проблемы необходимо улучшить аэрацию, уровнять концентрацию ила и отрегулировать распределение стоков между линиями [2].

В декабре наблюдали резкое увеличение числа *Oligochaeta* и *Naididae*, по причине чистки вторичных отстойников.

Таким образом, видовой состав активного ила, количественные параметры и систематизация микроорганизмов позволили выявить круг ключевых проблем и предположить возможные причины возникновения и способы их разрешения.

Таблица 1. Видовой и количественный состав биоценоза в течение 3-х месяцев

Название микроорганизмов	Ноябрь, 18.11.2020	Декабрь, 18.12.2020	Январь, 18.01.2021
	Количество микроорганизмов		
<i>Amoeba limax</i>	143	205	183
<i>Pelomyxa palustris</i>	74	52	69
<i>Arcella discoides</i>	254	250	265
<i>Arcella vulgaris</i>	614	600	630
<i>Gromia neglecta</i>	78	90	75
<i>Oicomonas multabilis</i>	64	79	67
<i>Bodo putrinus</i>	20	29	22
<i>Podophrya fixa</i>	25	32	36
<i>Tokophrya quadripavita</i>	20	0	0
<i>Vorticella convallaria</i>	689	745	720
<i>Vorticella microstoma</i>	230	299	269
<i>Carchesium poalypinum</i>	361	400	388
<i>Opercularia coarctata</i>	89	60	77
<i>Epistylis plicatilis</i>	75	80	69
<i>Oxytricha</i>	180	795	715
<i>Aspidiska</i>	269	899	820
<i>Cyclidium</i>	100	233	280
<i>Callidina vorax</i>	572	0	411
<i>Cathypna luna</i>	130	0	0
<i>Philodina roseola</i>	200	0	348
<i>Naididae</i>	197	1130	1000
<i>Oligochaeta</i>	251	1500	1200

Список литературы

1. *Рекомендации по проведению гидробиологического контроля на сооружениях биологической очистки с аэротенками.* – М.: Пермь, 2004. – 52 с.
2. *Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками.* – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.

РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

А.А. Цхе¹, С.А. Сосновский², В.И. Сачков², А.В. Мостовщиков¹

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.О. Роот¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, annu0393@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, ssa777@mail.ru

Введение

Одно из направлений практической химии связано с появлением фармактивных соединений (ФС) в водной среде. В данной работе, в качестве примера, приведены результаты исследований по очистке воды от ФС, в лабораторных условиях с применением низкотемпературной плазмы и наномембран.

Экспериментальная часть

Установка представляет собой колонну, состоящую из секций. Каждая секция установки представляет собой пакет наномембранных элементов, чередующихся с уплотнительными прокладками. В установке применялись наномембраны серии Hidrotek. В виде рабочего раствора применяли водный раствор нестероидного противовоспалительного препарата (НПВП) из группы производных фенилуксусной кислоты. На рис. 1 показана схема установки.

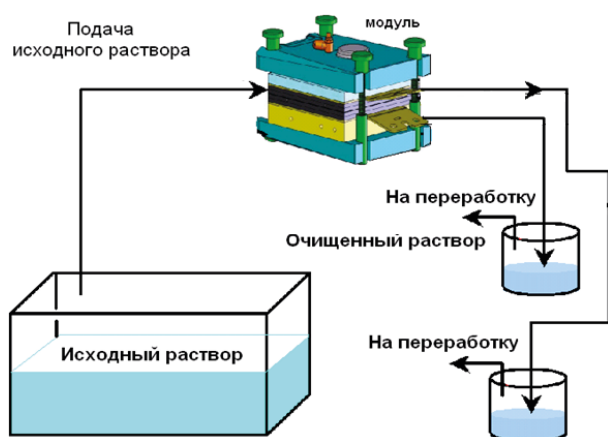


Рис. 1. Схема установки

В условиях наномембранной очистки селективность в отношении НПВП из группы производных фенилуксусной кислоты оставалась на достаточно высоком уровне в течение всего времени экспериментов (98 % на наномембране серии Hidrotek NF 90-4040 и 93 % на Hidrotek NF 270-4040).

Так же наша работа заключалась в исследовании воздействия активных частиц, созданных в низкотемпературной плазме микроволнового разряда, на водные среды с ФС. В виде рабочего раствора применяли водный раствор НПВП из группы производных фенилуксусной кислоты. В качестве плазмообразующего газа применялись аргон, углекислый газ и воздух. На рис. 2 показана принципиальная схема плазменной установки.

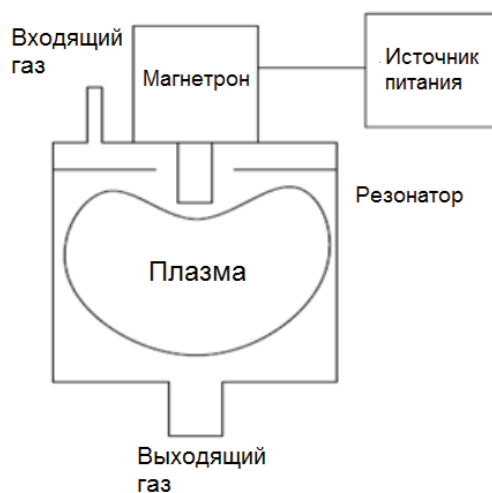


Рис. 2. Принципиальная схема плазменной установки

Выводы

1. Проведены эксперименты по очистке водных сред от ФС, в условиях нанофильтрации, на наномембранах серии Hidrotek NF 90-4040 и Hidrotek NF 270-4040.

2. Наибольшие изменения состава модельного раствора при воздействии низкотемпературной плазмы микроволнового разряда на водный раствор НПВП из группы производных фенилуксусной кислоты получены в среде воздуха.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПОЖАРНОГО РИСКА ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.И. Чалдаева, А.И. Сечин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ТПУ А.И. Сечин

ФГАОУ ВО НИ Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск пр. Ленина, 30

Самой распространенной причиной возникновения лесных пожаров является самовозгорание опавов пород в результате деятельности человека [1, 2]. Первичными объектами горения считается опад пород, который и является лесным горючим материалом (далее – ЛГМ) [3].

Цель работы – выявление критериев оценки пожарного риска процессов зажигания и горения ЛГМ в природных ландшафтах Томской области. В ходе работы рассмотрены факторы лесообразования, которые определяют возникновение процессов самовозгорания: свойства горения пород, явления лесного социума, климатические условия, рельеф, состав почв, животный и растительный мир, влияние деятельности человека, историко-геологические причины [4, 5]. Объект исследования – образцы лесных пород Томской области. Методы исследования – литературный и аналитический обзор по тематике исследовательской работы, а также экспериментальная часть по определению температуры самовозгорания образцов ЛГМ. Эксперименты проведены с тремя образцами ЛГМ.

Установка для проведения экспериментальной части исследования представлена в виде тепловой камеры с нагревательным элементом с возможностью указания напряжения.

Для определения температуры самовозгорания образца использован ГОСТ 12.1.004-91 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования».

При исследовании березовой коры установлено, что происходит пиролиз (разложение до углеродной составляющей) – самовозгорание не происходит. При экспериментах с хвоей сосны и

лиственной березы –самовозгорание присутствует. Смешанный лес самовозгорится путем уменьшения времени индукции начала тления. Антропогенное загрязнение в этом процессе выступает определяющим фактором.

Наименьшая температура самовозгорания нескольких образцов ЛГМ будет являться температурой самовоспламенения.

По результатам данного исследования с образцами хвой сосны и лиственной березы получили степенную функцию вида:

$$y = 8E + 18 \cdot x^{-7.01} \quad (1)$$

Степенная функция была примерна при температуре в 37°C – это максимальная летняя температура в Томске и в области. Время самовозгорания составило примерно 3 года.

Степенная функция свидетельствует о том, что смешанный лес не самовозгорается.

Для прогнозирования возможности загорания опавов пород в лесу предложена матрица оценки частоты возникновения зажигания в год с учетом коэффициента концентрации потока, в основу которой положены четыре фактора, определяющих основные процессы: наличие и величина осадков, температура окружающей среды, скорость ветра и количество солнечной инсоляции.

Полученные результаты исследования представляют собой практическую значимость и возможность понятия, представления и прогнозирования вероятных самовозгораний и выполнения предупреждающих мер, что устранил или существенно снизит ущерб от воздействия лесного пожара.

В ходе исследования по известным температурным показателям пожаровзрывоопасности предложен методический подход в определении

времени индукции процессов самовозгорания ЛГМ, характеризующий начало развития некоего самовозгорания.

Список литературы

1. Доррер Г.А. Динамика лесных пожаров. – Новосибирск: Наука СО РАН, 2008. – 404 с.
2. Долгосрочный прогноз ЧС на 2013. Томская область / Приложение 2.13_2013. Средне-многолетние показатели по лесным пожарам.
3. V.A. Perminov, T.S. Rein, S.N. Karabtcev, NEM and MFEM Simulation of Interaction between Time-dependent Waves and Obstacles // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 81 (2015) 012099 doi:10.1088/1757-899X/81/1/01209.
4. Фуряев В.В. Комплексы напочвенных горючих материалов и возможность их регулирования в профилактике лесных пожаров / В.В. Фуряев, Л.П. Злобина, В.И. Заболотский [и др.] // Лесн. хоз-во, 2007. – №1. – С. 43–44.
5. Арманд Д.Л. Наука о ландшафтах: учебное пособие / Д.Л. Арманд. – М.: Мысль, 1975. – 141 с.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОТОПИТЕЛЬНОГО ГАЗА ИЗ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Л.В. Чупикова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Бондаренко

Липецкий государственный технический университет

398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д. 30, mailbox@stu.lipetsk.ru.

Экологическая эффективность технологии термической обработки различных отходов имеет огромное значение для общей эффективности процесса. К таковым относится пиролиз – процесс термического разложения сырья без доступа кислорода при температуре от 500 до 800 °С [1]. Основными продуцентами растительных масел являются подсолнечник, лен, горчица, в меньших количествах – кукуруза, соя и рапс. Среди них ведущее место занимает подсолнечник. Очень перспективно для России расширение посевов льна в средней полосе с получением льняного волокна и семян для отжима масла, а также подсолнечника, сои и рапса в Южных регионах [2], поэтому отходы переработки масленичных культур могут обладать существенным потенциалом для получения высококалорийного газового топлива.

Основной целью проведенного исследования была оценка энергетического потенциала шелухи подсолнечника как сырья для получения топливного газа методом среднетемпературного пиролиза. Для определения оптимальной температуры проведения пиролиза был проведен технический анализ сырья в соответствии с ГОСТ Р 53357-2013 [3].

Результаты проведенного технического анализа подсолнечной шелухи, согласно рас-

четным данным, следующие: влажность сырья 25,06±10,09%, зольность 2,12±1,23%, выход летучих веществ 72,61±1,43%.

Для проведения пиролиза подсолнечной шелухи была собрана установка, включающая в себя трубчатую печь, металлическую реторту с крышкой, отводную трубку, колбу для сбора конденсата, аккумулятор газа, мерные цилиндры, термометр, милливольтметр. В результате пиролиза из помещенных в реторту 15 г шелухи было получено 7 г карбонизата, 2 г смолы и 2,59 л газа. Расчетные данные получены в ходе составления материального баланса после проведения пиролиза.

Состав газа, выделившегося в процессе пиролиза подсолнечной шелухи, был определен методом газовой хроматографии. Полученная хроматограмма представлена на рисунке 1.

Теплота сгорания пиролизного газа рассчитана по составу. Теплота сгорания пиролизного газа составляет более 40 МДж/м³ благодаря содержанию этилена и других органических соединений большей массы. Для сравнения теплота сгорания природного газа 36,63 МДж/м³.

Определение теплоты сгорания карбонизата представляло важный вопрос при разработке технологии, так как в проектном варианте установка пиролиза может функционировать за счет

отопления ее теплом сжигания карбонизата. Теплота сгорания подсолнечной шелухи и ее карбонизата была определена с использованием калориметрической установки. Теплота сгорания подсолнечной шелухи составила 15,04 МДж/кг (справочная величина – 17,2 МДж/кг), а теплота сгорания карбонизата – 21,63 МДж/кг. По этому показателю она превосходит древесину

(14,6–15,9 МДж/кг), бурый уголь (12,5 МДж/кг) и сравнима с каменным углем (24–29 МДж/кг).

Исследование показали, что шелуха подсолнечника может быть использована как сырье для получения отопительного газа для частичной или полной замены природного газа на перерабатывающих предприятиях, так как энергетический потенциал всех продуктов пиролиза достаточно высок.

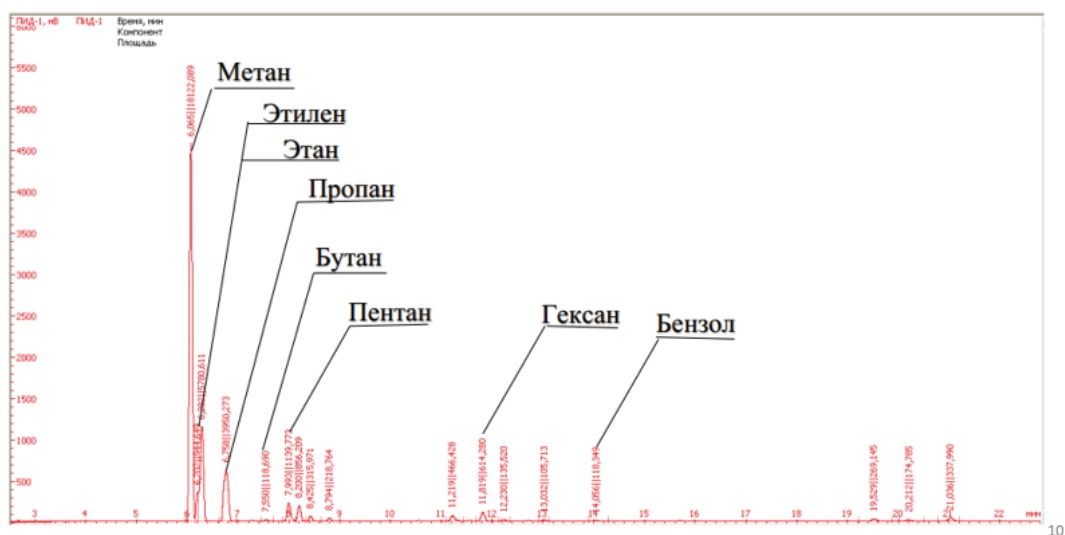


Рис. 1. Хроматограмма пиролизного газа

Список литературы

1. Arena U., Mastellone M. // *The South African Institute of Mining and Metallurgy* (ISBN 1-919782-83-0), 2005. – P. 53–68.
2. Панцхава Е.С., Басков В.Н. // *Энергия: экономика, техника, экология*, 2012. – №10. – Москва. – С. 26–34.
3. ГОСТ Р 53357-2013 *Топливо твердое минеральное. Технический анализ.* – Москва. Стандартинформ, 2014. – 9 с.

Секция 7

Химия и химическая технология на иностранном языке (английский)

DEOXYGENATIVE HYDROBORATION OF AMIDES CATALYZED BY POCN PINCER COMPLEXES OF NICKEL(II)

A.A. Adilkhanova, V.F. Frolova, K.A. Gudun, A.Y. Khalimon
Scientific Supervisor – PhD, Assistant Professor A.Y. Khalimon
Linguist – PhD, Assistant Professor A.Y. Khalimon

*Department of Chemistry
School of Sciences and Humanities
Nazarbayev University*

010000, Kazakhstan, Nur-Sultan, 53 Kabanbay Batyr Avenue, aziza.adilkhanova@nu.edu.kz

The development of synthetic methodologies allowing for selective and efficient preparation of amines is of great significance in organic synthetic chemistry since amines play an important role in the synthesis of many organic functional materials, agrochemicals, pharmaceuticals, natural products and biologically active compounds [1]. In this regard, catalytic deoxygenative reduction of readily available amides presents an appealing alternative to conventional stoichiometric methods for preparation of amines based on reductive amination of aldehydes with metal hydrides, which are typically hard to control and show low functional group tolerance [2]. However, compared to aldehydes, ketones and even esters, the electrophilicity of the amide carbonyl group is significantly reduced, making the catalytic reduction of amides a challenging task. Thus, most of the reported catalytic systems for deoxygenative reduction of amides to amines employ rather harsh experimental conditions, such as high temperatures ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) and long reaction times (up to 72 hours) [2]. Moreover, these systems are mainly based on precious transition metals, such as Ru, Rh, Ir and Pt, which are expensive due to their low abundance. In addition to forcing conditions, the reactions often show rather poor selectivity in the C–O vs. C–N bond cleavage, which leads to formation of complex mixtures of primary, secondary and tertiary amines along with aldehydes and/or al-

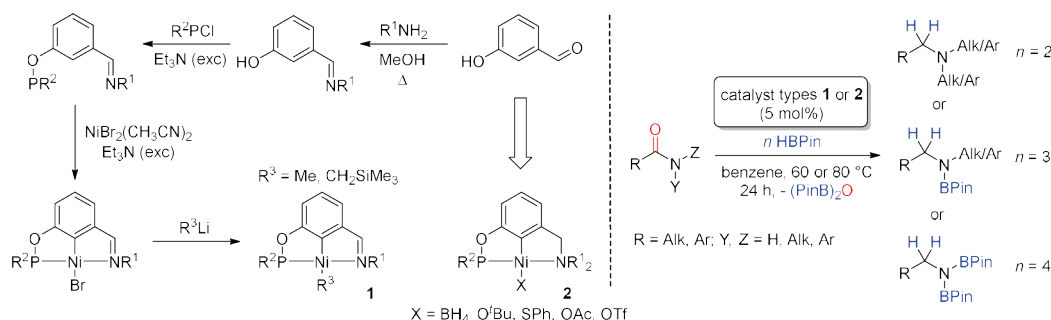
cohols [2]. Therefore, the development of selective catalytic systems based on more economical base metals (such as Fe, Co, Ni) capable of deoxygenative reduction of amides to amines under mild conditions is highly desirable.

We have recently reported the synthesis and applications of a series of iminophosphinite POCN^{imine} pincer complexes of nickel (**1**, Scheme 1) in catalytic hydrosilylation and hydroboration of carbonyl compounds, including the first examples of transition metal-catalyzed deoxygenative hydroboration of tertiary and more challenging secondary and primary amides with HBPIn [3]. The reactions were performed at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours, representing a rare example of mild catalytic system for reduction of amides to amines [2]. However, the observed low stability of the nickel iminophosphinite complexes **1** (Scheme 1) precluded the detailed studies of the scope of amide hydroboration reactions. We hypothesized that the instability of **1** could be due the presence of an electrophilic imine centre in the pincer ligand and, therefore, have developed a strategy for the preparation of a series of aminophosphinite POCN^{amine} pincer complexes of nickel, having saturates amine donors in the ligand side-arm position (**2**, Scheme 1).

The aminophosphinite pincer ligands and the corresponding nickel bromides (POCN^{amine})NiBr were prepared from 3-hydroxybenzaldehyde us-

ing the synthetic strategy developed previously by Zargarian et al. [4]. Further derivatization resulted in the preparation of the BH_4 , O^tBu , SPh , OAc and OTf -substituted pre-catalysts (Scheme 1), which were tested in hydroboration reactions of a series of tertiary, secondary and primary carboxamides with HBPin (Scheme 1). Our preliminary studies have indicated that the reactions are initiated via HBPin -assistant formation of a nickel hydride species, which were observed by NMR spectroscopy but turned out to be unstable in the absence of an

amide substrate. Comparative studies of the catalytic activity of complexes **2** in deoxygenative hydroboration of benzamide as one of the most challenging model substrates revealed the highest activity of the *tert*-butoxide derivative, which resulted in complete conversion of benzamide to N,N -di(pinacolboryl) benzylamine within 24 hours at 80°C . Our current studies concentrate on expanding the scope of amide substrates and exploring the selectivity of deoxygenative hydroboration reactions.



Scheme 1. Synthesis of POCN complexes of Ni and hydroboration of amides to amines

References

1. Lawrence S.A. // *Amines: Synthesis, Properties and Applications*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 371 p.
2. Khalimon A.Y., Gudun K.A., Hayrapetyan D. // *Catalysts*, 2019. – 9. – P. 490.
3. Gudun K.A., Segizbayev M., Adamov A., Ples-sow P.N., Lyssenko K.A., Balanay M., Khalimon A.Y. // *Dalton Trans.*, 2019. – 48. – P. 1732–1746.
4. Spasyuk D.M., Zargarian D., van der Est A. // *Organometallics*, 2009. – 28. – P. 6531–6540.

BIODEGRADATION OF INORGANIC PHOSPHORUS COMPOUNDS

Y.A. Akosah, A.Z. Mindubaev

Supervisor – Ph.D. of C.S., S.R. A.Z. Mindubaev

Linguist – Post grad. student Y.A. Akosah

Kazan (Volga Region) Federal University

University St. Institute of Power Engineering and Advanced Technologies

FRC Kazan Scientific Center

Russian Academy of Sciences

mindubaev-az@yandex.ru

Biodegradation is one of the most important methods for the neutralization of industrial effluents, as well as the remediation of territories and water bodies contaminated with toxic substances. Its main advantage, in comparison with existing alternative methods of detoxification, is that when using biodegradation, new chemical pollutants are not introduced into the environment. Based on the literature [1], the metabolic pathway of phenol, a

second class hazardous substance presented in Figure 1, indicates the unsurpassed perfection of the biochemistry of microorganisms.

However, the biodegradation is primarily applied to organic compounds due to the fact that their carbon skeleton can be subjected to enzymatic transformations. Inorganic substances are much less likely to be neutralized by this method, owing to their resistance to enzymatic actions. Neverthe-

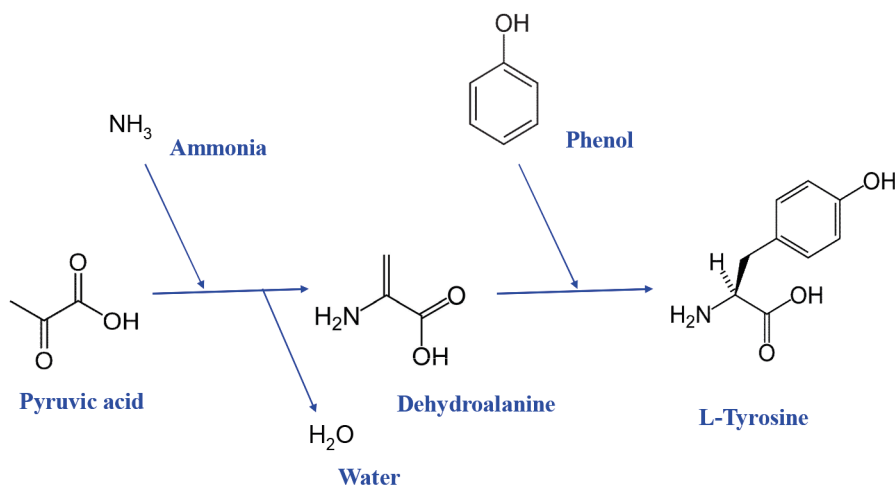


Fig. 1. The incorporation of phenol with amino acids by the enzyme β -tyrosinase is a convincing example of biodegradation. A figure of A.Z. Mindubaev

less, we managed to subject the toxic inorganic substances: white phosphorus, red phosphorus, and a

number of salts of reduced phosphorus acids to biological destruction [2, 3].

References

1. Palcic M.M., Shen S.-J., Schleicher E., Kumagai H., Sawada S., Yamada H., Floss H.G. Stereochemistry and Mechanism of Reactions Catalyzed by Tyrosine Phenol-Lyase from *Escherichia intermedia*. *Z. Naturforsch.*, 1987. – Vol. 42. – №2. – P. 307–318. DOI: 10.1515/znc-1987-0401.
2. Mindubaev A.Z., Kuznetsova S.V., Evtuygin V.G., Daminova A.G., Grigoryeva T.V., Romanova Y.D., Romanova V.A., Babaev V.M., Buzyurova D.N., Babynin E.V., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. . Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger* // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2020. – Vol. 56. – №2. – P. 194–201. DOI: 10.1134/S0003683820020118.
3. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. Disposal of first class hazards ecotoxicants white and red phosphorus possibility // *XXI century. Technosphere Safety*, 2019. – Vol. 4. – №4. – P. 410–421. (In Russian). DOI: 10.21285/2500-1582-2019-4-410-421.

THE INFLUENCE OF co-PRECIPITATION TECHNIQUE ON THE AGGLOMERATION AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF GdFeO_3 NANOPARTICLES

Y. Albadi^{1,2}

Scientific adviser – PhD, associate professor V.I. Popkov³
Linguist – PhD student Y. Albadi

¹Saint Petersburg State Institute of Technology
190013, Russia, Saint Petersburg, 26 Moskovsky prospect, albadi.yamen@gmail.com

²Al-Baath University
77, Syrian Arab Republic, Homs

³Ioffe Institute
194021, Russia, Saint Petersburg, 26 Politekhnikeskaya

Nanocrystalline gadolinium orthoferrite (GdFeO_3) is a rare-earth perovskite-like compound that has been suggested for several applications, including as a contrast agent for magnetic reso-

nance imaging (MRI) [1]. It is known that GdFeO_3 nanoparticles can be synthesized using a variety of synthesis methods, including co-precipitation [2–4], which is a priority for medical applications since it

allows to obtain GdFeO_3 nanoparticles with minimal chemical impurities. However, there are various co-precipitation techniques, such as direct, reverse and microreactor co-precipitation, which can affect the dispersed and morphological parameters of the resulting GdFeO_3 nanoparticles. Therefore, it is necessary to study the effect of the co-precipitation technique on these parameters in order to obtain GdFeO_3 nanoparticles with small sizes sufficient for their further use as an MRI contrast agent.

In this work, GdFeO_3 nanoparticles were synthesized by direct, reverse and microreactor co-precipitation of gadolinium and iron(III) hydroxides, followed by heat treatment of the obtained co-precipitated hydroxides in the air. The samples were investigated by powder X-ray diffractometry (PXRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm measurements and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The average sizes of the obtained GdFeO_3 crystallites were calculated based on the broadening of X-ray lines using Scherrer's formula. The characteristic particle sizes of the obtained GdFeO_3 samples were estimated by spherical morphology approximation using their Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface areas and the X-ray density of GdFeO_3 .

The X-ray phase analysis of all heat-treated products showed that the main synthesis product is orthorhombic gadolinium orthoferrite ($o\text{-GdFeO}_3$) with a small amount of the cubic garnet phase pentairon(III) trigadolinium oxide ($c\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). It

was shown that in the case of direct co-precipitation, the average size of GdFeO_3 crystallites was the smallest (about 35 nm), while in the cases of reverse and microreactor co-precipitation, the GdFeO_3 crystallites have practically the same average size (about 44 nm). The characteristic particle sizes are significantly larger than the corresponding values of the average crystallite size calculated based on the broadening of X-ray lines, which indicates the agglomeration of nanocrystals and the presence of grain boundaries inaccessible for nitrogen sorption. Comparing the characteristic particle sizes with the average crystallite sizes, we found that the GdFeO_3 nanocrystals obtained using direct co-precipitation tend to agglomerate more strongly than the GdFeO_3 nanocrystals obtained using reverse co-precipitation, which, in turn, agglomerate more than the GdFeO_3 nanocrystals obtained using microreactor co-precipitation. The bandgap of the obtained GdFeO_3 nanocrystals decreases with decreasing crystallite size, which can apparently be explained by their agglomeration.

In the near future, the MRI contrast properties of the obtained GdFeO_3 nanocrystals will be investigated and the possibility of their further use as a contrast agent for MRI will be discussed.

The research was supported by the Russian Science Foundation (project № 19-73-00286). The authors are grateful to Prof. Rufat Shovketovich Abiev and Aleksey Aleksandrovich Sirotkin for their assistance in carrying out the microreactor co-precipitation.

References

1. Pinho S.L.C., Amaral J.S., Wattiaux A., Duttine M., Delville M.-H., Geraldès C.F.G.C. // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018. – V. 2018. – №31. – P. 3570–3578.
2. Albadi Y., Popkov V.I. // *Medicine: Theory and Practice*, 2019. – V. 4. – №5. – P. 35–36.
3. Albadi Y., Martinson K.D., Shvidchenko A.V., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Popkov V.I. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2020. – V. 11. – №2. – P. 252–259.
4. Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G., Abiev R.S., Popkov V.I. // *Russian Chemical Bulletin*, 2020. – V. 69. – №7. – P. 1290–1295.

FORMALIZED SCHEME FOR THE LIGHT HYDROCARBON FEEDSTOCK CONVERSION ON A ZEOLITE CATALYST

A.A. Altynov

Scientific supervisor – Doctor of Chemistry, Professor E.I. Korotkova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, altynov_andrey@tpu.ru

The annual growth in the commercial petroleum products consumption is the reason for the search for alternative feedstock for processing. Selection of a catalyst based on its ecological safety, cost, activity and selectivity is important in the production of motor fuel. A promising feedstock for the motor gasoline high-octane components production is stable gas condensate, and a promising catalyst is zeolite. The Zeoforming process combines both components.

Forecasting and optimization Zeoforming light hydrocarbons of different composition requires a process mathematical model. A process mathematical model basis is a formalized scheme compilation for the substance's transformation.

Based on experimental data on samples individual hydrocarbon composition of stable gas con-

densate and products of their processing on a zeolite catalyst, a theoretically possible reactions list was compiled. The theoretically possible reactions total number is 805. Table 1 provides a theoretically possible reactions list.

Thermodynamic characteristics were determined for all theoretically possible reactions using quantum chemistry methods in the Gaussian software environment (GaussianView 5.0) [1]. The Gibbs energy values calculation was carried out under the conditions for the Zeoforming process implementation (process temperatures 375 °C (648 K); 400 °C (673 K); 425 °C (698 K) and pressure of 2.5 atm.).

According to the thermodynamic analysis results, it was established that 721 reactions are thermodynamically possible under conditions of zeo-

Table 1. Theoretically possible reactions list

Reaction type	Number of reactions
Isomerization of paraffinic hydrocarbons	102
Cracking of paraffinic hydrocarbons with the formation of olefins	34
Redistribution of hydrogen in olefins with the formation of aromatic hydrocarbons and n-paraffins	600
Redistribution of hydrogen in olefins with the formation of diolefins	22
Diene synthesis with the formation of cycloolefins	12
Redistribution of hydrogen in cycloolefins with the formation of naphthenes and aromatic hydrocarbons	7
Alkylation with the formation of naphthenes from olefins	21
Cracking of naphthenes with the formation of olefins and naphthenes	7

Table 2. Thermodynamically possible reactions list

Reaction type	Number of reactions
Isomerization of paraffinic hydrocarbons	51
Cracking of paraffinic hydrocarbons with the formation of olefins	28
Redistribution of hydrogen in olefins with the formation of aromatic hydrocarbons and n-paraffins	600
Redistribution of hydrogen in olefins with the formation of diolefins	4
Diene synthesis with the formation of cycloolefins	7
Redistribution of hydrogen in cycloolefins with the formation of naphthenes and aromatic hydrocarbons	7
Alkylation with the formation of naphthenes from olefins	21
Cracking of naphthenes with the formation of olefins and naphthenes	3

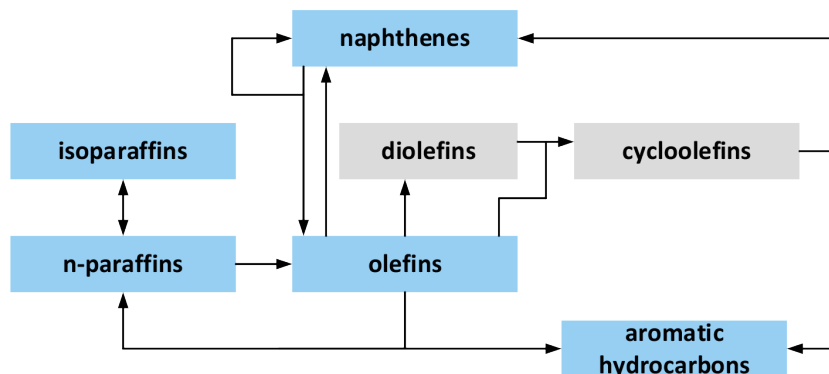


Fig. 1. Formalized scheme for the light hydrocarbon feedstock conversion on a zeolite catalyst

forming of a stable gas condensate. Table 2 provides a thermodynamically possible reactions list.

Based on the reactions list obtained, the hydrocarbon transformations formalized scheme will look like this (Figure 1).

References

1. Ochtanski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., 2000. – 19 c.

DEVELOPMENT OF AN ALGORITHM FOR RAW MATERIALS GROUP COMPOSITION CALCULATION IN A VACUUM GAS OIL HYDROTREATING MATHEMATICAL MODEL

S.B. Arkenova¹, D.A. Afanasyeva¹, T.A. Kaliyev^{1,2}

Academic advisers – Doctor of Engineering Sciences, professor E.N. Ivashkina¹;

Candidate of Engineering Sciences, research scientist N.S. Belinskaya¹

Linguist – Candidate of Engineering Sciences, research scientist N.S. Belinskaya¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

²«Pavlodar oil chemistry refinery» LLP
Kazakhstan, Pavlodar, arkenova19@gmail.com

Hydrotreating is one of the main processes in petroleum feedstock refining, aimed to reduce significantly the content of heteroatomic compounds in petroleum products. Nowadays, significance of the catalytic cracking hydrotreating process of feedstock increases due to deteriorating resource base. With this process environmentally friendly fuel with almost zero sulfur content is obtained from heavy and high-sulfur oil. Also operating time of catalytic cracking catalysts increases due to the removal of catalytic poisons.

Various technical problems are solved with methods of mathematical modeling or by computer modeling systems at the modern level of digital development. At the same time, creation of an adequate model for vacuum gas oil hydrotreating is complicated due to the difficulty of identifying hydrocarbons groups and the lack of regular analyzes

to determine the group composition of raw materials in factory laboratories, in contrast to analyzes for fractional composition, density and viscosity. Thus, the development of a methodology for the correlation of such parameters as regular indicators with the component composition of raw materials is relevant.

The purpose of this research is to develop an algorithm for calculation the group composition of hydrotreating feedstock based on plant data.

As a result, a calculation method was developed which is based on the API correlation [1]. In this case, the empirical formulas used in the calculation for determining the molecular weight and refractive index of the vacuum distillate take into account the degree of paraffin content of the fraction [2]. The calculation algorithm is shown in Figure 1.

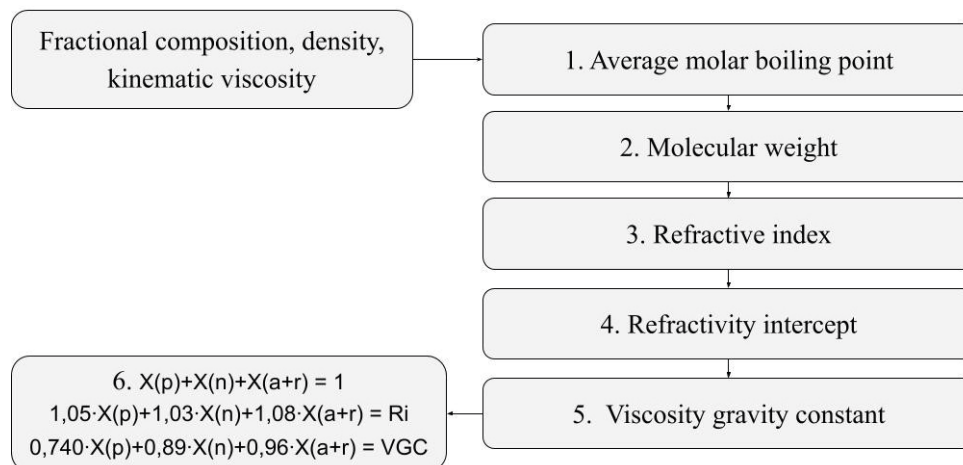


Fig. 1. Diagram of the algorithm for calculation the group composition of hydrotreating feedstock

The developed methodology is based on a system of three equations (Figure 1): the first equation is the molar balance of the group composition of vacuum gas oil, the second and third equations are the additivity law for the refraction intercept and the viscosity-weight constant, respectively [3].

The developed technique was tested using a dataset from one of the existing oil refineries. It was found out that with an increase of the average molar boiling point, the mass fraction of saturated hydrocarbons decreases, as shown in Figure 2, but on the other hand, mass fraction of aromatic hydrocarbons and resins increases.

Thus, an algorithm was proposed for assessing the component composition of the feedstock of the hydrotreating process. The calculation error does not exceed 5%. The calculation module based on this algorithm is incorporated into the kinetic model of vacuum gas oil hydrotreating, which will make it possible to recommend the optimal technological

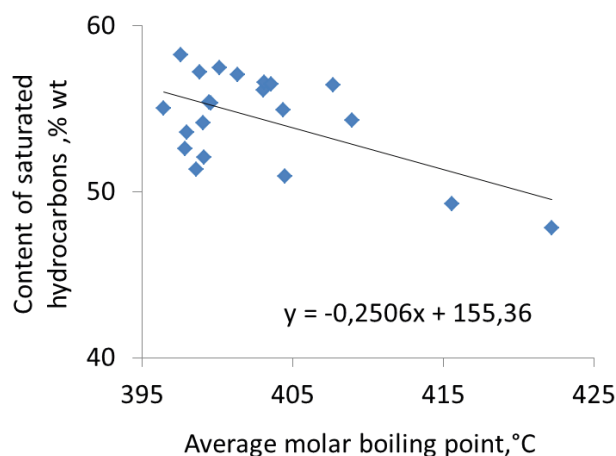


Fig. 2. Correlation between the mass concentration of saturated hydrocarbons and the average molar boiling point of the vacuum distillate

mode of operation of the vacuum gas oil hydrotreating unit, depending on the composition of the processed feedstock.

References

1. Dhulesia H. // *Oil & Gas Journal*, 1986. – Vol. 84. – P. 51–54.
2. El-Hadi D., Bezzina M. // *Fuel*, 2005. – Vol. 84. – P. 611–617.
3. Riazi M.R., Daubert T.E. // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1980. – Vol. 19. – P. 289–294.

THE PROCESSING OF TITANOMAGNETITE CONCENTRATES WITH A HIGH TITANIUM DIOXIDE CONTENT

A.S. Atmadzhidi

Scientific adviser – Ph.D, Head of the Laboratory for Problems of Processing Complex Ores G.B. Sadykhov

*A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science
Russian Academy of Sciences*

119334, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 49

Titanomagnetites are complex raw materials with a high content of valuable components: iron (35–65%), vanadium (0.5–1.5%) and titanium (2–14%) [1]. Today, titanium-magnetite concentrates are processed in two ways: blast furnace (Russia, China) and using electric smelting (South Africa). The blast-furnace method is applicable only for low-titanium titanomagnetites. In the case of using titanomagnetite concentrates with a titanium dioxide content of more than 4%, the method of electric smelting with preliminary reduction is applicable. Both technologies aim to recover the two components iron and vanadium, while titanium is not recovered [2]. In this regard, the development of a complex technology for processing titanomagnetite concentrate to obtain iron in granular form, vanadium pentoxide and titanium is urgent. Russia ranks second after China in terms of titanomagnetite reserves. One of the largest titanomagnetite deposits is the Gremyakh-Vyrmes deposit located in Murmansk region [3].

Two concentrates are obtained – titanium-magnetite and ilmenite during beneficiation of the titanomagnetite ore of the South-Eastern field site of the Gremyakh-Vyrmes deposit. Ilmenite concentrate is suitable for further processing into titanium and its compounds. The obtained titanomagnetite concentrate is untreated and it needs additional processing.

The untreated titanomagnetite concentrate is reduced at temperature of 1450–1500° C in

a Tamman furnace in the presence of a reducing agent (12–14%) with the addition of CaCO₃ (3%) for obtaining of titanium-containing slag and granular metal. The metal product is low-carbon (0.010–0.112% Si) and high-carbon (1.59–2.11% C). It also contained trace amounts of titanium, manganese and nickel. The resulting titanium-containing slag (30–35% TiO₂) is ground and processed by the hydrometallurgical method. The slag is decomposed in sulfuric acid at a temperature of 180–200°C, filtered and a solution containing TiO₂ is obtained, which is proposed to be processed using a known technology [4]. When potassium chloride is introduced into a titanate sulfate solution saturated with gaseous hydrogen chloride at a temperature of 0°C, yellow crystals of the K₂TiCl₆ complex salt precipitate from the solution. The precipitated crystals of potassium hexachlorotitanate are stable and dissolve in water without hydrolysis. The crystals washed with water decompose into gaseous titanium tetrachloride and solid potassium chloride when heated to 300–500°C:



The obtained titanium tetrachloride is suitable for titanium metal production and pigment titanium dioxide production.

The work was carried out on a state order №075-00328-21-00.

References

1. *Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology* / ed. V.A. Reznichenko – Moscow: Nauka, 1986. – 292.
2. *Production of vanadium alloys abroad. Survey information.* / V.I. Chumarova // *Chermetinform. Series: Ferroalloy production, vol. 2.* – M.: 1986. – 22 p.
3. *Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology* / ed. V.A. Reznichenko. – Moscow: Nauka, 1986. – 292.
4. *Khazin L.G. Titanium dioxide. Ed. 2nd, lane. and add. Publishing house "Chemistry", 1970. – p. 176.*

SYNTHETIC APPROACHES TO THE PREPARATION OF NATURAL ACYL ARYL GLYCOSIDES

D.L. Avetian

Scientific advisor – Ph.D., Associate Prof. E.V. Stepanova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30, Lenin Avenue, avetyanll@gmail.com

Acyl aryl glycosides are naturally occurring organic compounds interesting for chemical research. Their bioavailability and activity make them prospective drugs while their wide presence in plants as secondary metabolites makes them useful as chemotaxonomic markers [1].

The structures of acyl aryl glycosides vary at carbohydrate, aglycon and ester parts giving different biological activities [2]. For instance, vanilloside **1** (Figure 1) lacks anti-cancer activity [3] whilst

its 6-*O*-vanilloyl **2** ester shows high antiproliferative effect on cancer cells [4]. There are also natural glycosides acylated at aglycon with prospectively high biological activity [2–4]. The studies also assert aryl glycosides are of low toxicity [5].

Our main research is related to the study of glucopyranosides of vanillyl alcohol and its analogs. We set our goal to obtain acylated derivatives of such substances at aglycon and carbohydrate moieties separately or at the same time. Thus, we de-

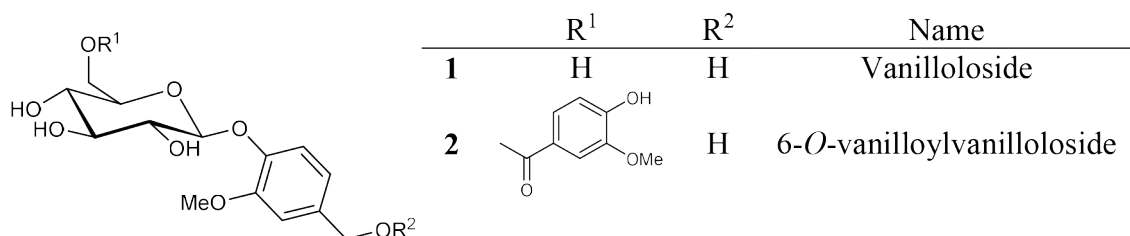


Fig. 1. The structures of vanilloside **1** and 6-*O*-vanilloylvanilloside **2**

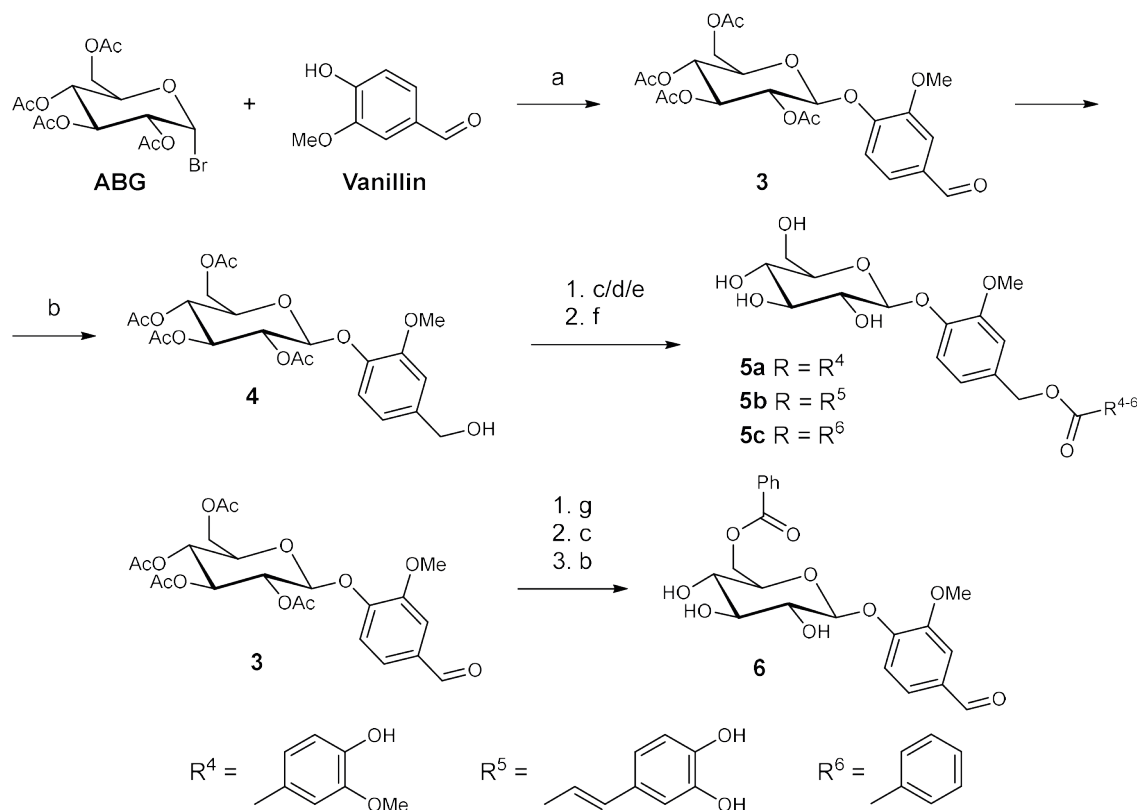


Fig. 2. **a** – KOH, acetone/H₂O; **b** – NaBH₄, CTMAB, H₂O/CHCl₃; **c** – R⁴⁻⁶(O)Cl, Py, DCM; **d** – R⁴⁻⁶(O)OH, DCC/DMAP, DCM; **e** – 1. CBr₄, PPh₃, DCM; 2. R⁴⁻⁶(O)OH, K₂CO₃, DMF; **f** – HCl/EtOH/CHCl₃ (1 : 3 : 1 vol.); **g** – MeONa, MeOH

veloped several synthetic approaches to achieve this (Figure 2).

We started with vanillin glycosylation (Figure 2-a) to obtain vanilloside **3** which was further reduced to the alcohol **4** (Figure 2-b) by NaBH_4 in the presence of CTMAB (cetyltrimethylammoniumbromide) as phase-transfer catalyst. Then this glycoside **4** was treated in three different ways to obtain corresponding esters: with benzoyl and acetylated vanilloyl and caffeoyl chlorides and pyridine (Figure 2-c); with acetylated benzoic, caffeic and vanillic acids in DCC/DMAP system (Figure 2-d); with application of an Appel reaction to and further acylation of the bromide with the same

acids in the presence of K_2CO_3 (Figure 2-e). The final deacetylation was carried out in selective system of $\text{HCl}/\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ (1 : 3 : 1 vol.) [6] giving products **5a-c** (Figure 2-f).

The aldehyde **3** was also deacetylated with sodium methylate (Figure 2-g). Deprotected carbohydrate then was exposed to esterification with benzoyl chloride. As it could be expected, primary hydroxyl 6-OH showed the highest reactivity giving the ester **6** in yields of approximately 35% though with several by-products whilst the conversion was not complete.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-31-27001.

References

1. Lindroth R.L., et al. // *Oecologia*, 1987. – №70. – P. 144.
2. Argyropoulou A., et al. // *Phyther. Res.*, 2012. – №26. – P. 1800–1806.
3. Wang Q.-H., et al. // *J. Mol. Struct.*, 2014. – №1074. – P. 284–288.
4. Rayavarapu S., et al. // *Sci. Rep.*, 2017. – №7. – P. 8309.
5. Itoh A., et al. // *Phytochemistry*, 2008. – №69. – P. 1208–1214.
6. Stepanova E.V., et al. // *Carbohydr. Res.*, 2014. – №388. – 3. – 105–111.

FABRICATION OF BACTERICIDAL 3D GRADIENT MATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE

V.T. Badretdinova¹, T.A. Serykh¹

Scientific supervisor – PhD, associate research professor S.A. Ulasevich¹;
PhD associate research professor A.P. Chernova²

¹ITMO University

197101, Russia, St Petersburg, Lomonosova St. 9

²National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, badretdinova@infochemistry.ru

Reparation of bone tissue is a topical medical problem. It is so significant due to the spread of bone tissue pathological conditions, caused, in particular, as a result of trauma, tumor (primary and metastatic) lesions, age-related osteoporosis [1]. One of the rational ways to solve the problem is using the synthetic biocompatible materials. The most promising materials are based on calcium phosphates, which are close in composition to the mineral component of bone tissue [2]. The use of chemically synthesized calcium phosphate materials opens up more and more possibilities for eliminating bone defects. Biocompatible and bioactive hydroxyapatite (HA) can be easily integrated into bone tissue and adjacent tissue areas. In addition, HA is able to interact with young bone tissue cells – osteoblasts, positively affecting their growth and division. [3].

In medicine, there is a need for osteoplastic materials, including medicinal substances, which allow targeted action on the identified pathogens. Local delivery of antibacterial substances allows to reduce the toxic effect on the patient, to use antibiotics in smaller quantities than orally, and to deliver stable constant concentrations.

In this regard, the goal of this work is to create calcium phosphate materials that include medicinal substances that will inhibit the growth of bacteria. Such material will have antibacterial properties. First of all, we made gradient samples with calcium phosphate, varying the concentration of antibiotics. Tetracycline and gentamicin were used as model antibiotics. Samples were prepared in six-well plates. We also made a control sample consisting of calcium phosphate without antibiotics. Next, we investigated the biocompatible properties of structures

using the C2C12 cell line. The medium was DMEM containing 1 g/L of glucose with the addition of penicillin 100 EU/mL and 10% bovine serum. The sample medium was changed every day. The images of cells were made using an optical microscope "Leica DMi8", and the number of cells was counted by ImageJ program. The optical images below are taken in different parts of the Petri dishes and show cell growth on periodically-ordered calcium phosphate patterns (Figure 1).

As a result, the biocompatibility of the calcium phosphate samples was evaluated. It was found that the highest concentration of cells is in the center of the Liesegang rings and on the rings. Cells density is higher in Gentamicin samples, while tetracycline is more toxic to growth. In addition, high concentrations of tetracycline and gentamicin do not inhibit cell growth. Hence, such materials can be used in medicine, to inhibit bacteria and local drug delivery, as this will facilitate the treatment of patients with bone defects.

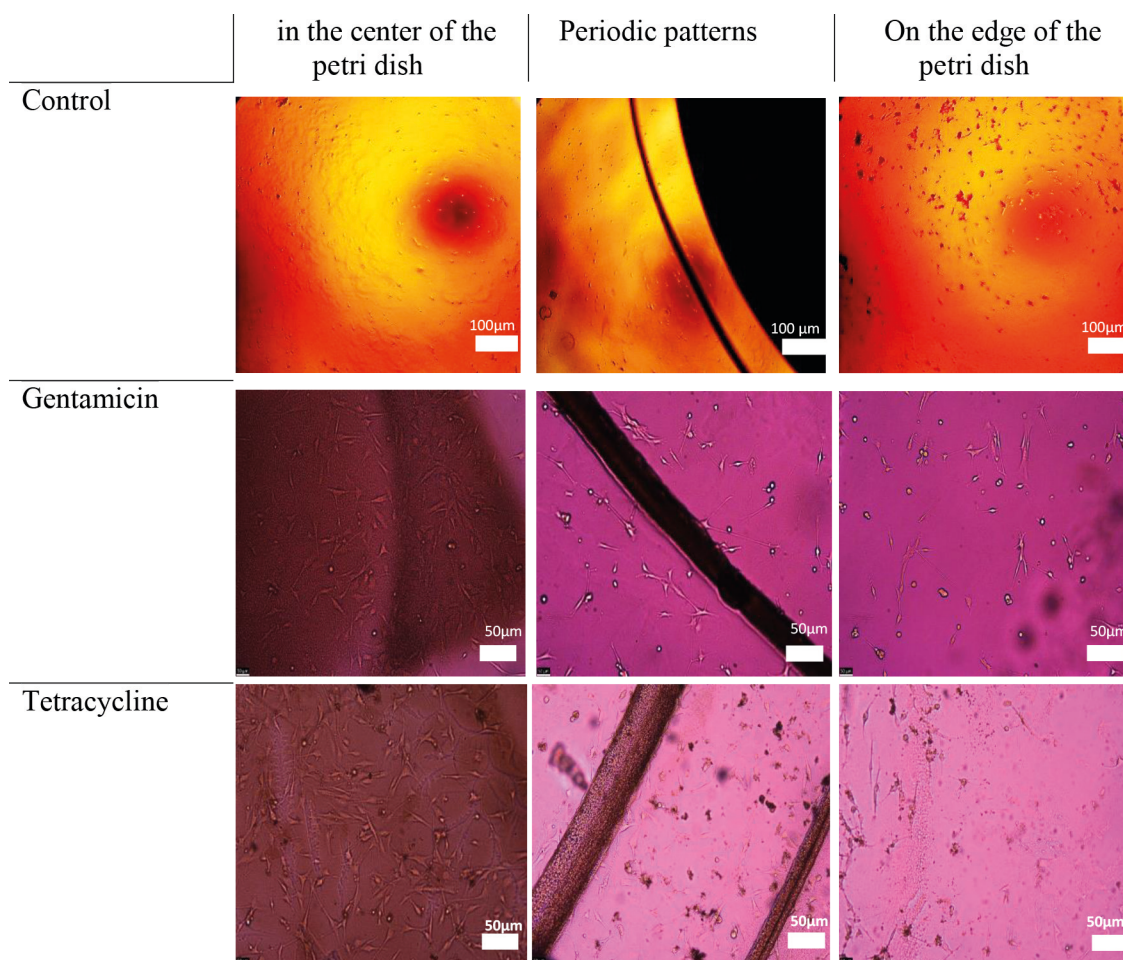


Fig. 1. Optical images of the cells grown on periodically-ordered calcium phosphate patterns

References

1. Campbell A.A. *Bioceramics for implant coatings. Materials Today*, 6 (11), 26–30. (2003).
2. Lotsari A. *Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite. Nature Communication* 9, 4170 (2018).
3. Dorozhkin S.V. *Biological and medical significance of calcium phosphates. Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 3130–3146. (2002).

ASSESSMENT OF THE THERMODYNAMIC PROBABILITY OF NAPHTHENES FORMATION BY HYDROGEN TRANSFER REACTIONS FROM CYCLOOLEFINS, DURING THEIR PROCESSING ON ZEOLITE

N.S. Bagdasaryan, A.A. Altnov

Scientific supervisor – engineer of Division for Chemical Engineering A.A. Altnov

Linguistic advisor – engineer of Division for Chemical Engineering A.A. Altnov

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina avenue, 30, 10030077@mail.ru

Nowadays, one of the most actively developing areas in the field of catalysis is the use of zeolite catalysts [1]. In recent years, increasing attention has been focused on zeolites as catalysts for oil and gas processing, as well as the synthesis of certain organic substances.

One of the processes in which zeolites are used as catalysts is zeoforming. The zeoforming process provides an increase in the antiknock rating of gasoline, and, unlike catalytic reforming, in this process,

the expensive platinum catalyst and circulation of hydrogen-burning gas are not used.

The use of mathematical models of productions on a physical and chemical basis is becoming more and more relevant in the refining industry. To build a mathematical model of zeoforming process requires knowledge of the process chemistry, the main reactions, as well as knowledge of thermodynamic and kinetic parameters of these reactions.

The formalized scheme of the transformation of stable gas condensate on the zeolite catalyst in-

Table 1. Thermodynamic parameters of reactions

№	Reaction	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJ/mol·K	ΔG , kJ/mol
1	2	3	4	5
648 K				
1	3 (6-methylcyclohexene-1)=2 (methylcyclohexane) + toluene	-177.28	1.93	-178.53
2	3 (6-ethylcyclohexene-1)=2 (ethylcyclohexane) + ethylbenzene	-177.94	-15.62	-167.81
3	3 (3,6-dimethylcyclohexene-1)=2 (1,4-dimethylcyclohexane) + p-xylene	-182.74	17.66	-194.18
4	3 (3-ethyl-6-methylcyclohexene-1)=2 (1-ethyl-4-methylcyclohexane) + 1-ethyl-4-methylbenzene	-188.40	-26.14	-171.46
5	3 (5,6-dimethylcyclohexene-1)=2 (1,2-dimethylcyclohexane) + o-xylene	-176.68	-31.84	-156.04
6	3 (5-methyl-6-ethylcyclohexene-1)=2 (1-methyl-2-ethylcyclohexane) + 1-methyl-2-ethylbenzene	-171.81	-7.75	-166.79
7	3 (3,5,6-trimethylcyclohexene-1)=2 (1,3,4-trimethylcyclohexane) + 1,3,4-trimethylbenzene	-192.98	25.52	-209.51
673 K				
1	3 (6-methylcyclohexene-1)=2 (methylcyclohexane) + toluene	-177,33	1,85	-178,58
2	3 (6-ethylcyclohexene-1)=2 (ethylcyclohexane) + ethylbenzene	-178,03	-15,81	-167,39
3	3 (3,6-dimethylcyclohexene-1)=2 (1,4-dimethylcyclohexane) + p-xylene	-182,80	17,57	-194,62
4	3 (3-ethyl-6-methylcyclohexene-1)=2 (1-ethyl-4-methylcyclohexane) + 1-ethyl-4-methylbenzene	-188,68	-26,57	-170,80
5	3 (5,6-dimethylcyclohexene-1)=2 (1,2-dimethylcyclohexane) + o-xylene	-176,76	-31,96	-155,25
6	3 (5-methyl-6-ethylcyclohexene-1)=2 (1-methyl-2-ethylcyclohexane) + 1-methyl-2-ethylbenzene	-171,88	-7,85	-166,60
7	3 (3,5,6-trimethylcyclohexene-1)=2 (1,3,4-trimethylcyclohexane) + 1,3,4-trimethylbenzene	-193,03	25,43	-210,15

End of table 1.

1	2	3	4	5
698 K				
1	3(6-methylcyclohexene-1)=2(methylcyclohexane)+toluene	-177.38	1.78	-178.62
2	3(6-ethylcyclohexene-1)=2(ethylcyclohexane)+ethylbenzene	-178.09	-15.93	-166.98
3	3(3,6-dimethylcyclohexene-1)=2(1,4-dimethylcyclohexane)+p-xylene	-182.85	17.48	-195.06
4	3(3-ethyl-6-methylcyclohexene-1)=2(1-ethyl-4-methylcyclohexane)+1-ethyl-4-methylbenzene	-188.96	-26.98	-170.13
5	3(5,6-dimethylcyclohexene-1)=2(1,2-dimethylcyclohexane)+o-xylene	-176.82	-32.06	-154.44
6	3(5-methyl-6-ethylcyclohexene-1)=2(1-methyl-2-ethylcyclohexane)+1-methyl-2-ethylbenzene	-171.95	-7.94	-166.41
7	3(3,5,6-trimethylcyclohexene-1)=2(1,3,4-trimethylcyclohexane)+1,3,4-trimethylbenzene	-182.48	10.91	-190.09

cludes the reactions of naphthenes formation by hydrogen transfer in the cycloolefins. The aim of this work is to calculate the thermodynamic parameters of these reactions.

The following tasks have been addressed to achieve this goal:

1) Analysis of the stable gas condensate zeoforming products, using the chromatographic methods, has been carried out;

2) A list of theoretical possible reactions has been drawn up;

3) Thermodynamic parameters in the Gaussian software (GaussianView 5.0) the package was calculated for the formed list of reactions [2].

The calculation was carried out under the conditions of the zeoforming process temperature: 648, 673, and 698 K (375, 400, and 425 °C, respectively), pressure 2.5 atm.

The table shows the results of the calculation of thermodynamic parameters of hydrogen transfer reactions in cycloolefins at three different temperatures.

The presented results allow us to conclude that the course of all the reactions considered in the context of the process of zeoforming of light hydrocarbon feedstock is thermodynamically possible ($\Delta G < 0$). In addition, the results show that Gibbs energy highest for reaction No. 7, the product of which is 1,3,4-trimethylcyclohexane.

References

1. Altynov A.A., Bogdanov I.A., Belinskaya N.S., Popok E.V., Kirgina M.V. // *Electronic Science Journal «Oil and gas business»*, 2019. – Vol. 2. – P. 217–242.
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, 2000. – P. 19.*

COMMERCIAL DIESEL FUEL PRODUCTION USING BIODIESEL SYNTHESIZED FROM VARIOUS PLANT FEEDSTOCK

N.E. Belozertseva, O.M. Torchakova
Scientific adviser – PhD, associate professor M.V. Kirgina
Linguistic adviser – PhD-student N.E. Belozertseva

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, belozertsevanatasha@mail.ru

The transition to a low-carbon economy and renewable energy sources is becoming a popular direction in the energy industry development [1]. The increasing diesel fuel (DF) distribution also entails the alternative direction development – biodiesel fuel (BioDF) production.

BioDF is a blend of fatty acids monoalkyl esters obtained as a result of the renewable biological resources transesterification reaction (oils, fats, waste, algae, etc.).

In this work was investigated the BioDF effect on the DF properties, regulated by [2], such as density (ρ), kinematic viscosity (ν), cold filter plugging point (CFPP).

BioDF was synthesized by transesterification reaction from various vegetable oils: sunflower (SBioDF), linseed (LBioDF), mustard (MBioDF), and rapeseed (RBioDF). The transesterifying agent was ethyl alcohol, the catalyst – sodium hydroxide. The oil : ethanol ratio was 1 : 6, the catalyst concen-

tration – 1.75% by vegetable oil weight. The synthesis was carried out for 1 hour at 45 °C.

The results of studying the DF characteristics and the obtained BioDF are presented in Table 1.

BioDF does not conform the requirements [2] for commercial DF, due to its high viscosity and density, hereat BioDF is used as an additive to DF at a certain concentration [3]. As part of the work, blends with various BioDF concentrations were prepared. The following designations were assigned to the blends: B5, B10, B15, B20, where the figure denotes the BioDF content in the blend in % vol. The determined characteristics results of DF blends with BioDF are presented in Tables 2 and 3.

As can be seen from Table 2, the addition of BioDF to DF negatively affects the physicochemical properties of the latter. It should be noted that all the obtained blends conform the requirements [2] in terms of density (no more than 863.4 kg/m³) and viscosity (permissible limits 3.0–6.0 mm²/s) for grades S (Summer) and E (Inter-season). According

Table 1. Characteristics of DF and obtained BioDF

Characteristic	DF	SBioDF	LBioDF	MBioDF	RBioDF
ρ at 15 °C, kg/m ³	837.3	888.2	897.1	891.1	900.1
ν at 20 °C, mm ² /s	3.96	9.62	8.88	11.53	20.18
CFPP, °C	-5	-6	-11	-14	-14

Table 2. Characteristics of DF blends with SBioDF and LBioDF

Characteristic	SBioDF				LBioDF			
	B5	B10	B15	B20	B5	B10	B15	B20
ρ at 15 °C, kg/m ³	839.4	841.9	844.5	846.9	839.8	843.4	846.2	849.5
ν at 20 °C, mm ² /s	4.13	4.33	4.53	4.74	4.31	4.28	4.44	4.62
CFPP, °C	-7	-7	-7	-11	-10	-10	-10	-12

Table 3. Characteristics of DF blends with MBioDF and RBioDF

Characteristic	SBioDF				LBioDF			
	B5	B10	B15	B20	B5	B10	B15	B20
ρ at 15 °C, kg/m ³	839.6	842.3	845.1	847.7	840.3	843.2	846.6	849.7
ν at 20 °C, mm ² /s	4.28	4.54	4.62	4.87	4.29	4.62	4.98	5.41
CFPP, °C	-7	-11	-11	-11	-11	-11	-12	-12

to the CFPP values, all the obtained blends conform the requirements [2] for grade S (Summer) (the permissible value is not higher than -5°C).

Thus, we can conclude that, despite the negative effect on the physicochemical properties when BioDF is involved in the blend, a positive effect on CFPP is observed. This affect is explained by the distinctive structure of BioDF molecules, which do

not freeze when the temperature decreases, but take a gelatinous form in blend, which in turn is pumped through the filter. From the viewpoint of the production of blend DF grade S (Summer), it is significant that it is possible to involve BioDF obtained from various oils in an amount of up to 20 % vol., which will increase the commercial DF production.

References

1. *Special report: global warming of 1.5°C – <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/> (application date: 17.02.2021).*
2. *USS 305-2013 “Diesel fuel. Specifications”, 2014. 10 c.*
3. *Belozertseva N.E., Bogdanov I.A., Balzhanova A.T. et al. // Chemistry for Sustainable Development, 2020. – Vol. 28. – №2. – P. 131–140 (in Russ.).*

QUANTUM-CHEMICAL MODELING IN ASSESSING THE INTERACTION OF DIESEL FRACTIONS HYDROCARBONS WITH A DEPRESSANT AND DEPRESSANT-DISPERSANT ADDITIVE

A.A. Berdnikova, E.V. Frantsina

Scientific supervisor – Candidate of Engineering Sciences E.V. Frantsina

Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences E.V. Frantsina

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, aab77@tpu.ru*

In the conditions of the modern Arctic climate, it becomes urgent to improve the low-temperature characteristics of diesel fuel (DF) by adding depressant-dispersant (DD) additives. Intermolecular interactions arising between hydrocarbons (HC) of diesel fuel and the additive have a significant effect on the amount of additive required to improve the properties of diesel fuel.

In this work, a quantum-chemical simulation of DF hydrocarbons with DD additive was carried out. Vinylacetate was chosen as a depressant, and undecylamine itaconic acid was chosen as a dispersant. The construction of HC groups of diesel fractions (DF) and the calculation of intermolecular interactions were carried out in the Gaussian software package at standard temperature and pressure. Were selected HC groups, such as: paraffins, aromatic HCs and naphthenes, with the number of carbon atoms from C_8 to C_{12} . Such characteristics as the energy and enthalpy of intermolecular interaction were calculated. For comparative assessment, the values of intermolecular interactions of HC groups were averaged. Low-temperature characteristics, such as cloud point (CP), cold filter plugging

point (CFPP), and pour point (PP) were determined using the «INPN» device. The results are shown in Tables 1, 2.

Table 1. Energy and enthalpy of intermolecular interactions between groups of hydrocarbons of diesel fractions with vinyl acetate and undecylamine of itaconic acid

Hydrocarbon group	E of interactions, kJ/mol	E of interactions, kJ/mol
Paraffins	14.91	-25.00
Naphthene substituted	13.54	-30.15
Benzene substituted	13.53	-26.83

The smallest enthalpy of interaction with the additive is observed for aromatic hydrocarbons, which indicates that diesel fuel containing the largest amount of aromatic hydrocarbons will be the most responsive to DD additive. The highest enthalpy of interaction is observed for paraffinic hydrocarbons, which indicates that diesel fuel containing

the largest amount of paraffinic hydrocarbons will negatively affect the injectivity of diesel fuel to the DD additive.

Earlier, the hydrocarbon composition of DF was determined (Table 3) [1].

The highest content of aromatic hydrocarbons is observed for DF №3 (26.55%), therefore, with the addition of an additive of 0.01%, the greatest decrease in PP (21 °C) is observed. For DF №1, a similar situation is observed (a decrease of 19.8 °C). The largest amount of paraffins is observed for DF №4 (63.46%) and DF №5 (62.60%), therefore, with the addition of 0.01% additive, the smallest decrease in PP is observed, 7.2 °C for DF №4 and 12.9 °C for DF №5.

For DF №2, there is also a high content of paraffins (62.58%), and a low content of aromatics (16.90%), which should indicate the poor injectivity of diesel fuel to the DD additive. However, there is a large decrease in PP. This is due to the fact that, in contrast to DF №1, 3, 5, in DF №2 the ratio of aromatics to naphthenes is <0.8 (0.79). Thus, the content of aromatics more than 20% and the ratio of aromatics to naphthenes <0.8 have the greatest influence on the injectivity of diesel fuel to DD additive. The content of paraffins in the composition of diesel fuel >60% worsens the injectivity of diesel fuel to DD additive.

Table 2. Low-temperature properties of DF, depending on the concentration (Cad) of the depressant-dispersant additive

Cad, %	DF №1			DF №2			DF №3		
	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C
0	-25.4	-27	-33.9	-25.5	-26.4	-36.7	-25.4	-26.7	-34.8
0.009	-24	-35.2	-53.1	-25.7	-37	-55.5	-22.5	-33	-49.7
0.01	-23.9	-36	-53.7	-24.5	<-25.8	-54.2	-23	<-24.4	-56
Cad, %	DF №4			DF №5					
	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C			
0	-2.5	-6.1	-13.4	-16.2	-21.2	-24.5			
0.009	-4.5	-17.7	-28.2	-17.7	-27.5	-34.2			
0.01	-2.3	-11.4	-20.6	-17.2	-29.1	-37.4			

Table 3. Hydrocarbon composition of diesel fractions

Hydrocarbon, % wt	DF №1	DF №2	DF №3	DF №4	DF №5
Paraffins, %	49.74	62.58	58.72	63.46	62.60
Aromatics, %	24.85	16.90	26.55	17.03	22.38
w(aromatics)/w(naphtenes)	1.16	0.79	1.96	0.95	2.95

References

1. E.V. Frantsina, A.A. Grinko, N.I. Krivtsova [et al.]. // *Petroleum Science and Technology*, 2020. – Vol. 38. – Iss. 4. – P. 338–344.

INFLUENCE OF FRACTIONAL COMPOSITION AND THE CONTENT OF PARAFFINIC AND AROMATIC HYDROCARBONS IN THE COMPOSITION OF DIESEL FUEL ON THE DEPRESSANTS' EFFICIENCY

I.A. Bogdanov

Scientific supervisor – Dr., Professor of Division for Chemical Engineering E.I. Korotkova

Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, bogdanov_ilya@tpu.ru

One of the most important indicators of the quality of diesel fuel (DF), including those that have a significant effect on the effectiveness of the additives, is its composition.

In the case of depressant additives, the fractional composition, as well as the content of aromatic and paraffinic hydrocarbons, have the strongest effect on their effectiveness, is due to the mechanism of these additives action [1]. It is the influence of the fuel composition on the effectiveness of the additives that determines the situations in which the addition of a depressant to diesel fuel does not have the desired effect on the low-temperature properties or received effect is insignificant.

Influence of fractional composition

For the study effect of the diesel fuel fractional composition on the effectiveness of the depressant additives, a series of tests was carried out. The essence of tests was to change the content of narrow diesel fractions (fractions with boiling range of 180–240 °C, 240–300 °C, 300–360 °C) in the diesel fuel composition, subsequent addition of a depressant, and the determination of the low-temperature properties of the blends. According to the test results, it was found that the lightening of the fractional composition of diesel fuel (an increase in the proportion of light fractions and/or a decrease in the proportion of heavy fractions) is impractical if in the future the low-temperature properties of the fuel are planned to be improved by adding depressants.

Influence of aromatic hydrocarbon content

The study of the effect of the aromatic hydrocarbons content in the composition of diesel fuel was carried out on model blends. The blends were obtained by adding pure aromatic hydrocarbons of various structures (toluene, tetralin) to straight-run diesel fuel with the addition of depressants. It was found that the addition of tetralin has a more pronounced negative influence on the effect of depressant for all low-temperature characteristics than the

addition of toluene. These results are confirmed by the interaction mechanism of depressants with aromatic hydrocarbons: aromatic hydrocarbons containing side paraffin chains are more susceptible to depressants; with an increase in the number of rings and a decrease in the length of side chains, the susceptibility to depressants decreases. The established effect is explained by the difference in the polarity of these compounds – the dipole moment of tetralin is almost 2 times higher than the dipole moment of toluene, and therefore tetralin more actively interacts with the depressant, thereby suppressing its effect on n-paraffins.

Influence of n-paraffins content

The influence of the n-paraffins content on the depressant additives' effectiveness was studied using the fuel blends obtained by adding heavy n-paraffins (C_{19+}), separated from various diesel fractions, into straight-run diesel fuel with the addition of depressants. The used heavy n-paraffins were obtained by the method [2], their composition was determined using the chromatographic complex Chromatek-Kristall.

According to the research results, it was found that the addition of heavy n-paraffins in concentrations from 0.05 to 0.25 % wt. (depending on the composition of the initial diesel fuel sample) can significantly increase the effectiveness of the depressant additives. The additional decrease in the cold filter plugging point relative to a blend with a depressor additive and without adding heavy n-paraffins is 10–22 °C, and for the pour point – 2–12 °C. The obtained effect also finds its explanation in the mechanism of depressants action, which can begin to act only after the formation of the first n-paraffins crystals. By adding heavy n-paraffins into the blend we not only increase the number of centers of initial crystallization but also, due to heavier n-paraffins, accelerate the process of the formation of the first crystals.

References

1. Danilov A.M. *The use of additives in fuels: a handbook*. – St. Petersburg.: HIMIZDAT, 2010. – 368 p.
2. USS 11851-85 “Petroleum. Method of paraffin determination”. – Moscow: Standardinform, 2018. – 15 p.

UNSTEADY BENZENE FRACTION PYROLYSIS SIMULATION

А.А. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов
 Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник ОХИ И.О. Долганова
 Лингвист - к.т.н., научный сотрудник ОХИ И.О. Долганова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
 634034, Russia, г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, aiurbunaev@gmail.com

The main process of olefins production for polymer industry is pyrolysis. However, it is complicated due to formation of coke deposits. This leads to burnout of the coils, as well as a decrease in the yield of target products.

Thus, creation of an unsteady mathematical model seems to be the solution. The model is based on the reaction scheme shown in Figure 1.

At the first stage, the rate constants of all reactions are calculated:

$$K_j = K_{0j} \cdot \frac{P_0}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right), j \in \{1...172\}$$

Then, in order to calculate concentrations changes, the rates of the corresponding reactions are summated, multiplied by component stoichiometric coefficient:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum a_{ij} \cdot K_j \cdot \prod C_j^{a_{ij}}$$

However, to calculate the concentration of coke, a different formula is used [1]:

$$\frac{dC_{coke}}{dt} = K_8 C_{coke} - \exp(0,023 \cdot C_{coke} - 1) \cdot G^{0,8} \cdot G^{0,8} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^{-1,8}$$

The model was used to simulate the pyrolysis of the mixture, the composition of which is presented in Table 1.

Dynamics of target products concentrations during the process was obtained as a result shown on Figure 2.

Decrease in concentration after a peak, is associated with an increase in side processes. This can be seen in Figure 3, where the coke layer thickness increases markedly towards the end.

However, at the moment, the amount of coke expressed in one form or another is the only component that changes over time. In the future, it is planned to create dynamics for the remaining components.

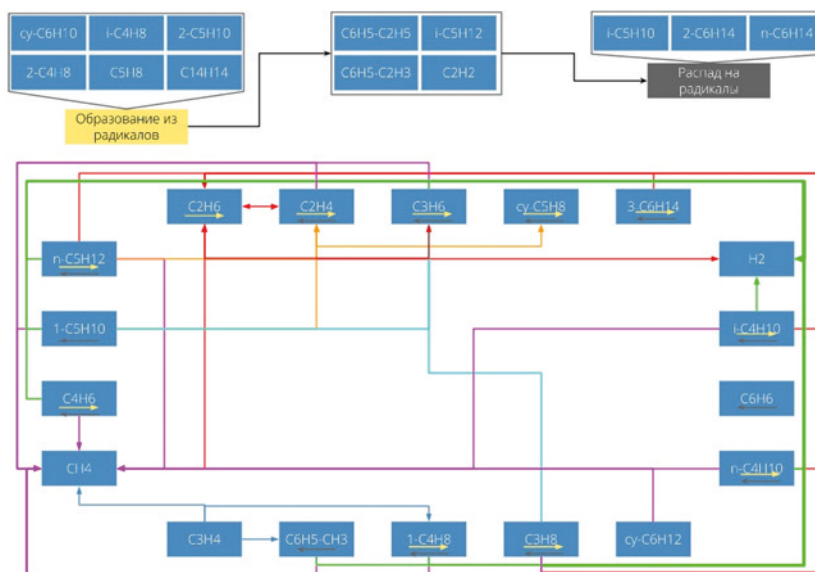


Fig. 1. Reaction scheme

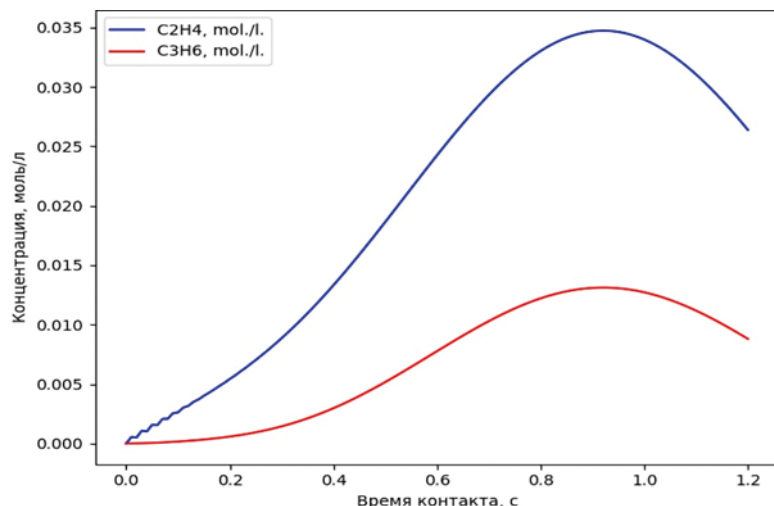


Fig. 2. Ethylene and propylene concentrations dynamics

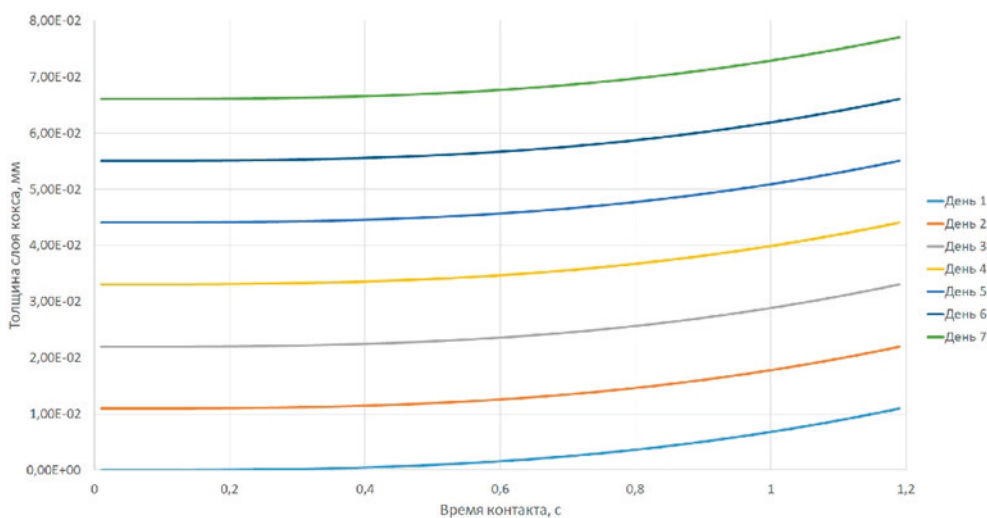


Fig. 3. Накопление кокса в змеевике пиролиза в течение нескольких дней

References

1. Fernandez-Baujin J.M., Solomon S.M. New reactor design offers benefits // *Oil Gas J.*, 1976. – V. 74. – P. 94–95.

MATHEMATICAL MODELING OF THE STABLE GAS CONDENSATE PROCESSING ON A ZEOLITE CATALYST

R.A. Bykov, M.V. Kirgina

Scientific supervisor – associate professor M.V. Kirgina

Linguistic advisor – associate professor M.V. Kirgina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, mr.baroman@yandex.ru

One of the promising processes for producing high-octane components of gasoline is the process of processing stable gas condensate on zeolite catalysts, this process is called zeoforming. The main

positive aspects of this process include high selectivity, stability of the process and high activity of the catalyst [1]. In addition to a number of positive qualities, zeolite catalysts also have negative ones,

such as a sufficiently high cracking capacity and rapid decontamination. The correct choice of optimal technological parameters will allow you to use only positive qualities while avoiding negative ones. The mathematical model will simplify the transition to industrial scale and facilitate the introduction of existing and operating production facilities [2].

The purpose of this work is to develop a mathematical model for the transformation of stable gas condensate, using the experience of industrial zeoforming plants and the technological parameters at which this process is implemented.

To achieve this goal, chromatograms of stable gas condensate and products of its processing on zeolite were analyzed at temperatures of 375 °C, 400 °C and 425 °C, a pressure of 0.25 MPa, and a volumetric feed rate of 2 h⁻¹.

To create a mathematical model, at the beginning, a thermodynamic analysis of the reactions occurring in the process under study was carried out. The thermodynamic calculation of the reaction parameters was performed using quantum chemical calculation methods. The results of the calculations are shown in Table 1.

Further, based on the literature sources and the thermodynamic parameters of the reactions, a formalized scheme of transformations of stable gas condensate on zeolite was compiled, presented in Figure 1.

The developed scheme of transformations became the basis for the kinetic model of the process under study.

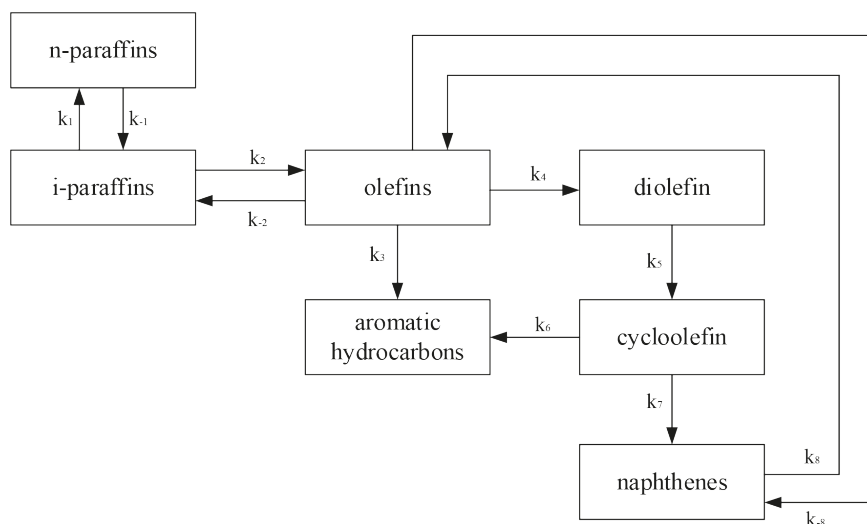


Fig. 1. Formalized scheme of transformations of stable gas condensate on a zeolite catalyst: k_1-k_8 – rate constants of direct reactions; k_{-1}, k_{-2}, k_{-8} – rate constants of reverse reactions

Table 1. Thermodynamic parameters of the reactions at 698 K

Reactions	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol
N-paraffins = I-paraffins	11.162	-8.007
I-paraffins = Olefins	90.070	-17.027
Olefins = Aromatic hydrocarbons	-423.713	-327.707
Olefins = Diolefins	-24.042	-17.711
Diolefins = Cycloolefins	-154.795	-31.741
Cycloolefins = Aromatic hydrocarbons	-168.128	-153.029
Cycloolefins = Naphthenes	-168.128	-153.029
Olefins = Naphthenes	-211.364	-30.646

References

1. Stepanov V.G., Ione K.G. Zeoforming-a promising process for the production of unleaded automobile gasoline. *Chemistry and Technology of fuels and Oils*, 2000. – №1. – P. 8–12.
2. Belinskaya N.S., Altynov A.A., Bogdanov I., Popok E.V., Kirgina M.V., Simakov D. Production of Gasoline Using Stable Gas Condensate and Zeoforming Process Products as Blending Components // *Energy and Fuels*, 2019. – V. 33. – Issue 5. – P. 4202–4210.

RESEARCH OF THE ASSOCIATED PETROLEUM GAS CONVERSION INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON A ZEOLITE CATALYST

V.V. Bykova, N.S. Belinskaya

Scientific adviser – associate professor N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, violetta.gneusheva@gmail.com

Oil production and refining processes have a strong impact on the environment due to the significant amount of associated petroleum gas that is flared [1].

The object of the study is the process of associated petroleum gas conversion into liquid hydrocarbons. This process makes it possible to efficiently utilize associated petroleum gas and obtain aromatic hydrocarbons – a valuable petrochemical feedstock. In addition, in the reactions of the process, a hydrogen-containing gas is formed, which is a high-energy fuel, which is increasingly being introduced into the structure of the world energy consumption. High activity and selectivity, as well as resistance to catalytic poisons characterize zeolite catalysts used in this process [2].

The aim of this work is to develop mathematical of associated petroleum gas conversion based on the approach presented in [3].

At the first stage of the work thermodynamic parameters of the reactions were calculated (Table 1) at the temperature of 520 °C and the pressure of 1.2 MPa.

Further, based on the literature and the thermodynamic parameters of the reactions, a formalized scheme was drawn up for the conversion of associated petroleum gas on zeolite.

The developed transformation scheme became the basis for a kinetic model of the process under study.

The system of equations of the kinetic model:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{paraffins C1-C2}}}{dt} = -2W_1 + 2W_{-1} + W_3 + W_2 \\ \frac{dC_{\text{paraffins C3-C5}}}{dt} = -W_2 + W_{-2} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{olefins}}}{dt} = 4W_1 - 4W_{-1} - 4W_4 + 4W_{-4} + 4W_2 - 4W_{-2} \\ \frac{dC_{\text{aromatic HC}}}{dt} = -W_5 + W_4 + W_3 - W_{-3} - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = W_1 + W_3 + W_4 \\ \frac{dC_{\text{polyaromatic HC}}}{dt} = -W_6 + W_5 - W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{coke}}}{dt} = W_6 \end{array} \right.$$

The reaction rate equations are given in the table 2.

Table 1. Thermodynamic parameters of process reactions (at 520 °C, 1.2 MPa)

Reactions	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol
2 Paraffins $C_1-C_2 \rightarrow$ Paraffins $C_3-C_5 + 2H_2$	184.45	-28.0
Paraffins $C_3-C_5 \rightarrow$ Olefins + Paraffins C_1-C_2	69.52	-27.0
Paraffins $C_3-C_5 \rightarrow$ Aromatic HC (C_6-C_{12}) + $4H_2$ + Paraffins C_1-C_2	274.15	-65.0
6 Olefins \rightarrow Aromatic HC + $(2-3)H_2$	-248.0	-101.0
Aromatic HC \rightarrow Polyaromatic HC	-94.84	-291.6
Polyaromatic HC \rightarrow Coronen + H_2	-87.3	-97.5

Table 2. Reaction rate equations

Direct reaction	Reverse reaction
$W_1 = k_1 \cdot C_{paraffins\ C1-C2}^2$	$W_{-1} = k_7 \cdot C_{H_2}^2 \cdot C_{paraffins\ C3-C5}$
$W_2 = k_2 \cdot C_{paraffins\ C3-C5}$	$W_{-2} = k_8 \cdot C_{olefins} \cdot C_{paraffins\ C1-C2}$
$W_3 = k_3 \cdot C_{paraffins\ C3-C5}$	$W_{-3} = k_9 \cdot C_{polyaromatic\ HC} \cdot C_{H_2} \cdot C_{paraffins\ C1-C2}$
$W_4 = k_4 \cdot C_{olefins}^4$	$W_{-4} = k_{10} \cdot C_{aromatic\ HC} \cdot C_{H_2}$
$W_5 = k_5 \cdot C_{aromatic\ HC}$	$W_{-5} = k_{11} \cdot C_{polyaromatic\ HC}$
$W_6 = k_6 \cdot C_{polyaromatic\ HC}$	

References

1. Akramov T.F. Rational use of associated oil gas [Text] / T.F. Akramov, N.R. Yarkeeva // Scientific works of NIPI Neftegaz SOCAR, 2019. – №1. – P. 68–77.
2. Bykova V.V. Research of the associated petroleum gas conversion into aromatic hydrocarbons on a zeolite catalyst // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Между-народной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21–24 Сентября 2020. – Томск: ТПУ, 2020. – С. 522–523.
3. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Unsteady-state mathematical model of diesel fuels catalytic dewaxing process // Catalysis Today, 2019. – Vol. 329. – P. 214–220.

CHITOSAN-BASED FILMS FOR GRAMICIDIN S SUSTAINED RELEASE

A.A. Drannikov^{1,2}, I.S. Vatlin^{1,2}

Scientific advisor – Dr. of Science, Professor M.E. Trusova¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

²JSC «PFK Obnovlenie»
630096, Russia, Novosibirsk, 80 Stacionnaya st., a.drannikov@pfk-obnovlenie.ru

Due to permanent antibiotic resistance development, antimicrobial peptides became attractive candidates for drug development [1].

Among those, Soviet invention – Gramicidin S represents strong antibacterial properties, which reflects in low inhibitory and bactericidal concentrations, and a specific mechanism [2].

Since the peptide is toxic towards to the red blood cells, its application is limited to the topical level [3].

Gramicidin S is used in a complex therapy of eye infections as an active ingredient of eye drops which demand a periodical application of several drops 2–3 times per day [4].

As an alternative dosage form and in order to decrease the application periodicity the film formation was proposed which had previously been tested on the short-life anesthetics [5].

The aim of this work was to develop a composition of a film based on chitosan containing Gramicidin S, which would provide a sustained release of the drug in the eye media

During the composition development different polyanion excipients were incorporated into the film to provide optimal mechanical properties, and the plasticizer content was determined.

Also different conditions for the active ingredient impregnation into the film were studied revealing that adding the emulsion containing Gramicidin S made the resulting film more transparent and homogeneous while adding the antibiotic suspension led to faster drying time.

The films were characterized by FT-IR, total soluble mass, water vapor permeability, swelling measurements and surface pH evaluation.

In vitro release studies were performed in the pH of eye media (7.4) at 37°C. The drug concentration in buffer solution was detected using HPLC method.

The resulting film was totally biodegradable providing a certain benefit to the perspective drug formulation excluding the demand to exchange or remove the film after a certain time of application.

At the same time the release study demonstrated that the dosage regime of Gramicidin S correlates with the same parameter of the eye drops formulation.

The obtained result allows to develop a new Gramicidin S formulation for local application in eye with single administration per day.

In order to prove that the antimicrobial activity remains the same, the comparative antimicrobial test was performed according to the Russian Pharmacopoeia monograph procedure against gram-positive bacteria *S. Aureus* and and fungi *C. Albicans* [6].

The stability of a ready composition had been studied for 1 year and continues.

As a result, the alternative Gramicidin S dosage form was developed. The film represent good stability, comparable antimicrobial activity and needs lower frequency of administration comparing to eye drops.

References

1. Lei J. et al. // *American journal of translational research*, 2019. – Vol. 11. – №7. – P. 3919.
2. Berditsch M. et al. // *Scientific Reports*, 2017. – Vol. 7. – P. 44324.
3. Swierstra J. et al. // *European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases*, 2016. – Vol. 35. – №5. – P. 763–769.
4. Sofradex® Ear / Eye Drops Summary of Product Characteristics.
5. Di Martino A. et al. // *International journal of biological macromolecules*, 2019. – Vol. 140. – P. 1183–1193.
6. *Russian Pharmacopoeia. 14th Edition*, 2018.

DETERMINATION OF VANILLIN IN SMOKING MIXTURES BY SPECTROPHOTOMETRY

E.A. Efremenko, O.A. Bastrygina, A.P. Chernova

Scientific and linguistic advisor – PhD in Chemistry, associate professor A.P. Chernova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, eae19@tpu.ru

Synthetic 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin) is used as a flavoring agent in perfumery, the food industry, as a flavoring agent for sweet products and in pharmaceuticals. The smoking mixtures contained in hookahs and various electronic cigarettes are freely available and are not controlled for the content of harmful substances.

Vanillin is able to accumulate in the human body and be toxic in high concentrations (oral,

rat: LD50 – lethal dose) (LD50=2 g•kg⁻¹; oral, guinea pig: LD50=1.4 g•kg⁻¹; intravenous, dog: LD50=1.32 g•kg⁻¹; inhalation, mouse: LC= 41.7 g•kg⁻¹) [1]. Thus, the development of a method for determining vanillin is justified.

The aim of this work was to determine vanillin in smoking mixtures by spectrophotometric method.

“Adalya – vanilla” (Turkey) and “Flavoring tpa – vanilla cream” (USA) were selected as objects of research. Sample preparation of the studied objects consisted of the preliminary dissolution of the sample in 95% ethanol. The sample 10 mg of tobacco “Adalya – vanilla” was diluted in 10 µL of 95% ethanol to the concentration of 1 g L⁻¹. The sample 10 µL of “Flavoring tpa – vanilla custard” was diluted in 10 µL of 95% ethanol. The resulting solution was diluted in 6 times to the concentration of 0.17 µL cm⁻³ [2].

The optical density was determined using a Cary 60 spectrophotometer (Agilent, United States), in cuvette with an absorbing layer thickness of 10 mm at room temperature. 95% ethanol was chosen as the optimal solvent.

To quantify vanillin the calibration curve of the optical density on the concentration of vanillin in 95% ethanol was obtained at concentrations, g L⁻¹:

0.05; 0.06; 0.07; 0.08; 0.1; 0.12. In the spectra of the analyzed sample solutions absorption maxima (280.0 nm and 310.0 nm) characteristic for vanillin were observed, which conform to published data [2, 3]. The amount of vanillin in the sample was determined using calibration curves at 280 and 310 nm. Weighted least square regression was applied to improve the accuracy, especially at in low concentration level range. The results are presented in the table 1.

As a result, basic metrological characteristics were calculated. The error of the method for determining vanillin in the sample “Flavoring tpa – vanilla cream” with a known concentration of vanillin was 0.004%. It was established that the developed method can be used as a control method. According to the data obtained, we recommend a wavelength of 280 nm for the determination of vanillin in samples.

Table 1. Results of quantitative determination of vanillin in substances by spectrophotometry (n=5, p=0.99)

Sample	Wave-length, nm	Regression equation	R ²	Added, mg	Found, mg	Metrological characteristics
“Flavoring tpa – vanilla custard”	310	$y=7.3824 \cdot C+0.0301$	1	10.850	10.408	$\bar{x}=10.410$
					10.411	S=0.002
					10.408	S _x =0.001
					10.407	Δx=0.001
“Adalya – vanilla”	310	$y=7.3824 \cdot C+0.0301$	1	10.000	10.413	δ=0.030%
					1.016	$\bar{x}=1.016$
					1.014	S=0.002
					1.017	S _x =0.001
“Adalya – vanilla”	310	$y=7.3824 \cdot C+0.0301$	1	10.000	1.019	Δx=0.001
					1.015	δ=0.003%
					9.603	$\bar{x}=9.606$
					9.608	S=0.003
“Flavoring tpa – vanilla custard”	280	$y=8.1914 \cdot C+0.0357$	1	10.030	9.605	S _x =0.002
					9.611	Δx=0.003
					9.604	δ=0.004%
					1.011	$\bar{x}=1.012$
“Adalya – vanilla”	280	$y=8.1914 \cdot C+0.0357$	1	10.000	1.014	S=0.001
					1.011	S _x =0.001
					1.012	Δx=0.001
					1.013	δ=0.002%

References

1. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [Electronic resource]. – URL: <https://www.cdc.gov/niosh/index.htm>, Access mode: free. – Date of appeal: 10.10.2020;
2. Efremenko E.A.; Chernova A.P. Bastrygina O.A. // XX International Scientific Conference “Chemistry and Chemical Engineering in XXI century”, 2019. – 301–302.

3. *Weast R.C. Handbook of Chemistry and Physics: Boca Raton, Florida: 60th ed., 1979. – P. 143.*

PROLONGED NITROGEN FERTILIZATION TECHNOLOGY

D.N. Eremin, I.M. Gafiyatullin

Научный руководитель – д.т.н., профессор R.Kh. Khuziakhmetov

Лингвист – к.п.н., доцент G.R. Khusainova

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, zerg.eryomin@yandex.ru

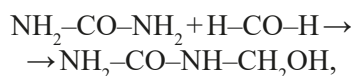
The degree of utilization of carbamide (Cmd) nitrogen and ammonium nitrate is only 50–60% (because of high solubility), which leads to ground-water contamination and soil acidification. The development of technologies for prolonged nitrogen fertilizers (PNH) is one of the priority areas.

The most promising types of PNH: carbamide-formaldehyde fertilizers (CFF), capsular fertilizers, nitrogen fertilizers with nitrification inhibitors, composite NMg-fertilizers with «Sorel's cement», fertilizers with additives (bioadditive and etc.) [1].

The aim of this work is to develop a CFF technology with a controlled dissolution rate. The main way to regulate the rate of dissolution of CFF («carbamide + products of its interaction with formaldehyde – F»), is to vary the ratio «Cmd:F».

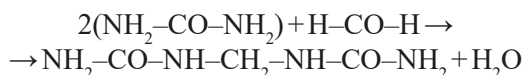
Samples of CFF were obtained with the ratio «Cmd:F=1:(0.2–0.6) mole», which provides the nitrogen content in within 36–42%. Depending on the «Cmd:F» ratio (as well as the temperature, time and pH), the CFF composition may contain various compounds that differ significantly in solubility (P, g/100g H₂O):

- at «Cmd:F=1:1 mole»:



(C₂H₆N₂O₂ – monomethylolcarbamide – MMC, N=31.1%, P=40 g/100g H₂O);

- at «Cmd:F=2:1 mole»:



(C₃H₈N₄O₂ – methylenedicarbamide – MDC, N=42.4%, P=1,3 g/100g H₂O).

At the ratio «Cmd:F=2:2 mole» and «Cmd:F=3:2 mole», the formation of insoluble compounds is possible (respectively, C₄H₁₀N₄O₃ – methylol methylenedicarbamide, C₅H₁₂N₆O₃ – dimethylene tricarbamide) [2].

Under the assumption that the reaction proceeds with the formation of MMC, with the selected ratio «Cmd:F=1(0.2–0.6) mole», its theoretical content in CFF is 27–69% (Table 1).

However, the data of X-ray phase analysis (XPA) show that CFF are not only a mixture of «Cmd+MMC» (Fig. 1).

For example, in the CFF sample (obtained at «Cmd:F=1:0.4 mole»), the residual value content is only 41% (with a theoretically possible 50%), and instead of C₂H₆N₂O₂, C₄H₈N₂O₂ (dimethylglyoxime) and other organic compound.

The results of experiments on assessing the rate of dissolution of CFF show that, depending on the ratio «Cmd:F» for granules (d=2,5±0.5 mm) the value τ₉₀ (dissolution time by 90%) increases significantly: at «Cmd:F=1:0,1 mole» – τ₉₀=15 min; при «Cmd:F»=1:0,3 mole» – τ₉₀=70 min (for carbamide τ₉₀=5 min).

Moisture absorption of CFF granules in room conditions and at high humidity is much less (Table 2).

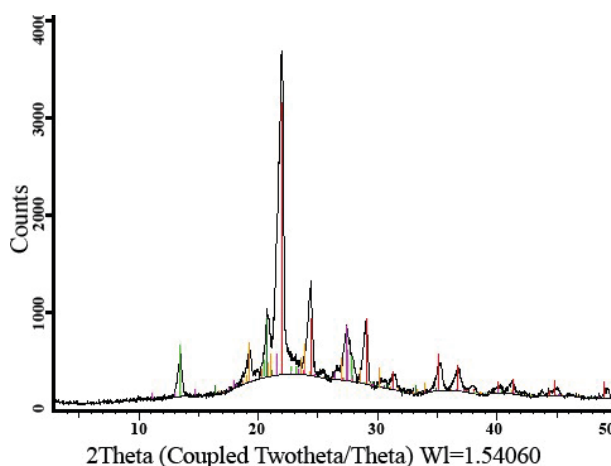


Fig. 1. XPA sampe CFF «Cmd:F=1:0.4 mole»

Composition: CH₄N₂O (carbamide) – 41%, C₄H₈N₂O₂ (dimethylglyoxime) – 19%, C₃H₇NO₂ (alanine) – 5%, C₃H₃N₅O₄ – 15%, C₈H₈N₂O₃ – 20%

Table 1. Estimated composition of CFF (for the case of receiving MMC)

Cmd:F mole(mass)	CFF, %		MMC:Cmd	Nitrogen content, %			N _(MMC) :N _(Cmd)
	Cmd	MMC		N _(Cmd)	N _(MMC)	N _(all)	
0.2 (0.1)	72.7	27.3	0.37	34	8.5	42.4	0.25
0.4 (0.2)	50	50	1.00	23.3	15.6	38.8	0.67
0.6 (0.3)	30.8	69.2	2.25	14.4	21.5	35.9	1.50

Table 2. Moisture absorption of carbamide and CFF samples

Time	Moisture absorption, % (at air humidity W=60–90%)											
	60	70	80	90	60	70	80	90	60	70	80	90
	Carbamide				CFF-0,25				CFF-0,4			
1	5	10	39	55	2	6.5	11	28	3	9	15	26
2	8	20	66	83	3	10	17	46	4	13	21	35
5	28	40	104	153	4	26	48	81	5	20	36	57

Thus, by varying the Cmd:F ratio (optimum Cmd:F=1:(0.1–0.6) mole), it is possible to obtain

CFF with a controlled dissolution rate (with less moisture absorption of the granules).

References

1. Хузиахметов Р.Х. Дисс. ... докт. техн. наук. – Казань: Казанский нац. исслед. технол. университет, 2017. – 366 с.
2. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидо-формальдегидный концентрат. – Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2012. – 298 с.

Cu(II), Mn(II), Ni(II) AND Co(II) COMPLEXES WITH ISOTHIAZOLE AND POLYPYRIDINE DERIVATIVES: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURES AND CYTOTOXICITY

Yu.A. Eremina

Scientific supervisor – PhD, senior researcher E.V. Lider
Linguistic advisor – PhD, senior researcher E.V. Lider

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
630090, Russia, Novosibirsk, 3 Academic Lavrentiev Avenue, julia1995@ngs.ru*

Medicinal inorganic chemistry has been stimulated by successes of platinum anticancer drugs that currently used as a component of nearly 50% of all cancer treatments. On of the alternative option to platinum drugs is endogenous metal (Cu, Fe, Zn, Co, Mn) complexes because of the assumption that essential metals may be less toxic and cause less severe side effects [1]. Of the entire series of metals, copper based complexes are of greater interest due to the discovery of the nuclease activity of [Cu(phen)₂]²⁺ by Sigman and co-workers [2] and the subsequent development of mixed-ligand copper(II) complexes based on polypyridines and amino acids/acetylacetonates registered under the name Casiopeinas. The most promising complexes from the Casiopeinas series have completed pre-clinical trials [3]. In spite of a large amount of work

on cytotoxic polypyridine based complexes, there is a significant gap in our knowledge about the effect of structural changes in ligands on the cytotoxic activity of the complexes. The influence of the metal nature is also not fully understood.

At the present work, mixed-ligand Cu(II), Mn(II), Ni(II) and Co(II) complexes with isothiazole (4,5-dichloro-isothiazole-3-carboxylic acid (HL¹), 3-methyl-isothiazole-4-carboxylic acid (HL²), Fig. 1) and polypyridine (2,2'-bipyridine (bipy), 2,2'-bi-4-picoline (dmbipy), 1,10-phenanthroline (phen), 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmphen)) derivatives have been synthesized. All of the complexes were characterized by elemental analysis, powder X-Ray diffraction analysis, UV-Vis, EPR and IR-spectroscopy.

The molecular and crystal structures some of the copper complexes have been determined using single-crystal X-ray diffraction analysis. According to this analysis, complex $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^1)_4]$ is centrosymmetric binuclear, while $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)_2]$ and $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)_2]$ (Fig. 2) possess mononuclear structures. Complex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)_2]$ differs from abovementioned complexes by the presence of coordinated water molecule. Thus, Cu(II), HL¹, and polypyridine ligands have been found to form 1:2:1 complexes with square pyramidal or square bipyramid geometry.

The cytotoxic activity of complexes, ligands, and metal salts on the viability of Hep-2 and MCF-7 cells was investigated at various concentrations of tested compounds dissolved in ethanol (1–50 μM).

The IC_{50} values of the Cu(II) complexes with polypyridines and HL1 are in the low micromolar range and comparable or even superior to that of the clinically approved drugs cisplatin and carboplatin against both cell lines. The 48 hours incubation of Hep-2 cells with $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)_2]$ resulted in the death of more than 50% of cells already at 5 μM concentration ($\text{IC}_{50} = 3.1 \pm 0.1 \mu\text{M}$). It has been shown that similar Mn(II), Ni(II) and Co(II) complexes with 1,10-phenanthroline and HL¹ do not exhibit toxicity or exhibit it to a lesser extent in the same concentration range (1–50 μM).

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-33-90092. We are grateful to Vladimir I. Potkin for the organic ligands provided.

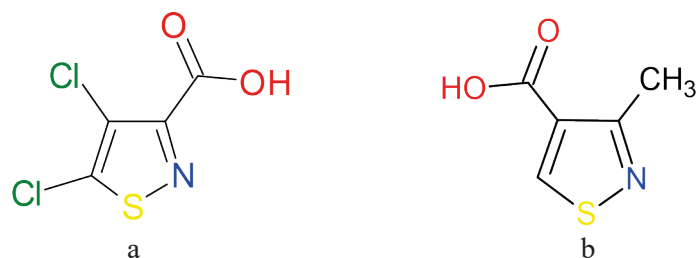


Fig. 1. Structural formulas of 4,5-dichloro-isothiazole-3-carboxylic acid (a) and 3-methyl-isothiazole-4-carboxylic acid (b)

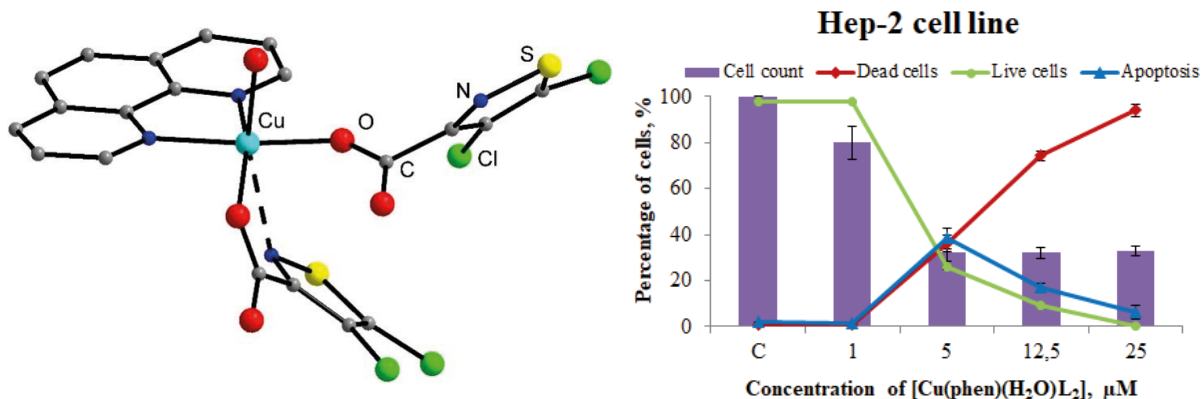


Fig. 2. Crystal structure and cytotoxicity of $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)_2]$

References

1. M. Elena Bravo-Gómez, A. Laura Hernández de la Paz, I. Gracia-Mora // *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2013. – V. 57. – P. 205–211.
2. D.S. Sigman // *Acc. Chem. Res.*, 1986. – V. 19. – P. 180–186.
3. J. Serment-Guerrero, M.E. Bravo-Gomez, E. Lara-Rivera, L. Ruiz-Azuara // *J. Inorg. Biochem*, 2017. – V. 166. – P. 68–75.

SAVE ENERGY IN DISTILLATION

M.M. Fahmy¹, N.V. Deryagina¹, D.A. Zemtsov²
Scientific advisor – d.t.sc., Professor N. A. Voinov²
Linguistic advisor – post grad. student M.M. Fahmy

¹*Siberian Federal University*
660041, Russia, 79 Svobodny pr., Krasnoyarsk, office@sfu-kras.ru

²*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*
660037, Russia, 31 Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, info@sibsau.ru

Distillation is a highly-energy-intensive process with a very low thermodynamical efficiency which makes it one of the most energy-consuming processes.

Various techniques have been proposed by the researchers to improve the energy efficiency of the distillation process, techniques like heat pumping techniques, heat integrated distillation column, thermally coupled distillation systems, Petlyuk column, divided wall column, Kaibel column, cyclic distillation, and diabatic distillation are proven to be very promising and can offer up to 20–50% of energy-saving [1].

Diabatic distillation is a successful example of a simple process of intensification technology for enhanced separation and heat efficiency.

The diabatic column uses a heat exchanger at each tray. This contributes significantly in reducing the exergy needed to perform the separation and produces less entropy, thus maximizes the exergy effectiveness [2].

Also, the technology improvement trends in distillation focus on, vapor/liquid contact intensification and minimizing equipment besides increasing the energy efficiency [1].

This work examines a vortex column that allows implementing diabatic distillation involving multiple partial condensation and evaporation. Vortex trays are equipped with tangential swirlers [3]. Vapor moving through tangential channels of the vortex generator obtains rotary motion and disperses into the liquid forming the revolving gas-liquid layer where the intensive division of vapor bubbles and their renovation occur. Vertical dephlegmator tubes containing a cooling liquid pass through all the trays and serves as a heat exchanger.

Vapors of the ascending mixture partially condensed on the outer surface of the dephlegmator tube. The condensate drains into the revolving gas-liquid layer on the vortex tray and is partially evaporated by hot rising vapors.

Thus, the column design provides more efficient use of condensation heat and evaporation. Multiple evaporations and partial condensation of the inter-stage vapor and the increase of the interfacial area and its turbulence, ensure high separation efficiency in a small-sized column.

We compared the energy consumption of a diabatic and adiabatic column with a productivity of 2.9 m³/h of ethanol, with a concentration of 96 % vol., at a reflux ratio of R=4 with vortex and bubble cap trays.

The column on which studies are carried out was made of rings with a diameter of 1.40 m and a height of 10 m equipped with 34 contact trays. For the trays of the rectifying profile, vortex contact devices operating effectively in the annular regime have been investigated [4]. Vortex devices operating in bubbling and bubbling - annular regimes have been investigated for an exhausting section of column [5]. The diameter of the swirlers was made of equal to 170 mm. Along the column axis, a tubular surface area reflux condensers 71.7 m² are installed, into the cavity of which the cooling water (coolant) was fed with an initial temperature of 62–72 °C, and the flow rate is 20 m³/h. Parameters of the industrial bubble cap column are taken according to the overview [6].

Using the diabatic vortex column resulted in reducing the steam energy consumption by 30%, 3 times less flow rate of the coolant in the reflux condenser, and the steel intensity is lowered by 2 times compared to the original conventional arrangement. Also, the diabatic vortex column has a lower column height and metal-consuming structure due to high separation efficiency on the centrifugal trays.

The energetic gain is obtained due to less condensate subcooling on the dephlegmator pipes surface and the transfer of a part of the input or output heat to several different levels.

References

1. Kiss A.A., Landaeta S.J., Ferreira C.A. // *Energy*, 2012. – Vol. 47. – №1. – P. 531–542.
2. Mah R.S., Nicholas J.J., Wodnik R.B. // *AICHE J.*, 1977. – Vol. 23. – №5. – P. 651–658.
3. Voinov N.A., Zemtsov D.A., Zhukova O.P., Bogatkova A.V. *Contact device for heat-mass-exchange apparatus. RU 2 725 931 C1.*
4. Voinov N.A., Zemtsov D.A., Bogatkova A.V., 2019. – *Vortex contact stage of heat-mass-exchange devices. RU 2708361 C1.*
5. Vojnov N.A., Pan'kov V.A., Vojnov A.N., 2011. – *Rectification column. RU 2 445 996 C2.*
6. Tsygankov P.S. *Rektifikatsionnye ustanovki spirtovoj promyshlennosti.* – M.: *Legkaya i pishhevaya promyshlennost'*, 1984. – 337 c.

DETERMINATION OF DROTAVERINE HYDROCHLORIDE AT HANGING MERCURY DROP ELECTRODE BY VOLTAMMETRY

I.N. Kalashnikova

Thesis tutor – associate professor of Division of Chemical Engineering O.I. Lipskikh

Linguist – associate Professor of Division of Chemical Engineering O.I. Lipskikh

National Research Tomsk Polytechnic University

School of Earth Sciences & Engineering

Division of Chemical Engineering

634050, Russia, 30, Lenin Avenue, Tomsk, ynk4@tpu.ru

The modern pharmaceutical market is developing rapidly. One of the most popular drugs is considered to be a drug that has an antispasmodic effect. One of the most effective drugs on the world market is drotaverine hydrochloride – (1-(3,4-diethoxybenzylidene)-6,7-diethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) – a drug that has an antispasmodic, myotropic, vasodilator, hypotensive action.

This work presents the conditions for the electrochemical determination of drotaverine hydrochloride for the further development of a method for its quantitative determination in drugs by voltammetry.

In appearance, it is a fine-crystalline powder of light yellow or greenish-yellow color, almost odorless, which is easily soluble in chloroform, soluble in alcohol 96%, moderately soluble in water.

For experimental studies, a TA-2 voltammetric analyzer (RPE «Tom'analit», Tomsk, Russia) was used. The electrochemical cell consisted of quartz cups with a volume of 20 cm³, which were installed in a special hole on the platform of the voltammetric analyzer. used 0.04 M Britton – Robinson buffer pH 2.0. [1] The solvent for the substance was chosen in accordance with the Pharmacopoeia – ethyl alcohol.

In order to find the electrochemical signal of drotaverine hydrochloride, voltammograms were obtained in the potential range from –1.4 to –0.5 V (Fig. 1). According to the results, drotaverine hydrochloride exhibits electrochemical activity only in the cathode region.

The electrochemical signal of drotaverine hydrochloride is sufficiently stable under the given experimental conditions and is suitable for further development of a method for determining the substance.

To determine the authenticity of the substance, the IR spectrum was recorded on an Agilent Technologies Cary 600 instrument in disks with KBr in the range from 4000 to 400 cm^{–1} and the position of the absorption bands completely coincided with the spectrum presented in the pharmacopoeial monograph (Fig. 2).

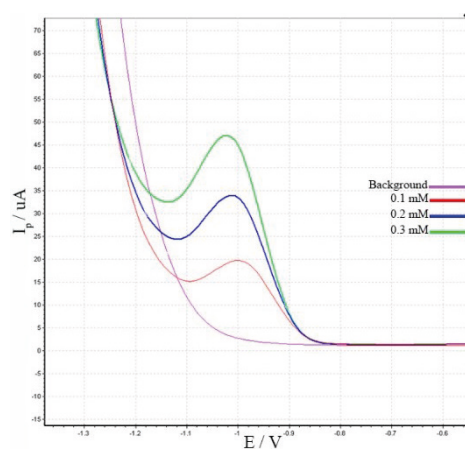


Fig. 1. Voltammograms of drotaverine hydrochloride reduction on HMDE 0.04 M buffer B-R pH 2.0, $W = 100$ mV/s

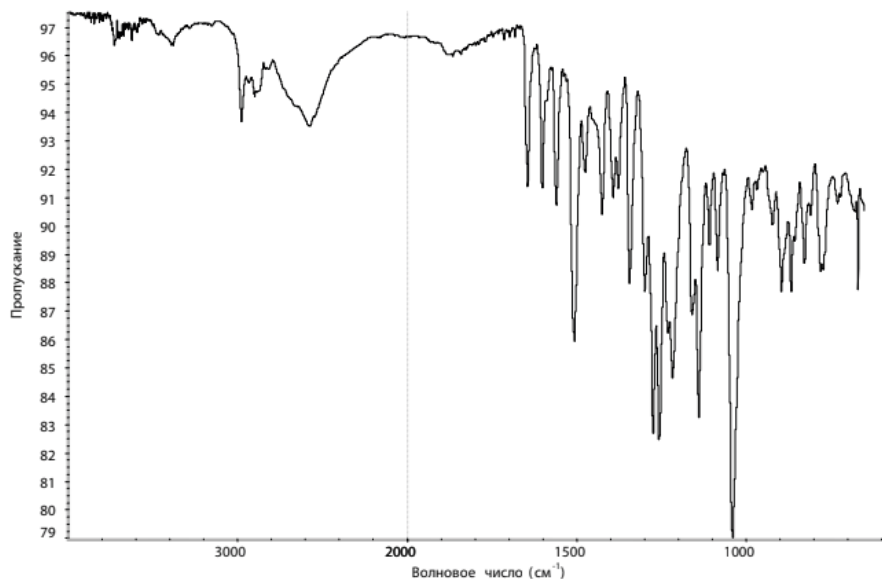


Fig. 2. IR transmission spectrum of drotaverine hydrochloride

The proposed method for the determination of drotaverine hydrochloride will be used to develop

a method for the quantitative determination of the substance in medicinal preparations.

References

1. Zayed S.I., & Issa Y.M. // *Cathodic adsorptive stripping voltammetry of drotaverine hydrochloride and its determination in tablets and human urine by differential pulse voltammetry. Bioelectrochemistry*, 2008. – №75 (1). – P. 9–12.
2. Jain Rajeev, Jadon Nimisha // *Voltammetric Quantification of Antispasmodic Drug Drotaverine Hydrochloride in Human Serum Current Pharmaceutical Analysis*, 2015. – V. 11. – №2. – P. 145–154 (10).

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF A PROGRAM OF ACTIONS TO IMPROVE THE QUALITY OF PIPE BRAND POLYPROPYLENE

A.V. Khachkovsky

LLC "TOMSKNEFTEKHIM"

Improving the quality of products and productivity of technological lines is one of the main directions for increasing the profitability of the enterprise. In the period from 2017 to 2019, at the propylene polymerization unit, when producing a polymer grade of the PP R003EX brand, negative feedback was received from processors about the fragility of products made from polymer obtained on line B, such as the formation of cavities during production by casting, the formation of a rough surface of products. While in the production of polymers Borea-

lis RA130E, Topilene R200P, Sabic Vestolen 9421 (benchmark), these defects are absent [1].

It was decided to develop and implement a program of measures to improve the quality of the produced random copolymer of ethylene and propylene, PP R003EX. An action plan was implemented to achieve the impact strength indicator above 400 J/cm² while maintaining the specified performance parameters and confirmation of the MRS100 certificate [2].

References

1. Salakhov I.I., Batyrshina A.Z., Sergeev S.A., Bukatov G.D., Barabanov A.A., Sakhabutdinov A.G., Zakharov V.A., Gilmanov Kh.Kh. *Polymerization of propylene in liquid monomer in the presence of modern high-performance titanium-magnesium catalysts // Catalysis in industry, 2014. – Vol. 2. – P. 27–31.*
2. N.N. Chumachenko, V.A. Zakharov, G.D. Bukatov, S.A. Sergeev. *A study of the formation process of titanium-magnesium catalyst for propylene polymerization // Applied Catalysis A: General, 2014. – V. 469. – P. 512–516.*

LASER-PROCESSED METAL/POLYMER COMPOSITES: APPLICATION IN CLEAN ENERGY, ELECTRONIC DEVICES, AND SENSORS

A. Lipovka, R.D. Rodriguez, S. Shchadenko, G. Murastov, M. Fatkullin, I. Petrov, H.T. Tuan, N.E. Villa, W. Sheng, J. Chen, I. Amin, E. Sheremet
Scientific advisor – Ph.D., professor R.D. Rodriguez

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aal26@tpu.ru

Nowadays, the increasing intention of people to improve life quality and focus on sustainable development results not only in shifts in the way of thinking, but also simultaneously leads to the changes in technologies that affect everyday life. That means that the new approaches and materials need to be significantly improved and reconsidered to satisfy the modern demands, including zero-waste production, eco-friendly materials, individual health tracking systems, personal protection, and clean energy.

In this regard, we propose the fabrication of the composites that are flexible, inexpensive, have high and tunable electrical conductivity and show impressive mechanical resistance as a platform to fulfill all of these requirements (Figure 1). [1] Such composites are fabricated while robust laser integration of metal micro- and nanopowders (aluminium, silver, iron etc) into widespread polymers like polyethyleneterephthalat (PET). Laser treatment is the most beneficial way for this purpose as it is less energy consuming, could be tuned in terms of applied power and wavelength of influence, and it is the excellent choice for the fabrication of arbitrary-shaped patterns with adjustable spatial resolution. While laser irradiation there are several key processes that take place, namely: local melting of PET, integration of metal NPs and their oxides to the top PET layer (about 50 μm), oxidation of metallic particles caused by bonding to polymer oxygen functional groups, the formation of carbide phase because of the high local temperature, and

finally, the formation of laser-induced graphene that significantly contributes to the conductivity.

The obtained robust structures are promising not only as conductive patterns, but also as sensor platforms for such applications as flexors, electrothermal heating elements, and electrochemical sensors which were shown in our work.

What is also important and significant to the future implication of our composites is that they are flexible in terms of components content and also could be functionalized with additional elements and complex compounds. For instance, copper is a great option as one of the best catalytic materials,

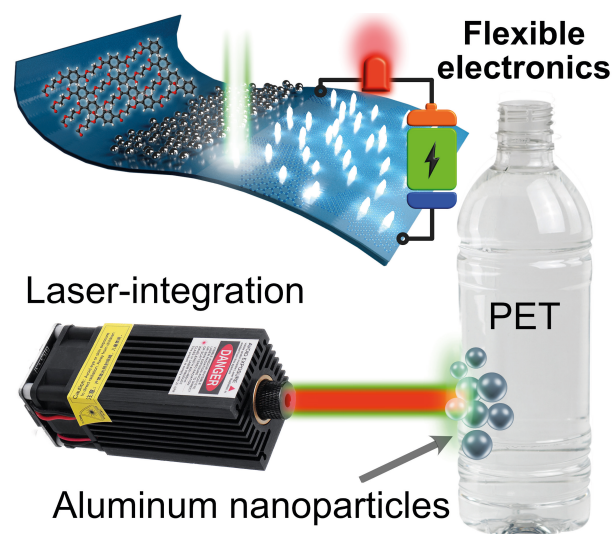


Fig. 1. A schematic illustration of the technology of laser integration of metal nanoparticles to the polymer structure

and its combination with polymers already showed an opportunity to convert CO₂ to CO, ethylene and other products using electrochemical and photo-

chemical approaches [2, 3]. That makes our technology promising for the purposes of catalysis and clean energy production.

References:

1. Rodriguez RD, Shchadenko S, Murastov G, Lipovka A, Fatkullin M, Petrov I, et al. Ultra-robust flexible electronics by laser-driven polymer-nanomaterials integration. *Adv Funct Mater*, 2021; 2008818.
2. Chen X, Chen J, Alghoraibi NM, Henckel DA, Zhang R, Nwabara UO, et al. Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes. *Nat Catal.*, 2021; 4: 20–27.
3. Robotjazi H, Zhao H, Swearer DF, Hogan NJ, Zhou L, Alabastri A, et al. Plasmon-induced selective carbon dioxide conversion on earth-abundant aluminum-cuprous oxide antenna-reactor nanoparticles. *Nat Commun.*, 2017; 8: 27.

ANALYSIS OF THE FORMALIZED HYDROCARBON COMPOSITION FOR THE PRODUCTS OF C₅–C₇ HYDROCARBONS PROCESSING ON ZEOLITE

D.M. Lykyanov, I.A. Bogdanov

Scientific supervisors – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30, dml4@tpu.ru

Search technologies and techniques that increase the depth of processing of hydrocarbon feedstock, are one of the priorities of the modern oil and gas industry. The involvement of stable gas condensate in the processes of motor fuel production is a possible way to get closer to the solution of this problem.

Stable gas condensate is a liquid blend of hydrocarbons from which low molecular weight (C₁–C₄) compounds are removed, at the same time normal C₅–C₇ paraffins are a major part of stable gas condensate.

The aim of this work is analysis the formalized hydrocarbon composition of n-pentane, n-hexane, and n-heptane processing products using the zeolite catalyst.

The processing of normal C₅–C₇ paraffins (zeoforming process) was carried out with technological parameters: temperature of 375 °C, pressure of 0.25 MP, feedstock volumetric flow rate 2 h⁻¹. The process products compositions were received by gas-liquid chromatography method in accordance with [1]. Some individual components from composition lists were aggregated based on the similarity of physicochemical properties into subgroups. The formalized compound list of normal paraffins C₅–C₇ processing products received as aggregation result (Table).

Results interpretation

1. The maximum propane yield is observed in the zeoforming process of n-hexane, which can be explained with its formation as a result of the breaking of the C–C bond in the middle of the n-hexane molecule.

2. N-pentane processing products have significant content n-pentane. Presumably, the temperature of 375 °C is not enough for the effective realization of the primary reactions of the cracking of n-pentane.

3. The olefins yield increases with an increase in the molecular weight of the feedstock, which is explained by a decrease in the activation energy of the cracking reaction of paraffins in the series n-pentane, n-hexane, n-heptane.

4. The yield of heavy C₉₊ n-paraffins and aromatic compounds increases with an increase in the molecular weight of the feedstock. These observations can be explained by the increasing role of the hydrogen transfer in olefins reaction, the result of which is the n-paraffins and aromatic compounds formation [2]. The high yield of n-paraffins C₉₊ can be associated with the equalization reaction rates of their formation and thermal decomposition.

5. The butanes yield decrease with an increase in the molecular weight of the feedstock. The iso-

pentane yield is maximum in the product of the n-pentane zeoforming process, and the isoparaffins C_6-C_8 yield is maximum in the product of the n-hexane zeoforming process.

It is possible to make an assumption about two main directions of transformations of the researched normal paraffins in the zeoforming process. The feedstock is cracked to form olefins. Light olefins C_2-C_3 , which have high reactivity, quickly enter

into secondary condensation reactions with the formation of heavier olefins. The formed secondary olefins react in two directions: the hydrogen transfer reaction with the formation of heavy n-paraffins and aromatic compounds, as well as the isomerization reaction by methyl shift with further hydrogenation. These directions are competing, the ratio between them depends on the composition of the feedstock.

Table 1. Formalized composition of n-paraffins C_5-C_7 zeoforming products

Component/component group	n-pentane	n-hexane	n-heptane
propane	1.286	4.648	1.039
butanes	17.403	16.136	12.117
n-pentane	35.421	4.737	5.227
n-hexane	2.603	3.305	1.464
n-heptane	0.070	0.112	2.757
normal paraffins C_{9+}	0.681	4.818	8.090
aromatic compounds C_6-C_9	10.192	18.228	26.423
aromatic compounds C_{9+}	0.117	0.921	8.054
isopentane	14.582	7.325	7.725
isoparaffins C_6-C_8	9.140	31.446	7.606
isoparaffins C_{9+}	3.458	0.366	6.335
naphthenes	3.293	4.422	5.440
olefins	1.717	3.523	7.700

References

1. USS 32507-2013 "Motor gasolines and liquid hydrocarbon mixtures. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography".
2. Rabo. J. *Chemistry of Zeolites and Catalysis on Zeolites*. – Moscow. Mir Publ., 1980. – 422 p.

DIASTEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF TETRAHYDROISOQUINOLINES THROUGH THE Pd-CATALYZED POST-Ugi TRANSFORMATIONS

A.M. Makhmet¹, M. Zaman², M. Hasan², A.A. Peshkov³
Supervisor – PhD, Assistant Professor V.A. Peshkov⁴

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University
Department of Chemistry
Faculty of Natural Sciences
010000, Kazakhstan, 2 Satpayev str., Nur-Sultan, makhmetazat1@gmail.com

²Soochow University
College of Chemistry
Chemical Engineering and Materials Science
215123, P. R. China, Dushu Lake Campus, Suzhou

³Saint Petersburg State University
199034, Russia, Saint Petersburg

⁴Nazarbayev University
Department of Chemistry
School of Sciences and Humanities
010000, Kazakhstan, 53 Kabanbay Batyr Ave., Nur-Sultan, vsevolod.peshkov@nu.edu.kz

Isocyanides-based multicomponent reactions such as Ugi four-component reaction (U4CR) are very important tools for the synthesis of a wide range of complex organic molecules [1]. These reactions can quickly create structural and stereochemical complexity with high step, atom and bond economy. The use of post-MCR modifications aligned with the concept of diversity-oriented synthesis (DOS) [2] can further broaden the scope of this chemistry particularly towards the libraries of potentially bioactive heterocycles [3].

Previously, our group has developed a two-step sequence involving Ugi reaction followed by reductive Heck cyclization in order to provide access to a 3-benzazepine framework in a diversity-oriented fashion. The tunable strategy allowed the variation of substituents as well as shuffling the required functional groups in the components of Ugi reaction providing access to four distinct types of 3-benzazepines **1–4** featuring different substitution patterns (Scheme 1) [4].

The focus of current work is to further expand the scope of this post-Ugi approach towards the diastereoselective synthesis of tetrahydroisoquinolines **11** via reductive Heck cyclization and subsequent double bond hydrogenation (Scheme 2). First, we have prepared a series of Ugi adducts **9** reacting ortho-bromobenzaldehydes **7** with 3-substituted propiolic acids **6**, amines **7** and isocyanides **8**. Subjecting propargylamides **9** into reductive Heck reaction afforded isoquinolines **10** featuring exocyclic double bond. Finally, palladium-catalyzed

double bond hydrogenation afforded target tetrahydroisoquinolines **11** as single diastereomers featuring *cis* configuration for the substituents on the tetrahydroisoquinoline core. The structure of representative tetrahydroisoquinoline **11a** has been further elucidated by X-ray crystallographic analysis (Figure 1).

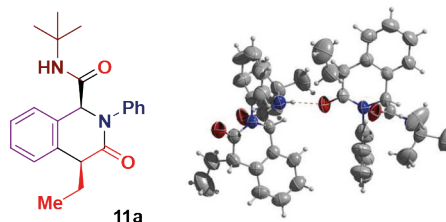
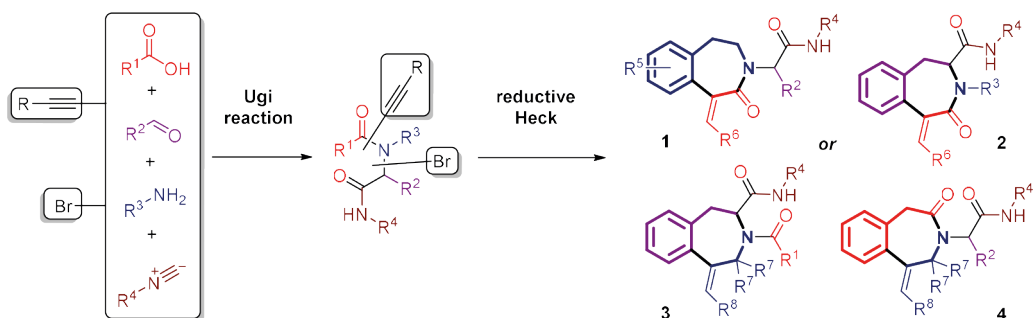
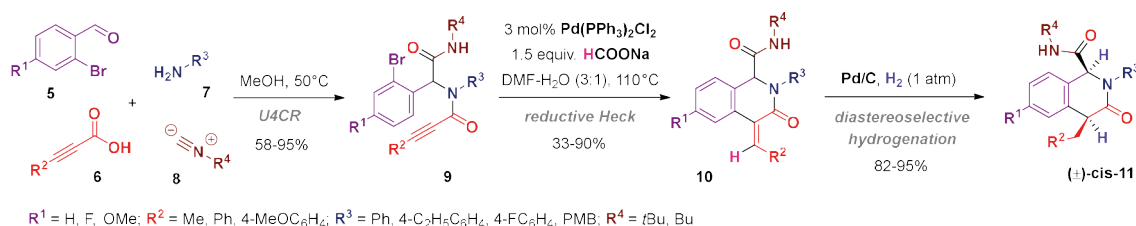


Fig. 1. Dimer unit of the crystal structure of **11a**, showing thermal displacement ellipsoids at the 50% probability level

Overall, we were able to prepare a series of densely functionalized tetrahydroisoquinolines **11** using a sequence of palladium-catalyzed post-Ugi transformations. The assembly of isoquinoline core was achieved through the reductive Heck reaction that can also be represented as an intramolecular triple bond hydroarylation. The final step involved diastereoselective hydrogenation of an exocyclic double bond installed during the reductive Heck step. The stereocenter introduced during the Ugi reaction allowed to control the relative configuration of the second stereocenter introduced during the final hydrogenation step.



Scheme 1. Strategy towards 3-benzazepines **1–4** using U4CR/reductive Heck sequence



Scheme 2. Diastereoselective synthesis of tetrahydroisoquinolines **11** via post-Ugi reductive Heck cyclization and subsequent double bond hydrogenation

References

1. Dömling A., Ugi I. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000. – V. 39. – №18. – P. 3168–3210.
2. Welsch M.E., Snyder S.A., Stockwell B.R. // *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010. – V. 14. – №3. – P. 347–361.
3. Akritopoulou-Zanze I. // *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2008. – V. 12. – №3. – P. 324–331.
4. Peshkov A.A., Peshkov V.A., Pereshivko O.P., Van der Eycken E.V. // *Tetrahedron*, 2015. – V. 71. – №23. – P. 3863–3871.

ALKALINE HYDROLYSIS FOR RECYCLING PET

U.V. Maksimova

Scientific adviser – PhD in Chemistry, docent A.A. Troyan

National Research Tomsk Polytechnic University

634050 Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, пр. Ленина, 30, uvm1@tpu.ru

Most items, which we use on a daily basis, are made of plastic. After using it is sent to landfills consisting of large areas near localities. Consumption and production of different plastics increases the amount of industrial and domestic waste in the form of plastic products, which is already enormous. Plastic waste does not destruct. In any case, plastics and other polymers increase environmental hazard [1]. We can only imagine how the planet will be damaged unless we give due consideration to the issues and concerns relating to the use of recycled products.

Polyethylene terephthalate (PET) is the foremost waste, both industrial and domestic. PET is a saturated polyester of terephthalic acid and ethylene glycol. We all know it as plastic bottles, packing containers for food or even fibres for textile. PET

has reasonably stable mechanical properties. For instance, good thermal stability; long polymer molecule, therefore, mechanical strength; resistance to organic solvents; low index of water absorption. As a result, secondary material on its basis is readily recyclable [2]. In general, PET waste is not toxic, but due to its large production, developments of various recycling technologies of polymeric materials are the current line [1]. There are several avenues nowadays.

To start with, PET waste can be incinerated to produce the heat. Calorific value of 2 tons plastic packaging waste is equivalent to calorific value of 1 ton oil (calorific value of PET – 22700 kJ/kg, calorific value of oil – 46600 kJ/kg). However, combustion causes air pollution, impacts negatively on the population's health and the environment. There-

fore, there is a need to use expensive filters to avoid dangerous gases releasing into the atmosphere [3].

Then, mechanical method or regranulation. Plastic film, tapes, hollow cores are recycled of into homogenous bulk regranulate. The greatest disadvantage of this method is the limitations of the use of the regranulate. It can be exploited for producing of construction blends.

Finally, PET-bottles can be subjected to acidic or alkaline hydrolysis with release of terephthalic acid and ethylene glycol. Obviously, chemical method is not economically profitable. Hydrolysis is especially interesting, because it is the only way of recycling, which allows to obtain raw materials to produce something new. Moreover, hydrolysis is the most environmentally safe recycling method, consequently it is promising avenue [3].

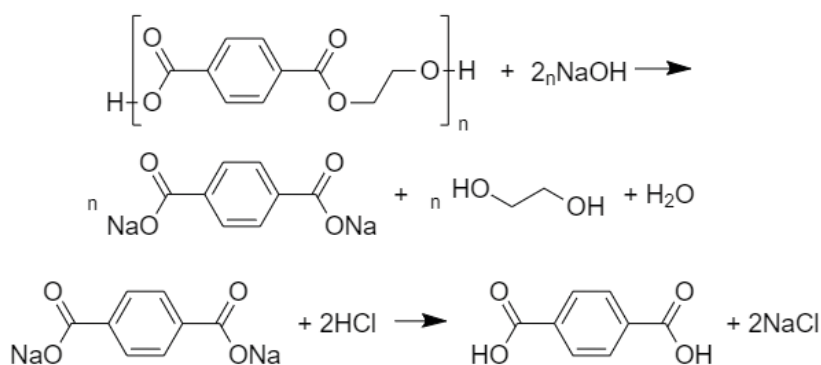
The aim of this work was to explore the process of hydrolysis of secondary PET with a release of the main products terephthalic acid and ethylene glycol.

The reaction of alkaline hydrolysis is presented in chart:

For series of experiments 5 g of crushed PET-bottles were processed with aqueous solution

of NaOH (20 ml of H₂O, 4 g of NaOH) at a temperature of 100–150 °C for several hours. Sodium terephthalate and ethylene glycol were produced by the reaction of hydrolysis. With the containing by hydrochloric acid the terephthalic acid precipitated. After separating, the terephthalic acid was cleaned and dried. Yield of the reaction products was determined. The percent degradation of PET was calculated using the following equation: $w = \frac{m - m_0}{m} \cdot 100\%$, where m – initial weight of PET, m_0 – final weight of PET.

The work resulted in research of hydrolysis of primary and secondary PET. It has been determined that secondary polymer has higher degradation. The effect of alkaline solution concentrations on the degradation of PET and release of the main products was studied. The most optimal concentration is 10 %. The terephthalic acid was produced from the secondary PET, its properties (melting temperature) were defined, structure was confirmed with IR spectroscopy. The obtained terephthalic acid has a fair degree of purity for the further use.



Scheme 1.

References

1. Das J., Halgeri A., Sahu V., Parikh P. // *Indian Journal of Chemical Technology*, 2007. – V. 14. – P. 173–177.
2. Vaikili M.H. // *World Applied Sciences Journal*, 2010. – V. 8. – P. 839–846.
3. Maslennikov A.Y. // *Ways to recycle PET*. – <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=324> 28.02.2021.

FORMALIZED SCHEME FOR THE FORMATION OF XYLENES AND ETHYLBENZENE BY HYDROGEN TRANSFER REACTIONS IN OLEFINS DURING PROCESSING ON ZEOLITES

K.E. Mardanov, A.A. Altynov

Scientific supervisor – engineer of Division for Chemical Engineering A.A. Altynov

Linguistic advisor – engineer of Division for Chemical Engineering A.A. Altynov

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30, kem2@tpu.ru

In recent years zeolites have been widely used as catalysts in the field of refining and petrochemistry. Promising zeolite-containing catalysts make it possible to obtain high-octane components of motor gasoline from light hydrocarbon feedstock without the introduction of any additives and additional compounding.

Previous studies on the composition of stable gas condensates (SGC) processed products on the zeolite derived from various fields of Western Siberia [1], using gas chromatography, have allowed to determine the content of xylenes and ethylbenzene in the obtained products. The presence of these components can be explained by the fact that the KN-30 brand zeolite catalyst, ZSM-5 structural type, provided by the Novosibirsk Chemical Concentrate Plant for this study, has an increased selectivity in relation to aromatic compounds.

Thus due to increased activity in the aromatization reactions and increased selectivity of the zeolite structural type in the zeoforming process it is possible to form xylenes and ethylbenzene through intermediate olefins.

Based on the above it was decided to include in the SGC transformation formalized scheme on the zeolite catalyst the hydrogen redistribution reaction in olefins with the formation of xylenes and ethylbenzene.

The purpose of this work is to formalize the formation scheme of xylenes and ethylbenzene by redistribution of hydrogen in olefins on the zeolite catalyst in the zeoforming process.

Based on the analysis of the feedstock and process products composition, as well as theoretical knowledge about the mechanism of the ongoing transformations, a list of possible reactions was compiled. The full list consists of 240 reactions. Tables 1, 2 provide the results of calculation of the thermodynamic parameters of xylenes (by the example of p-xylene) and ethylbenzene formation, characterized by the lowest values of Gibbs energy (ΔG).

Reaction thermodynamic characteristics were calculated using quantum chemistry techniques in the Gaussian Software Environment (Gaussian View 5.0) [2]. The calculated values of Gibbs energy showed that all reactions under the conditions of zeoforming process implementation (process temperatures of 375 °C (648 K); 400 °C (673 K); 425 °C (698 K) and pressure of 2.5 atm.) are thermodynamically possible.

It is clear from the presented results that the value of Gibbs energy reactions decreases with the temperature increase. Based on the list of reactions received the hydrocarbon transformations formalized scheme will look like this (Figure).

Table 1. Thermodynamic characteristics of hydrogen redistribution reactions in olefins with xylenes formation

No.	Reaction	ΔG at P=2.5 atm.		
		648 K	673 K	698 K
1	2(Hexene-2)+3(Heptene-2)=3(Xylenes)+9(Methane)	-837.96	-858.55	-885.64
2	7(Hexene-2)+2(Heptene-2)=4(Xylenes)+12(Ethane)	-1015.44	-1035.73	-1078.19
3	7(Propene)+5(Hexene-2)=3(Xylenes)+9(Propane)	-729.27	-725.59	-738.40
4	8(Propene)+6(Hexene-2)=3(Xylenes)+9(Butane)	-678.06	-666.44	-674.55
5	9(Propene)+7(Hexene-2)=3(Xylenes)+9(Pentane)	-614.14	-594.23	-597.33
6	10(Propene)+8(Hexene-2)=3(Xylenes)+9(Hexane)	-567.31	-539.61	-508.93
7	11(Propene)+9(Hexene-2)=3(Xylenes)+9(Heptane)	-493.47	-457.08	-450.33
8	12(Propene)+10(Hexene-2)=3(Xylenes)+9(Octane)	-466.31	-411.44	-400.51

Table 2. Thermodynamic characteristics of hydrogen redistribution reactions in olefins with ethylbenzene formation

No.	Reaction	ΔG at P=2.5 atm.		
		648 K	673 K	698 K
1	2 (Hexene-2)+3 (Heptene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Methane)	-766.87	-785.35	-810.44
2	7 (Hexene-2)+2 (Heptene-2)=4 (Ethylbenzene)+12 (Ethane)	-920.65	-938.14	-977.93
3	7 (Propene)+5 (Hexene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Propane)	-658.18	-652.40	-663.20
4	8 (Propene)+6 (Hexene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Butane)	-606.97	-593.25	-599.35
5	9 (Propene)+7 (Hexene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Pentane)	-543.05	-521.03	-522.13
6	10 (Propene)+8 (Hexene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Hexane)	-496.22	-466.41	-433.73
7	11 (Propene)+9 (Hexene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Heptane)	-422.38	-383.88	-375.41
8	12 (Propene)+10 (Hexene-2)=3 (Ethylbenzene)+9 (Octane)	-395.22	-338.24	-325.31



Fig. 1. Formalized scheme of xylenes and ethylbenzene formation

References

1. Altynov A.A., Bogdanov I.A., Temirbolat A.M., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2019. – Vol. 11. – P. 9–14. (in Russ).

2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., 2000. – 19 p.*

DIRECTIONS OF CONVERSION OF DIESEL FRACTION HYDROCARBONS, DURING THEIR HYDROGEN-FREE PROCESSING ON ZEOLITE

E.I. Martyanova, I.A. Bogdanov

Scientific supervisor – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Ave. 30, martyanova.1999@yandex.ru

The active development of the Arctic territories and the Northern Sea Route led to the need to increase the production of low-freezing diesel fuels. The development of a process for processing straight-run diesel fractions (DF) into low-freezing fuels without the use of hydrogen-bearing gas and expensive catalysts is an urgent task. The aim of this work is to study the directions of the conversion of DF hydrocarbons during their processing on a zeolite catalyst. For this, a process of hydrogen-free processing of three straight-run DFs with various compositions (Feedstock 1–3) on a zeolite catalyst

was implemented at a laboratory catalytic unit. The process technological parameters are temperature 375 °C, pressure 0.35 MPa, feedstock space velocity 0.5 ml/s.

Table 1 shown the fractional composition of straight-run DF, determined according to [1].

Table 1. Fractional composition of straight-run DF

Distillation volume, ml	Temperature, °C		
	Feedstock 1	Feedstock 2	Feedstock 3
10	170	190	183
50	242	261	263
90	348	329	369

The group composition of straight-run DFs and the resulting products was determined by the aniline method, Figure 1 shows the results.

Obtained results show that in the products of the processing on a zeolite catalyst, as compared to the feedstock, the content of paraffinic hydrocarbons decreases, while the content of aromatic and naphthenic hydrocarbon increases. It should be noted that the highest content of naphthenes is observed in Product 3, and the highest content of aromatic hydrocarbons in Product 2. This fact can be explained in terms of the composition of the processed feedstock. On the zeolite catalyst, cracking and hydrogen transfer reactions in olefins are most active, resulting in the formation of either aromatic hydrocarbons or diolefins. Diolefins with olefins subsequently do into diene reactions, as a result of which naphthenes are formed.

The length of the hydrocarbon chain of the resulting olefins and diolefins directly depends on the length of the hydrocarbon chain of the paraffins

from which they are obtained. For the formation of naphthenes by the diene reactions, longer-chain diolefins are preferred, at the same time the formation of aromatic hydrocarbons in hydrogen transfer reactions, from a thermodynamic point of view, is most likely from olefins with a shorter hydrocarbon chain.

Thus, it can be seen that Feedstock 2 is characterized by the lightest fractional composition and, as a consequence, in the product obtained on its basis, the highest content of aromatic hydrocarbons that formed during the reactions of hydrogen transfer in olefins is observed. Feedstock 3, on the contrary, is characterized by the heaviest fractional composition, and the product obtained on its basis contains the greatest amount of naphthenes. Feedstock 1 takes an intermediate position both in terms of the initial fractional composition and the content of aromatic hydrocarbons and naphthenes in the product obtained on its basis.

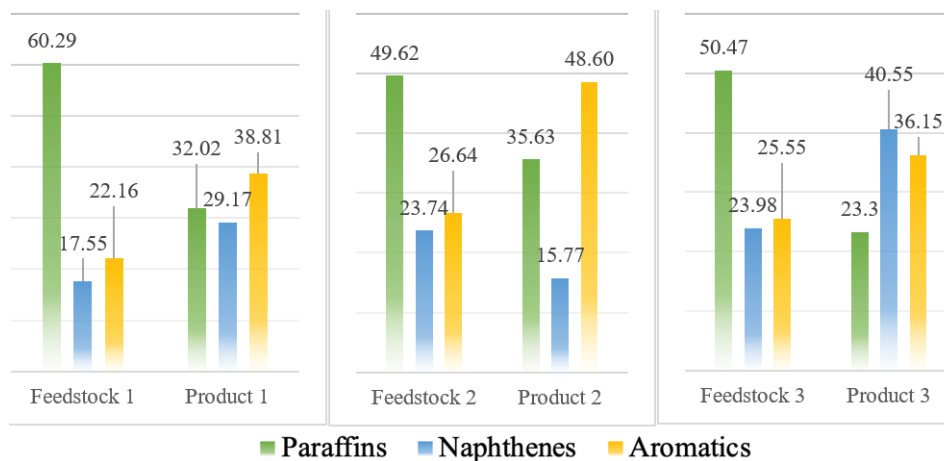


Fig. 1. Group composition of straight-run DFs and products of their processing on the zeolite catalyst, %wt

References

1. ISO 3405:011 "Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure".

HETEROCYCLIC IODONIUM SALTS: PREPARATION, STRUCTURE AND PERSPECTIVES

I.A. Mironova

Scientific advisors – Dr. of Science, Professor M.S. Yusubov¹; Dr. of Science, Professor V.G. Nenajdenko²

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

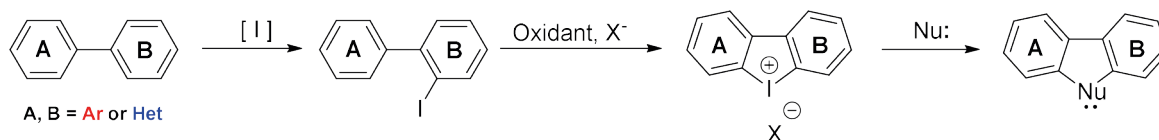
²Lomonosov Moscow State University
119991, Russia, Moscow, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, iam6@tpu.ru

Nowadays hypervalent iodine compounds are universal synthetic reagents with a wide range of applications in science and in the industry [1–3]. Their reactivity is like the one of the derivatives of heavy metals, but hypervalent iodine reagents have eco-benign nature. Diaryliodonium salts are the most known and bright representatives of hypervalent iodine compounds. For the last 5 years, the interest in cyclic and pseudocyclic iodonium salts has skyrocketed due to the advantages of their utilization in organic synthesis, which is concerned with high chemoselectivity and mild reaction conditions [4–5]. The high demand is concerned with the important and irreplaceable utility: the variety of applicable nucleophiles in reactions determines a huge spectrum of practical usage of cyclic iodonium salts in the preparation of annulated carbon- and heterocyclic substances [6–8].

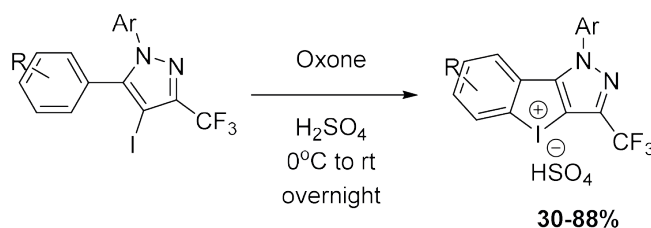
Annulated heterocycles very often can be meeting among natural and bioactive compounds and

now relative heterocyclic substances are applied in material science [9] due to their unique structure in particularly interesting electronic and optical properties [10]. In organic photo electronic Sulfur and Selenium play a significant role due to their high polarization that determines properties of the charge transfer process [11]. That is why the development of convenient methods of synthesis of annulated heterocyclic systems containing hypervalent iodine, firstly, will lead to the formation of a novel important class of interesting compounds, secondly, will allow creating of a synthetic methodology of easy-handle preparation of new scope of polyanulated systems, and, finally, will opens the simple approach of functionalization of electron-rich heterocyclic systems (scheme 1).

We have used our previously reported [12] oxidative system with the utilization of eco-friendly Oxone to prepare pyrazole-containing cyclic iodonium salts (scheme 2) with yields up to 88%.



Scheme 1. Synthesis and perspectives of cyclic iodonium salts



Scheme 2. Synthesis of pyrazole-containing cyclic iodonium salts with the use of Oxone- H_2SO_4 system

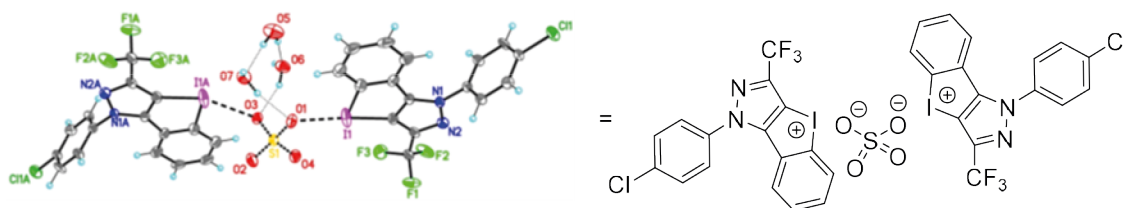


Fig. 1. X-Ray analysis of pyrazole-containing cyclic iodonium salt

We have performed X-Ray analysis to investigate the structure of the synthesized salt (Figure 1):

Factly, we shown for the first time double coordination 2 molecules of iodonium salts with

sulfate-anion instead of hydrosulfate. Also, it was proved, that the salts indeed have cyclic structure.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian scientific foundation (project №21-73-20031).

References

1. Yoshimura A. et al. // *Chem. Rev.*, 2016. – 116(5). – 3328.
2. Muñoz K. et al. // *Adv. Synth. Catal.*, 2019. – 361. – 2.
3. Yusubov M.S. et al. // *Resource-Efficient Tech.*, 2015. – 1. – 49.
4. Yoshimura A. et al. // *Chem. Eur. J.*, 2018. – 24(57). – 15156.
5. Postnikov P.S. et al. // *Chem. Commun.*, 2018. – 54. – 10363.
6. Vlasenko Y.A. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2020. – 56(7). – 854.
7. Boelke A. et al. // *Org. Lett.*, 2020. – 22. – 7261.
8. Mathew B.P. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017. – 56. – 5007.
9. Takimiya K. et al. // *Acc. Chem. Res.*, 2014. – 47. – 1493.
10. Mishra A. et al. // *Chem. Rev.*, 2009. – 109. – 1141.
11. Cinar M.E. et al. // *Chem. Rev.*, 2015. – 115. – 3036.
12. Yusubov M.S. et al. // *J. Org. Chem.*, 2013. – 78. – 3767–3773.

IDENTIFICATION OF THE REGULARITIES OF THE CETANE INFLUENCE ON THE EFFECTIVENESS OF THE DEPRESSANT ADDITIVE

Y.P. Morozova, I.A. Bogdanov

Scientific supervisor – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, yanamorozovaa@mail.ru

The effectiveness of the depressant additives most strongly depends on the hydrocarbon composition of diesel fuel (DF), which is associated with the specific mechanism of interaction depressants with hydrocarbons.

A change in the fractional composition of DF can have a positive and a negative effect on the effectiveness of the depressant additive. It was previously found that with an increase in the proportion of light fractions and the total content of n-paraffins, the effectiveness of the action of depressants decreases [1, 2].

For identification of the regularities of the light n-paraffins effect on the effectiveness of the depressant action, blends of two DF samples (DF 1 and DF 2) with additives (Ad) and similar blends with the addition of cetane and a depressant were prepared, the concentration of cetane in the blends was 1, 3, 5 and 10 % vol. Cetane was chosen as a typical representative of light n-paraffins that make up diesel fuel.

According to the requirements of [3], the cloud point (CP), the pour point (PP), and the cold filter plugging point (CFPP) for all prepared blends were determined.

The change in low-temperature properties when adding different concentrations of cetane to a blend of DF samples with an additive is shown in Figures 1–2.

Based on the results presented in Figures 1–2, it can be seen that the addition of cetane to blends of DF samples with an additive reduces the effectiveness of the additive on CFPP and PP. In regard to CP, the addition of cetane does not have a significant effect on the action of the additive (the changes obtained are within the error of method). The greatest negative effect (increase in temperature by 15 °C) is observed in relation to PP of sample DF 2 with the addition of 5 % vol. cetane. It can also be seen that with an increase in the content of cetane in the blend with the sample DF 1, the negative effect is increase.

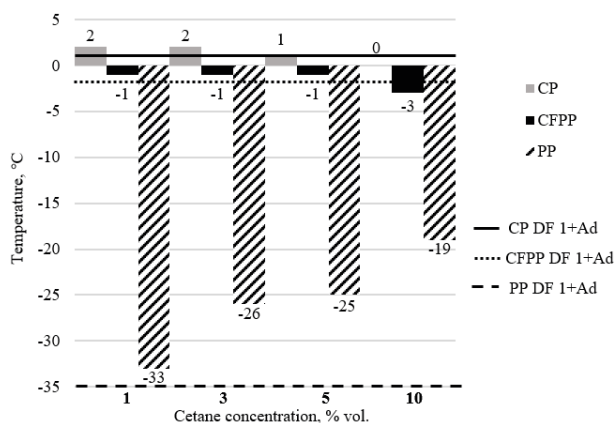


Fig. 1. Change in low-temperature properties for sample DF 1

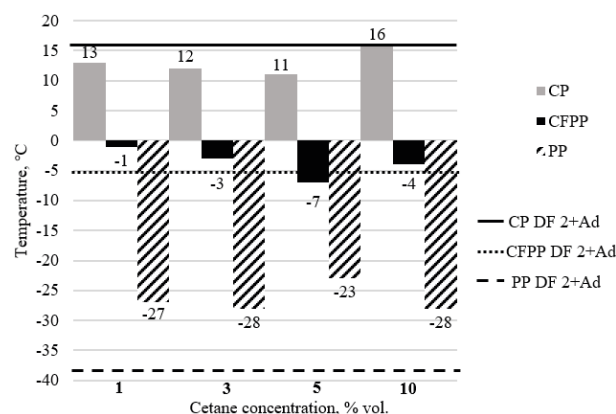


Fig. 2. Change in low-temperature properties for sample DF 2

The obtained results allow us to conclude that light n-paraffins in the composition of diesel fuel

(on the example of cetane) has an negative effect on the efficiency of depressants.

References

1. Bogdanov I., Altynov A.A., Morozova Ya.P., Kirgina M.V. // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2020. – Vol. 9. – P. 27–33. [In Russ].
2. Bogdanov I.A., Morozova Y.P., Nikonova N.P., Altynov A.A., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2020. – Vol. 3. – P. 10–16. [In Russ].
3. USS 305-2013. *Diesel fuel. Specifications*. – M.: Standardinform, 2014. – 12 p.

ECOLOGICAL STATE OF TECHNOGENEOUS SALINE SOIL OF OIL-CONTAMINATED ALLUVIAL ECOSYSTEMS AND THEIR REMEDIATION TECHNIQUES

M.V. Nosova

Supervisor–D.Sc. in Biology, Professor, Department of Soil Science and Soil Ecology, TSU V.P. Seredina
Linguistic advisor – M.V. Nosova

National Research Tomsk State University
634050, Russia, Tomsk, 36 Lenin Avenue, nsmvsh@mail.ru

Joint Stock Company Tomsk Research and Design Institute of Oil and Gas
JSC TomskNIPIneft
634027, Russia, Tomsk, 72, Mira ave, nsmvsh@mail.ru

The Western Siberian supraqual landscapes are the end point of organic pollutants accumulation, where the intense technogenic stream flow of petroleum hydrocarbons typical for oil pipeline accidents produces maximum impact to soil landscape [1–7], which indirectly affects the state of the hydrological network. Therefore, this study is focused on identification of specifics of halogeochemical phenomena in alluvial ecosystems of Western Siberia under circumstances of soil local contamination with oil and petroleum products, and selection of the most effective salinized soil remediation technique.

Actual data originate from field studies and laboratory tests fulfilled by this article authors in

Aleksandrovsky and Kargasoksky districts of the Tomsk Region, and in Nizhnevartovsk District of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Yugra. To reveal soil morphological transformations, a routing method was applied with subsequent comparative/geographic and profile/genetic analysis of reference and contaminated soil. The trends of radial and lateral salts and oil distribution were revealed with the help of reference sections (2 full-scale sections) and trenching (26 samples) in different technogenic impact zones. Acidic reaction (aqueous extract pH), as well as analytical studies of readily soluble salts content and composition were fulfilled as per na-

tional standard, Statistica 6.0 software package was used for data mathematical processing.

Any accidental crude spill is accompanied with high-mineralized salts discharges to the ecological system; these cause soil technogenic salinization and create bituminous varieties of soils. Statistical analysis data are indicative of a direct correlation between the content of freely soluble salts and petroleum products in contaminated soils: correlation factor (r) is 0.87 at $p=0.91$ (at 0–10 cm depth) and 0.83 at $p=0.076$ (at 10–30 cm depth). Therefore, salinization typically shows sulfate and chloride/sulfate nature. Despite of low soil salinization, total toxic salts content is assumed the main diagnostic feature of the salts environmental impact. In the soils under consideration, technogenic salts are represented by compounds of the toxic salts NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 . Maximum discharged salts quantity is accumulated in the root layer. One of the critical diagnostic fea-

tures of oil contamination is soil acidic reaction. In reference soils, pH values vary from 4.6 to 5.2 that is indicative of acidic and low acidic reaction.

Besides, alluvial ecosystem soils accumulate an extra amount of various chemical compounds including various pollutants arriving from elevated sites. Groundwater may cause soil recontamination, because groundwater table rising will initiate post-technogenic soil transformation, that is migration of freely soluble salts from the underlying horizons to biogenic accumulative ones. Hence, alluvial soils are of high danger, and even after remediation activities monitoring and inspection is a must. Based on the study, it is recommended to compile new standard maps for technogeneous saline soil remediation, and it is necessary to include a section on studying the processes of technogenic soil salinization in the monitoring programs for oil-contaminated areas.

References

1. Solntseva N.P. *Soil evolutionary trends in the technogenesis zone // Soil Science, 2002. – №1. – P. 9–20 (in Russian).*
2. Gennadiyev A.N. *Oil and environment // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya, 2016. – №6. – P. 30–39 (in Russian).*
3. Pikovskiy Y.I., A.N. Gennadiev, R.G. Kovach et al. *Hydrocarbon status of alluvial soils in the istramorphostructural node (Moscow oblast) // Eurasian Soil Science, 2017. – V. 50. – №12. – P. 1363–1374 (in Russian).*
4. Pikovskii Y.I., M.A. Smirnova, A. N. Gennadiev et al. *Parameters of the native hydrocarbon status of soils in different bioclimatic zones // Eurasian Soil Science, 2019. – V. 52. – №11. – P. 1333–1346 (in Russian).*
5. Seredina V.P., Kolesnikova E.V., Kondykov V.A., Nepotrebnyy A.I., Ognev S.A. *Features of the effect of oil pollution on soils of the middle taiga of Western Siberia // Oil industry, 2017. – №5. – P. 108–112 (in Russian).*
6. Seredina V.P., Sadykov M.E. *Soils of oil fields in the middle taiga of Western Siberia and a predictive assessment of the danger of pollution by organic pollutants // Siberian Journal of Ecology, 2011. – Release 18. – №5. – P. 617–623 (in Russian).*
7. Gabbasova I.M., Abdrakhmanov R.F., Khabirov I.K., Khaziev F.Kh. *Changes in soil properties and groundwater composition due to oil and oilfield wastewater pollution in Bashkiria // Soil Science, 1997. – №11. – P. 1362–1372 (in Russian).*

SYNTHESIS OF MORPHOLINES THROUGH THE PPh₃-CATALYZED POST-Ugi INTRAMOLECULAR UMPOLUNG OXA-MICHAEL ADDITION

G.A. Nuroidayeva¹, N. Amire¹, M. Hasan², A.M. Makhmet³, A.A. Peshkov⁴
Supervisor – PhD, Assistant Professor V.A. Peshkov¹

¹Nazarbayev University
Department of Chemistry
School of Sciences and Humanities
010000, Kazakhstan, 53 Kabanbay Batyr Ave., Nur-Sultan
gulzat.nuroidayeva@nu.edu.kz, vsevolod.peshkov@nu.edu.kz

²Soochow University
College of Chemistry
Chemical Engineering and Materials Science
215123, P. R. China, Dushu Lake Campus, Suzhou

³L. N. Gumilyov Eurasian National University
Department of Chemistry
Faculty of Natural Sciences
010000, Kazakhstan, 2 Satpayev str., Nur-Sultan

⁴Saint Petersburg State University
199034, Russia, Saint Petersburg

The goal of modern organic synthesis is to develop methodologies that allow access to target compounds with the lowest cost and minimum harm to the environment. In this regard, multicomponent reactions (MCRs) such as Ugi four-component reaction (U4CR) that involves creation of several bonds in a single operation have become the key synthetic tools for the fast and convergent assembly of diverse complex molecules [1]. One of the key advantages of U4CR is that it allows a facile installment of various functional groups that can be further employed in a large variety of post-transformations [2] leading to the construction of extensive libraries of potentially bioactive heterocycles [3].

Previously, our group has established a general and selective entry towards oxazepine scaffold **2** through the cationic gold or silver-catalyzed cyclizations of hydroxypropargylamides **1** derived from either amide coupling or U4CR (Scheme 1) [4]. The process occurs selectively through the 7-*endo*-dig mode and can be regarded as an intramolecular oxa-Michael addition.

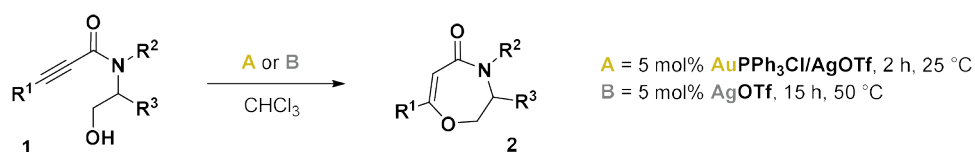
In the present work we attempted to alter the regioselectivity of the above process towards the

6-*exo*-dig mode by switching from the Lewis acid catalysis to the catalysis by triphenylphosphine.

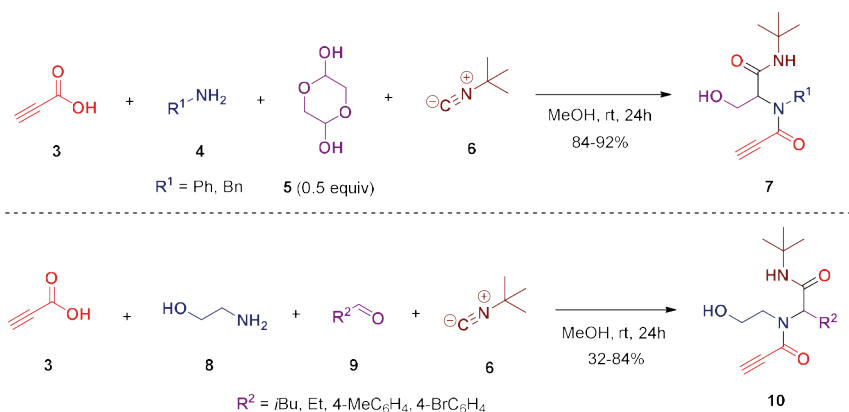
Initially, we have prepared two series of required Ugi adducts **7** and **10** (Scheme 2). Reacting propiolic acid (**3**) with amines **4**, glycolaldehyde dimer (**5**) and *tert*-butyl isocyanide (**6**) afforded hydroxypropargylamides of type **7**. Reacting propiolic acid (**3**) with ethanolamine (**8**), various aldehydes **9** and *tert*-butyl isocyanide **8** afforded hydroxypropargylamides of type **10**.

Finally, treating hydroxypropargylamides **7** and **10** with catalytic amounts of triphenylphosphine in isopropanol at 80 °C yielded morpholines **11** and **12**, respectively through the intramolecular umpolung oxa-Michael addition (Scheme 3).

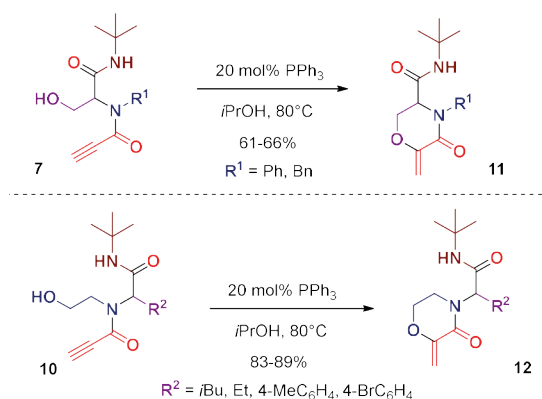
Overall, we developed a route towards two series of densely functionalized morpholines **11** and **12** through the PPh₃-catalyzed post-Ugi intramolecular umpolung oxa-Michael addition. This process is complementary to our previously developed approach to oxazepines via Lewis acid-catalyzed intramolecular oxa-Michael addition.



Scheme 1. Synthesis of oxazepines **2** via cationic gold or silver-catalyzed cyclizations of hydroxypropargylamides **1**



Scheme 2. Synthesis of hydroxypropargylamides **7** and **10** using Ugi reaction



Scheme 3. Synthesis of morpholines **11** and **12** through the PPh_3 -catalyzed intramolecular umpolung oxa-Michael addition

References

1. Dömling A., Ugi I. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000. – V. 39. – №18. – P. 3168–3210.
2. Sharma U.K., Sharma N., Vachhani D.D., Van der Eycken E.V. // *Chem. Soc. Rev.*, 2015. – V. 44. – №7. – P. 1836–1860.
3. Akritopoulou-Zanze I. // *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2008. – V. 12. – №3. – P. 324–331.
4. Peshkov A.A., Nechaev A.A., Pereshivko O.P., Goeman J.L., Van der Eycken J., Peshkov V.A., Van der Eycken E.V. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2015. – V. 2015. – №19. – P. 4190–4197.

CATALYTIC CRACKING FEEDSTOCK COMPOSITION AND PROPERTIES INVESTIGATION FOR THE PROCESS DIGITAL TWIN DEVELOPMENT PURPOSE

A.A. Oreshina, E.K. Vymyatnin, G.Y. Nazarova
Academic Advisor – D.Eng.Sc., Professor E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30, Lenin Avenue, sasha.oreshina.94@mail.ru, EKVT70@gmail.com

At present, both in Russian and in the world oil refining, the volume of heavy highly viscous feedstock is increasing. It is and contains a large amount of sulfur compounds. As a result, processes that allows the efficient heavy oil feedstock processing

come to the fore. One of these processes is catalytic cracking [1].

Today, the most common type of catalytic cracking is a continuous fluidized bed process [2]. The most common unit type is riser reactor with regenerator. The development of highly efficient

cracking catalysts, along with the modernization of the technological process, as well as the process conditions optimization, provided a significant increase in the yield and quality improvement of the desired products. However, despite the progress made in improving catalytic cracking technology, there are a number of unresolved problems [1–2].

In the course of cracking reactions, a variety of substances are formed, including coke, a solid residue consisting mostly of carbon, which accumulates on the surface of the catalyst, and the so-called coking occurs. The formation of a coke layer on the catalyst leads to a significant decrease in its activity, and regeneration of the catalyst becomes necessary. Coking and catalyst activity decrease are among the most significant problems encountered during catalytic cracking units operation. These phenomena are promoted by certain groups of substances in the feedstock composition, in particular, the presence of polycyclic aromatics and resinous compounds under cracking conditions lead to a decrease in gasoline yield and an increase in heavy fractions and coke formation [3]. The presence of coking promoting components may be indirectly identified by the values of density and molecular weight, but complete information is provided by direct study of the sample group composition. Feedstock group composition analysis is a very important task, since

these data are widely used in predictive calculations of the products yield and composition, in the process optimization, as well as in the direct control of the plant operation. The results of this work will be used in catalytic cracking process digital twin development.

The main aim of this work was to determine the group composition of the catalytic cracking feedstock and obtain paraffinic fractions to carry out the urea reaction.

Table 1 shows the catalytic cracking feedstock group composition analysis results obtained by the means of liquid adsorption chromatography method.

Paraffinic hydrocarbons content in the catalytic cracking feedstock vary in the range from 56.80 to 61.57 wt.%, aromatic hydrocarbons content lays within the range of 35.42–40.46 wt.%, resinous components content is 2.36–3.01 wt.%.

The paraffinic fraction is further separated into iso-alkanes and n-alkanes in the urea reaction. Separated and dried to constant weight n-alkanes are sent to GC-MS analysis to determine hydrocarbons chain length distribution.

The results presented in this work will be used in the future to develop the model of the coupled system “lift-reactor-regenerator”.

Table 1. Liquid Adsorption Chromatography Results

Feed №1, % wt.			Feed №2, % wt.			Feed №3, % wt.		
P	A	R	P	A	R	P	A	R
61.57	35.42	3.01	57.71	39.93	2.36	56.80	40.46	2.73

References

1. Pashikanti K., Liu Y.A. *Predictive Modeling of Large-Scale Integrated Refinery Reaction and Fractionation Systems from Plant Data. Part 2: Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process // Energy Fuels, 2011. – Vol. 25. – P. 5298–5319.*
2. Bispo V.D. S., Silva E.S.R.L., Meleiro L.A.C. *Modeling, optimization and control of a FCC unit using neural networks and evolutionary methods // Engevista, 2013. – Vol. 16. – P. 70–90.*
3. Kern C., Jess A. *Regeneration of coked catalysts – modelling and verification of coke burn-off in single particles and fixed bed reactors // Chemical Engineering Science, 2005. – Vol. 60. – P. 4249–4264.*

INFLUENCE OF THE n-PARAFFINS ADDITION ON THE EFFICIENCY OF THE DEPRESSANT FOR DIESEL FUEL WITH VARIOUS COMPOSITIONS

A. Orlova

Scientific supervisor – Associate Professor of Division for Chemical Engineering M.V. Kirgina

Linguistic advisor – Researcher of Division for Chemical Engineering I.A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Ave. orlovaalina41@gmail.com

One of the essential, probable and cost-effective way to produce winter and arctic brand of diesel fuel (DF) with improved low-temperature properties is the involvement of depressor additives (D). However, creation of universal additive effective in a wide range of diesel fuel composition changes is practically impossible [1].

Table 1 shows the results of determining the low-temperature properties (cloud point (CP), pour point (PP) and cold filter plugging point (CFPP)) of two diesel fuel samples with and without the addition of depressor. The difference in depressor efficiency can be explained by the different hydrocarbon compositions of the diesel fuel samples (Table 2).

The results of Table 2 clearly show that the higher the total n-paraffin content the worse PP and CFPP temperature we get. This effect is explained in the mechanism of action of depressant additives [2]. The highest susceptibility to depressant additives

are n-paraffins, because depressors are designed to interact with nascent crystals of these compounds, keeping under their growth. At the same time, a depressor additive can not take effect until the first n-paraffin crystals appear, so the addition of heavier n-paraffins, which crystals appear first, can increase the effectiveness of the depressor additive (Table 3).

In this work heavy n-paraffins (P) were obtained from vacuum gasoil according to [3] and then added at a concentration of 0.1 % wt. to blends of DF samples with depressor. The results of determining the low-temperature properties of the resulting blends are shown in Table 3.

As it can be seen from the data presented in Table 3, the addition of 0.1 % wt. of heavy n-paraffins enhances the additive's effect with respect to CFPP by 6°C for the first sample of DF and by 2°C for the second sample of DF, moreover, for the second sample of DF the effect of additive with respect to PP is enhanced by 8°C. Also, the addition of heavy

Table 1. Results of low-temperature properties of the test diesel fuel samples with and without the addition of depressor

Sample of DF	CP, °C	Δ	CFPP, °C	Δ	PP, °C	Δ
1	-4	↓1	-5	↓20	-16	↓26
1+D	-5		-25		-42	
2	0	↓2	0	↓16	-8	↓21
2+D	-2		-16		-29	

Table 2. Results of the group hydrocarbon composition of the test diesel fuel samples

Sample of DF	Hydrocarbon content, % wt.		
	Aromatics	Naphthenes	Paraffins
1	25.55	23.98	50.47
2	22.16	17.55	60.29

Table 3. Low temperature properties of DT/n-paraffins/depressant blends

Sample of DF	CP, °C	Δ	CFPP, °C	Δ	PP, °C	Δ
1+D	-5	↑4	-25	↓6	-42	↑3
1+D+P	-1		-31		-39	
2+D	-2	↑3	-16	↓2	-29	↓8
2+D+P	1		-18		-37	

n-paraffins increases the *CP* of the DT samples, which clearly indicates a change in the onset temperature of crystallization and the earlier appearance of n-paraffin crystals.

References

1. Bogdanov I.A., Altynov A.A., Morozova Y.P., Kirgina M.V. // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2020. – Vol. 9. – P. 27–33.
2. Mukhtorov N.Sh., Karpov S.A., Kapustin V.M. // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2012. – Vol. 10. – P. 46–48.
3. USS 11851-85 “*Petroleum. Method of paraffin determination*”. – Moscow: Standartinform, 2018. – 15 p.

Thus, the addition of heavy n-paraffins was found to increase the effectiveness of the depressant additive against CFPP and *PP*.

MATHEMATICAL MODELING OF SULFONATION REACTOR

M.A. Pasyukova, A.A. Solopova, I.O. Dolganova

Research supervisor – candidate of technical sciences, associate professor I.M. Dolganov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, maria.pasyukova11@gmail.com

Global demand for safe and effective detergents is driving the development of biodegradable anionic surfactant technologies. Alkylbenzenesulfonic acid is the base component for these surfactants. Alkylbenzenesulfonic acid is obtained by sulfonation with sulfuric anhydride of a thin film of linear alkylbenzene with a side chain of 10–13 carbon atoms. The most efficient technologies include sulfonation in multi-tube film reactors. The sulfonation reaction is exothermic, cooling is carried out by supplying water to the annular space. An increase in temperature in the reaction zone leads to the occurrence of side reactions, during which viscous tetralins and sulfones are formed, which settle on the inner surface of the reaction tubes and reduce the quality of the final product. To remove by-products, it is necessary to periodically shut down the reactor and rinse the reaction tubes with water.

The use of mathematical modeling for the selection of optimal technological parameters makes it possible to increase the duration of continuous operation of the reactor without deteriorating the quality of the final products [1]. At present, various versions of mathematical models are known for film reactors for the sulfonation of linear alkylbenzene. Early models assumed turbulent motion in the liquid and gas phases, as well as the absence of entrainment of liquid droplets by the gas phase or the capture of gas bubbles by the liquid. Later, other models were proposed. They assumed a laminar flow of the liquid phase, supplemented by assump-

tions about the diffusion of gas into the liquid, as well as the adsorption of SO_3 by the liquid phase.

This paper presents the results of calculations using the developed mathematical model based on the following assumptions: plug flow, the liquid film is located over the entire surface of the tubes and is symmetrical about the reactor axis, the reaction rate decreases due to the formation of a viscous component [3].

An important advantage of the mathematical model is that it allows you to calculate the quality indicators of the product flow depending on the concentration of aromatic compounds in the sulfonation feed.

Calculations using a mathematical model made it possible to establish the effect of the content of aromatic hydrocarbons in the feed on the mass fraction of alkylbenzenesulfonic acid in the product stream and the optimal consumption of sulfur supplied for combustion in the furnace to obtain a gas mixture of sulfuric anhydride and air used for sulfonating linear alkylbenzene. The calculated optimal consumption of combusted sulfur at different concentrations of aromatic hydrocarbons in the feed are presented in the table.

Thus, an increase in the content of aromatic compounds in the feed leads to a decrease in the yield of the target product and an increase in the optimal consumption of combustion sulfur. According to calculations carried out using a mathematical model, it was found that alkylbenzenesulfonic acid

of the maximum concentration is 97 %wt. was obtained from raw materials with a concentration of aromatic substances entering the sulfonation reactor with linear alkyl benzene, not exceeding 5.9 %wt. According to the calculations, with an increase in the concentration of aromatic compounds in the raw material, it is necessary to increase the consumption of combusted sulfur.

Thus, the use of mathematical models to control and optimize the production of alkylbenzenesulfonic acid makes it possible to increase the duration of continuous operation of the reactor, reduce the cost of washing, increase the yield of alkylbenzenesulfonic acid in the product stream, and optimize the entire multistage process.

The reported study was funded by RFBR according to the research project №20-38-90103.

Table 1. Dependence of the optimal consumption of combusted sulfur on the content of aromatic hydrocarbons in the feed

Optimal consumption of combusted sulfur, kg/h	376.4	377.1	378	379	380.1	381.1
Concentration of aromatic hydrocarbons, kg/h	252	288	310	337	352	389

References

1. *Optimal design of the film sulfonation reactor in linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing technology [Text] / I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, M.A. Pasyukova, A.A. Solopova, A.A. Bunaev, E.D. Ivanchina // B: Petroleum and Coal, 2020. – V. 62. – №1. – P. 35–40.*
2. *Linear Alkylbenzenes Sulfonation: Design of Film Reactor and its Influence on the Formation of Deactivating components [Text] / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Solopova, M.A. Pasyukova // Journal of Surfactants and Detergents, 2020. – Vol. 23. – №6. – P. 1007–1015.*

SYNTHESIS OF ZEOLITE MATERIALS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

М.О. Патз

д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, matheus_osmar@hotmail.com

Zeolites are porous materials with high adsorption capacity. This characteristic is the main, distinctive characteristic of them, thus explaining the widespread use of zeolites.

The synthesis of zeolites is carried in a basic solution. The synthesis can be performed in one or two steps. Nowadays, a two steps method is more suitable for higher conversion. The main components responsible for the synthesis are aluminum and silicon, as can be seen in Figure 1:

The compensation cation is usually referred as sodium (Na^+) or potassium (K^+) since the higher interaction between these components with silicon and aluminum is responsible for the stability of the desirable zeolite.

The two steps method consists in a variation of one step method – hydrothermal synthesis-, with the

addition of an alkali fusion, where interaction between Silicon (Si) and Al (Aluminum) is increased. Thus, improving the conversion rate of the method.

Furthermore, according to the main components of the zeolite, a list of raw materials that have suitable qualifications is performed, encouraging the use of the ecological factor to reduce pollution.

One of the main sources of the raw materials are power plants which convert solids into energy. In the modern time, not only coal is used as a source of energy but also rice husk, or clay. But the main characteristics of the ideal source of minerals remain as high concentration of Si and Al, and lower concentration of iron and calcium. Within the reaction between NaOH, iron and calcium, if present in high quantity in the sample, compete with the

minerals Al and Si to react and be removed from the ash.

Considering the Russian Federation, the main materials suitable with availability and characteristics favorable for the synthesis are the coals from the Seversk and Kemerovo regions.

Therefore, synthesis of Y zeolite is possible. Since zeolite are porous media. To assess the characteristics of the material formed, various methods

are employed. The main methods employed are: Scanning Electron Microscopy (SEM), XRF (X-ray fluorescence analysis), XRD (X-Ray Diffraction analysis) and BET (Brunauer–Emmett–Teller).

After characterization of the material formed, optimization of the process is carried under the identification of the main parameters of the synthesis process, especially time and temperature of the alkaline fusion and hydrothermal synthesis.

References

1. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Databases. p Washington: 2020.
2. Карташов К.К. Модернизация котла при переходе на другой тип угля. – Томск: Наук, 2017. – 96 с.
3. PETKOWICZ D.I. Zeólitas sintetizadas como fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais. – Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. – 124 f.

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF INDOMENTHYL

M.A. Pavlenko¹, K.A. Leonov²

Scientific supervisor – PhD, assistant professor O.I. Lipskikh
Language expert – PhD, Head of Department of Foreign Languages L.M. Bolsunovskaya

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30

²Innovative Pharmacology Research, LLC (IPHAR, LLC)
634021, Russia, Tomsk, 79/4 Elizarovykh Str., map27@tpu.ru

The modern pharmaceutical market is characterized by high rates of development. Anti-inflammatory drugs are considered to be one of the most popular medicines. To minimize the side effects of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NAD) as well as to increase their effectiveness, prodrugs are being actively developed. This is a chemically modified form of a drug (ether, salt, ether salt, etc.), which turns into the drug itself in the biological environment as a result of metabolic processes [1].

In this paper Indomethylyl (IML; IPHAR, LLC, Tomsk) was chosen as the test object. The molecule

of IML represents indomethacin, which is bound to menthol by covalent bonds (Fig. 1). IML is a white crystalline powder without odor. The best solvent for IML is dimethylformamide.

The purpose of this work is selection the conditions of the electrochemical determination of IML for the subsequent development of a method for its determination. For experimental studies, a TA-2 voltammetric analyzer was used (Tomanalyt, Tomsk, Russia). The electrochemical cell consisted of 20 cm³ quartz cups, which were installed in a special hole on the platform of the voltammetric

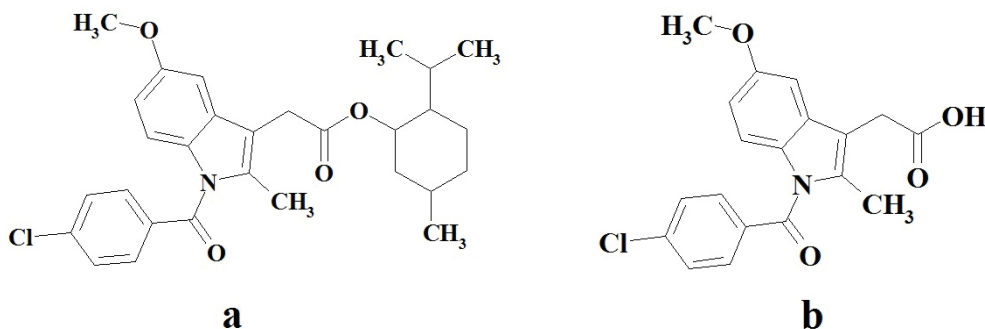


Fig. 1. Chemical structure of indomethylyl

analyzer. A glassy carbon electrode (GCE) was used as an indicator electrode. Silver chloride electrodes were used as auxiliary and reference electrodes. A 0.1 M methanol solution of sodium perchlorate was used as the background electrolyte. The solvent DMFA was selected in accordance with the Pharmacopoeia article.

Cyclic voltammograms were recorded in the potential range from 0.7 to 2 V (Fig. 2). According to the data obtained, it can be seen that IML undergoes the process of electrochemical oxidation at the electrode, while the peak of electrochemical reduction is absent.

As was shown in the figure 2, the current of IML electrooxidation is proportional to its concentration in solution and may be used for the determination of the substance in pharmaceuticals. The IR spectrum in KBR was recorded for confirmation of IML

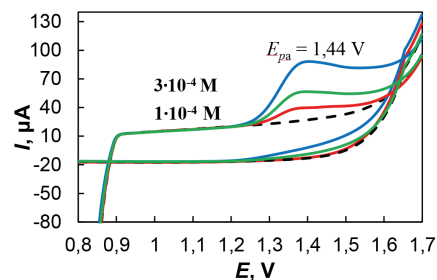


Fig. 2. Cyclic voltammograms of IML on the GCE in 0.1 M NaClO₄, W = 100 mV/s

originality. Infrared spectrometer Agilent Technologies Cary 600 was used for this purpose. Absorption bands position was of obtained spectrum is the same as in the pharmacopoeia article (Fig. 3).

«The reported study was funded by RFBR and Czech Science Foundation according to the research project № 20-54-26001».

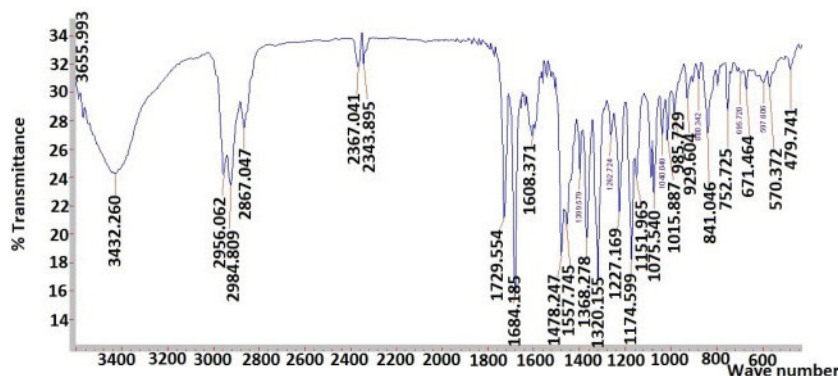


Fig. 3. IR spectrum of IML

References

1. Parajuli R., Pokhrel P., Lamichane S., Shrestha S. // *J. Drug Del. Therap.*, 2015. – V. 5. – №3. – P. 5–9. <https://doi.org/10.22270/jddt.v5i3.1140>.

LASER TREATMENT OF FACE MASKS: A STEP FORWARD IN PERSONAL RESPIRATORY PROTECTION

I. Petrov, S. Shadenko, A. Lipovka, E. Konstantinova, V. Prakash, R.D. Rodriguez
Scientific advisor – Ph.D., Professor E. Sheremet

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, iliaserpetrov@gmail.com

In 2020 humanity faced the new pandemic of COVID-19. Currently, the scientific community is aiming its efforts to develop new approaches for personal protection against viral and also bacterial infections. The most effective weapon against the COVID is a vaccine. But it is selective to each type

of virus, takes time for development, and has high costs. Moreover, there is no warranty whatsoever that vaccines will provide immunity against new viruses. This is not the case for facemasks that protect not just against viruses but also against bacteria that are a secondary cause of death due to respira-

tory infections. Taking this into account, protective clothes used as facemasks provide an accessible way for personal safety [1]. However, conventional textiles offer very limited protection to the user since their main role according to the World Health Organization is to protect people around from infections the facemask wearer could transmit without wearing one. Thus, in this contribution we will discuss a versatile textile treatment for the facemasks that offer significant improvements over other strategies reported until now [2, 3, 4]. We accomplished this feat by the laser-integration of graphene oxide and metallic nanoparticles textiles. The synergetic antibacterial properties of Ag nanoparticles and the enhanced filtration properties of laser-reduced

graphene showed that textiles can be made with improved performance [5, 6]. Our work has significant implications in health care and our battle against transmittable respiratory diseases by offering an inexpensive and scalable way to provide antibacterial and filtration properties to facemasks.

In this work, we develop a new approach for the laser treatment of reusable protective face masks decorated with immobilized AgNP. This combination increases filtration and antibacterial efficiency of masks via properties synergism of graphene and silver. Laser treatment is a cheap and scalable method that allows creating patterns of any form and control the properties of the material by adjusting the beam power.

References

1. Karmacharya M., Kumar S., Gulenko O. & Cho Y.-K. *Advances in Facemasks during the COVID-19 Pandemic Era. ACS Appl. Bio Mater.* (2021) doi:10.1021/acsbm.0c01329.
2. Huang L. et al. *Self-Reporting and Photothermally Enhanced Rapid Bacterial Killing on a Laser-Induced Graphene Mask. ACS Nano 14, 12045–12053 (2020).*
3. Kowalczyk D. et al. *Modification of cotton fabric with graphene and reduced graphene oxide using sol-gel method. Cellulose 24, 4057–4068 (2017).*
4. Zhong H. et al. *Plasmonic and Superhydrophobic Self-Decontaminating N95 Respirators. ACS Nano 14, 8846–8854 (2020).*
5. Palmieri V. & Papi M. *Can graphene take part in the fight against COVID-19? Nano Today 33, 100883 (2020).*
6. Wang H. et al. *Laser Writing of Janus Graphene / Kevlar Textile for Intelligent Protective Clothing. ACS Nano 14, 3219–3226 (2020).*

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF INDOMETHACIN FOR ITS QUANTITATIVE DETERMINATION

A.A. Philonenko¹, K.A. Leonov²

Scientific supervisor – PhD, assistant professor O.I. Lipskikh

Language expert – PhD, Head of Department of Foreign Languages L.M. Bolsunovskaya

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30, Lenin Avenue

²Innovative Pharmacology Research
LLC (IPHAR, LLC)

634021, Russia, Tomsk, 79/4, Elizarovykh Str., anna.philonenko1909@yandex.ru

Currently, a large number of drugs are classified as non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). One of the common and available NSAIDs is indomethacin (IMN), a derivative of indoleacetic acid. It has anti-inflammatory, analgesic, and antipyretic effects [1].

The purpose of this work is to select the conditions for the electrochemical determination of IMN

for the subsequent development of a technique for its quantitative determination in drugs by voltammetry.

Electrochemical experiments were performed with TA–2 voltammetric analyser (OOO RPE Tomanalit, Tomsk, Russia). A glassy carbon electrode was used as an indicator electrode. Silver chloride electrodes were used as an auxiliary and reference,

which filled with 1 mol L⁻¹ KCl. 2 M NaOH solution was chosen as the background electrolyte and solvent for the substance [2].

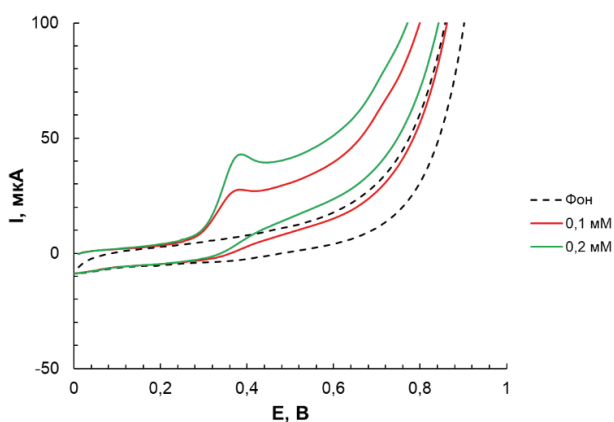


Fig. 1. Cyclic voltammograms of oxidation – reduction of IMN on GCE in 2 mol L⁻¹ NaOH, $W = 100$ mV/s

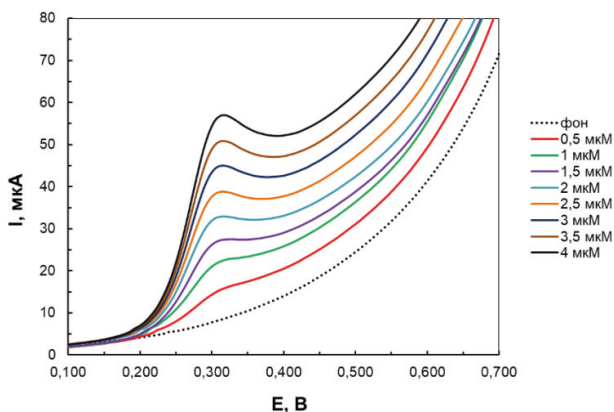


Fig. 2. Anodic voltammograms of INM in 2 mol L⁻¹ NaOH, $W = 100$ mV/s

Cyclic voltammograms were recorded in the potential range of 0–1 V for searching of electrochemical signal from pharmaceutical substance (Fig. 1). According to the results, IMN is oxidized only in the anode region.

Figure 2 shows the anodic voltammograms of IMN electrooxidation, where intensity of the peak current increases with an increase of the concentration of the substance.

The dependence of the anodic peak current on the concentration is linear in the range of 0–0.4 mM (Fig. 3).

The proposed method for determining IMN will be used to develop a method for the quantitative determination of a substance in pharmaceuticals.

«The reported study was funded by RFBR and Czech Science Foundation according to the research project № 20-54-26001»

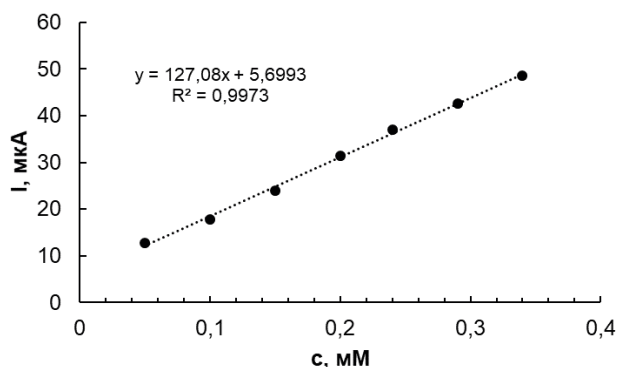


Fig. 3. Dependence of the IMN electrooxidation current on its concentration in 2 mol L⁻¹ NaOH, $W = 100$ mV/s

References

1. Kormosh Z., Antal I. // *Chemical sciences*, 2013. – №24. – P. 93–128.
2. Arvand M., Gholizadeh T. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. – №186. – P. 622–632.

THE THERMAL DECOMPOSITION OF POLYLACTIDE WASTE

A.O. Piven, A.A. Noskova

Research advisor – PhD, associate professor T.N. Volgina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, anastasiapiven@gmail.com

Over the last years, polymers have been used in almost all areas of modern life. However, one of the most important problems here is that most polymers do not decompose in nature, which leads to sustainable environmental pollution. The development and appliance of polymers able decompose

to under specified conditions is a solution to this problem. Biodegradable polymers are materials that break down into innocuous to the environment compounds during certain natural microbiological and biochemical processes. The products of complete ones decomposition are mainly carbon diox-

ide, water and humus. Such polymers easy can be recycled which allows to conserve resources and reduce environmental pollutions.

Poly lactide, produced from a lactic acid dimer, is one of the most widespread biopolymers. Due to its biocompatibility and sustainability, lactide-based polymers are used in various areas of life, from the production of short-life servicing goods such as disposable tableware, plastic wrap to medical products, such as surgical sutures and pins. Synthesis of lactide is an integral part of the polylactide production. Conditions of this process, such as pressure, temperature and catalytic system, heavily affect the quality and properties of the derivable monomer.

The purpose of this work is to synthesize lactide by thermal decomposition of polylactide waste and to study structure, composition and purity of the monomer obtained.

Depolymerisation of the polylactide was performed on a vacuum distillation unit under pressure of 10 mbar and at a temperature of 180–200 °C in the presence of a ZnO catalyst in an amount of 1% by weight. The experiment was carried out in parallel with two samples of polymer. The first sample was 3D printing filament (PA-1), and the second was products made from it, obtained by printing with a 3D pen (PA-2). The purification of raw lactide was performed by recrystallization from ethyl acetate.

The content of lactic acid in the samples was determined by titrimetric method. The lactide structure was analyzed by Infrared (IR) spectroscopy. Lactide is a substance existing in the form of two optical isomers: L-lactide and D-lactide. However, the forms of meso-lactide and racemic mixture

of L, D-lactides are also known. Depending on its configuration, the substance has a different melting point (T_{melt}). The T_{melt} for L- and D-isomers is 96 °C, for racemic mixture is 125 °C and for meso-form is 54 °C. The sample obtained by depolymerization of the 3D printing filament (PA 1) has the melting point closest to the reference one after recrystallization. Studies showed that the obtained monomer with a melting point within 72–96 °C (PA-1) is a mixture of monomers, such as individual L-, D-forms and a racemic mixture. A wide temperature range of melting point indicates the presence of impurities in the analyzed substance. These can be residues of lactic acid, meso-lactide, other optical isomers, oligomer, and water.

The yield of pure lactide in terms of used polylactide under experimental conditions was 34.03% (wt.) and 44.53% (wt.) for new polylactide (PA-1) and polylactide waste (PA-2), respectively.

The analysis of IR spectrums of the lactide showed next results. The absorption band in the area of 3,000–2,900 cm^{-1} indicates the presence of C–H bonds in the sample, the intensive absorption band in the area of 1,700 cm^{-1} indicates the presence of a C=O bond and bands in the area of 1,450–600 cm^{-1} belong the C–O– bond. The absorption bands in the region of 3,100–3,000 cm^{-1} of the sample PA-1 are more expressed than the bands in the same region of the sample PA-2, which indicates the presence of more impurities in the sample PA-2 containing a hydroxyl groups.

In conclusion, the studies have demonstrated that the 3D printing filament and products from its are a valuable raw material for producing a mono-

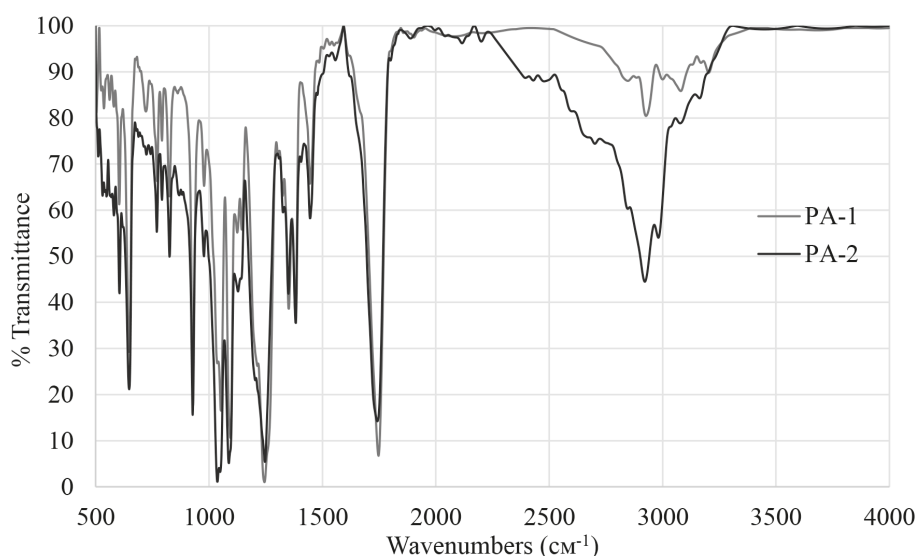


Fig. 1. The IR spectrum of the lactide

mer – lactide (its maximum yield reach 44.5 %). The use of zinc oxide in an amount of 1 % by weight catalyst, at a temperature about 200 °C and a pressure

of 10 mbar leads to the formation of D- or L-lactide, with a little content of water, lactic acid and m-lactide as impurities.

WASTEWATER REUSE FOR IRRIGATION OF MUNICIPAL GREENS

A. Puškáčová, I. Růžičková, J. Wanner
Supervisor – Prof. J. Wanner, professor at UCT Prague

University of Chemistry and Technology in Prague
Faculty of Environmental Technology
Department of Water Technology and Environmental Engineering
166 28, Praha 6, Technická 3, adela.puskacova@vscht.cz

Wastewater reuse is one of the alternative solutions for water scarcity. However, it is also connected to certain risks, e.g. spreading of micropollutants, antibiotic resistant bacteria and genes, or pathogenic microorganisms [1]. In our work, we focus on comparison of micropollutants content in secondary effluent from municipal wastewater treatment plant (WWTP), intended for reuse, and river water, commonly used for irrigation of municipal greens.

Newly established Regulation (EU) 2020/741 of the European Parliament and of the Council of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse, sets several limits for quality of treated wastewater for reuse. Besides basic physico-chemical parameters, these limits include also *E. coli*, *Legionella* spp. and intestinal nematodes (helminth eggs) [2]. Czech legislation for irrigation also sets several limits for irrigation water, including basic physico-chemical parameters, microbial parameters, heavy metals, but also some specific pollutants, such as polychlorinated biphenyls or radioactivity [3]. While there is legislation regarding these different kinds of contaminants, current legislation which would set necessary limits for micropollutants (e.g. pharmaceuticals) for irrigation or different wastewater reuse is still lacking [4]. However, risks connected to their presence in water used for irrigation must be taken into account [5]. Thus, this work focuses on their monitoring, but also on possibilities of their removal from the wastewater.

References

1. Rizzo L., Gernjak W., Krzeminski P., Malato S., McArdell C.S., Perez J.A.S., Schaar H. & Fatta-Kassinos D. (2020). *Best available technologies and treatment trains to address current*

Two different kinds of water were monitored – a secondary effluent from municipal WWTP and river water, which is commonly used for irrigation here in the Czech Republic. Samples of the effluent were taken as 24-hours samples, while river samples were taken as grab samples, using glass vessels. Sampling campaign was carried out from autumn 2020 to spring 2021. Micropollutants were analyzed by LC/MS/MS. In total, 31 different micropollutants, mainly from the group of pharmaceuticals, were analyzed.

Results showed that effluent from municipal WWTP has generally higher concentrations of micropollutants than the river. The highest concentration of pharmaceuticals in effluent samples was measured in 2700 ng/l for tramadol, while in river it was 130 ng/l for gabapentin. From other micropollutants, the highest concentration measured was that of sucralose – 30000 ng/l in the effluent, while in the river, it was only 1000 ng/l. These results suggest that despite certain benefits of wastewater reuse, we should take into account also potential risks for human health or ecosystems, including the spread of these relatively new contaminants onto plants, soil, and eventually groundwater.

Acknowledgments

This work was supported from the funding of the project Horizon 2020: Achieving wider uptake of water-smart solutions (H2020-SC5-2019-2), ID: 869283.

challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. Science of the Total Environment, 710, 136312.

2. Regulation (EU) 2020/741 of the European Parliament and of the Council of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse. *Off. J. Eur. Union. L 177*, 32–55.
3. ČSN 75 7143. *Jakost vod – Jakost vody pro zavlahu, příloha 1, tabulka 1*. 1992.
4. Azaïs A., Mendret J., Gassara S., Petit E., Deratani A. & Brosillon S. (2014). Nanofiltration for wastewater reuse: counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. *Separation and Purification Technology*, 133, 313–327.
5. Lees K., Fitzsimons M., Snape J., Tappin A., & Comber S. (2016). Pharmaceuticals in soils of lower income countries: Physico-chemical fate and risks from wastewater irrigation. *Environment international*, 94, 712–723.

FUNDAMENTAL RESEARCH OF THE PROCESSES OF BONE TISSUE FORMATION IN THE PRESENCE OF OPTICALLY ACTIVE ORGANIC MOLECULES

T.A. Serykh, V.T. Badretdinova¹, A.P. Chernova²

Scientific supervisor – Ph.D. in Chemistry, associate research professor S.A. Ulasevich

¹ITMO University

Russia, St Petersburg, Lomonosova St., 9, itmo.ru

²Tomsk Polytechnic University

Russia, Tomsk, Lenin, 30, tpu.ru

Amino acids play an important role in the formation of natural objects. They create chiral objects with the anisotropy of properties. The amino acids also stabilize the structures of phosphates involved in the biomineralization process. Moreover, the co-precipitation of calcium phosphates and amino acids contributes to the local delivery of materials that enhance cell growth [1–3].

The aim of our research is to study of the biocompatibility of different cell lines and Liesegang rings in the presence of optically active organic molecules. The object of the study was C2C12 cells cultured with DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's

Medium) containing glutamine and glucose at a concentration of 1 g/ml with the addition of 10% of fetal bovine serum and a mixture of antibiotics penicillin and streptomycin.

The C2C12 cells were seeded on the obtained samples. There were samples with L-glutamic and L-ascorbic acids, also, for comparison, the cells were seeded on samples without additives. Proliferation of C2C12 on the surface of calcium phosphates in different samples is shown in Figure 1.

The cells were calculated by ANOVA, $p < 0.1$. The data obtained are shown in Figure 2.

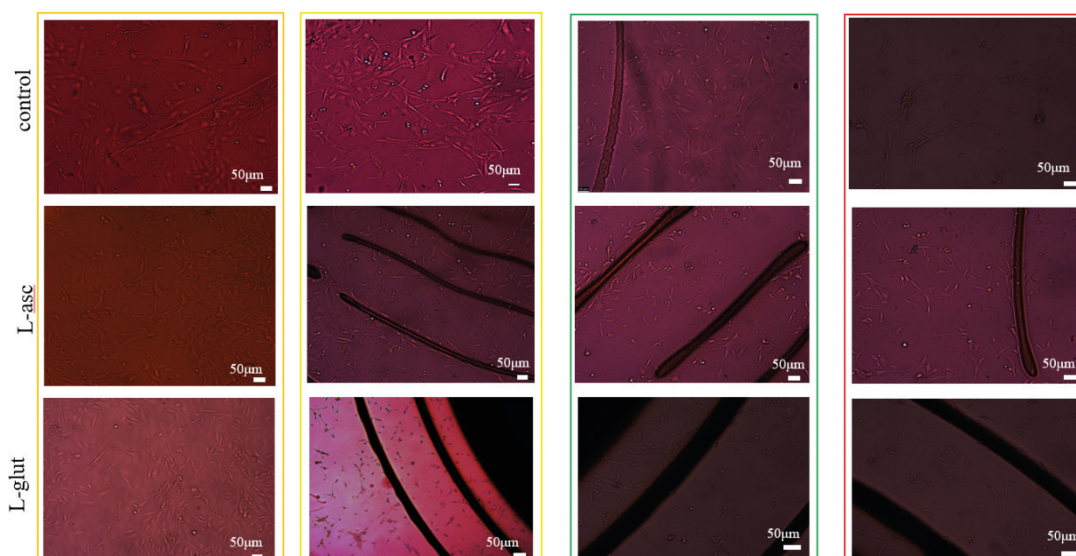


Fig. 1. Proliferation of C2C12 on the surface of calcium phosphates patterns during 5 days of cultivation

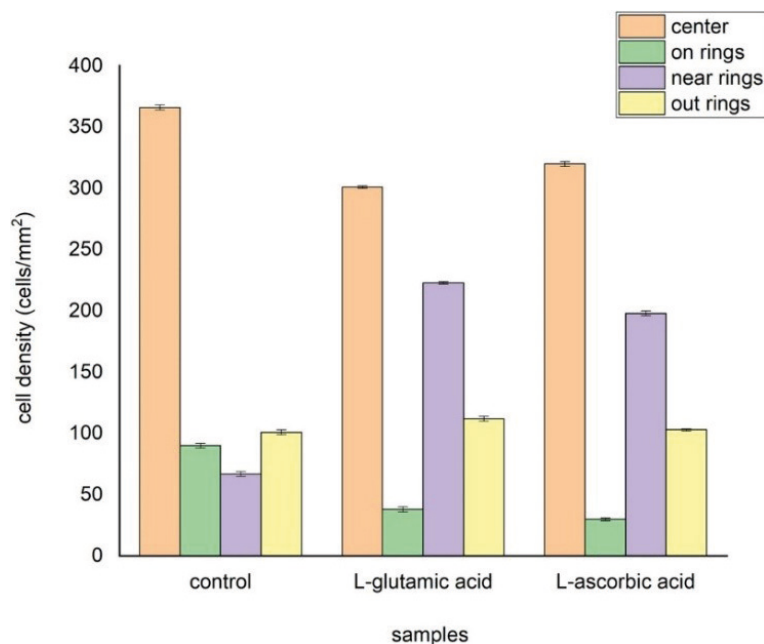


Fig. 2. Cell density in different regions of the obtained samples after 5 days of cultivation

It was found that the rings formed with α -amino acids are destroyed after 3 days when cultured with C2C12 cells, while the control (rings formed from calcium phosphates without additives) remains stable. Moreover, L-ascorbic and L-glutamic acids

cause a change in their shape towards more elongated cells and their more intensive growth, which is likely to contribute to directed cell differentiation.

Authors acknowledge RSF grant №19-79-10244.

References

- Hood M.A., Landfester K., & Muñoz-Espí R. (2014). The Role of Residue Acidity on the Stabilization of Vaterite by Amino Acids and Oligopeptides. *Crystal Growth & Design*, 14(3), 1077–1085. doi:10.1021/cg401580y.
- Ustriyana P., Harmon E., Chen K., Michel F.M., & Sahai N. (2020). Oligo(L-Glutamic Acids) in Calcium Phosphate Precipitation: Chain Length Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*. doi:10.1021/acs.jpcc.0c01689.
- Habraken W., Habibovic P., Epple M., & Bohner M. (2016). Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? *Materials Today*, 19(2), 69–87. doi:10.1016/j.mattod.2015.10.008.

STRUCTURAL FEATURES AND LUMINESCENT PROPERTIES OF LANTHANIDE COMPLEXES WITH ENAMINEDIONE DERIVATIVES

K.S. Smirnova

Scientific supervisor – PhD, senior researcher E.V. Lider

Linguistic advisor – PhD, senior researcher E.V. Lider

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

630090, Russia, Novosibirsk, 3, Academic Lavrentiev Avenue, smirnova_ksenya96@mail.ru

Lanthanide coordination compounds are interesting because of their pronounced luminescent properties. Upon the impact of the direct excitation, the intense emission of lanthanide-based materials is rarely observed due to forbiddance of $f-f$ transi-

tions. Therefore, in the synthesis of complexes, organic molecules are used as ligands, which are capable to absorb the light well and transfer energy to a metal ion with subsequent emission. The mecha-

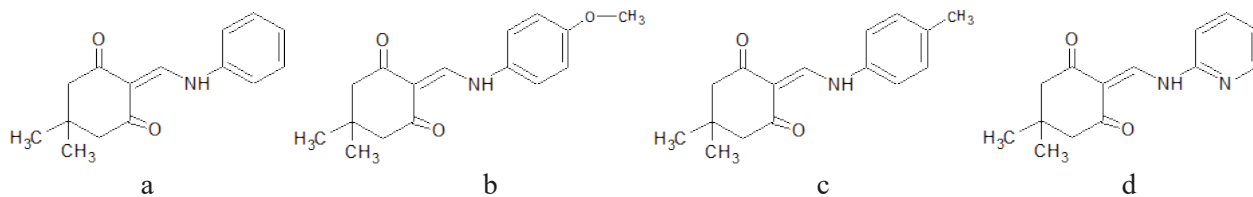


Fig. 1. The structural formulas of β -enaminedione derivatives: L^1 (a), L^2 (b), L^3 (c), and L^4 (d)

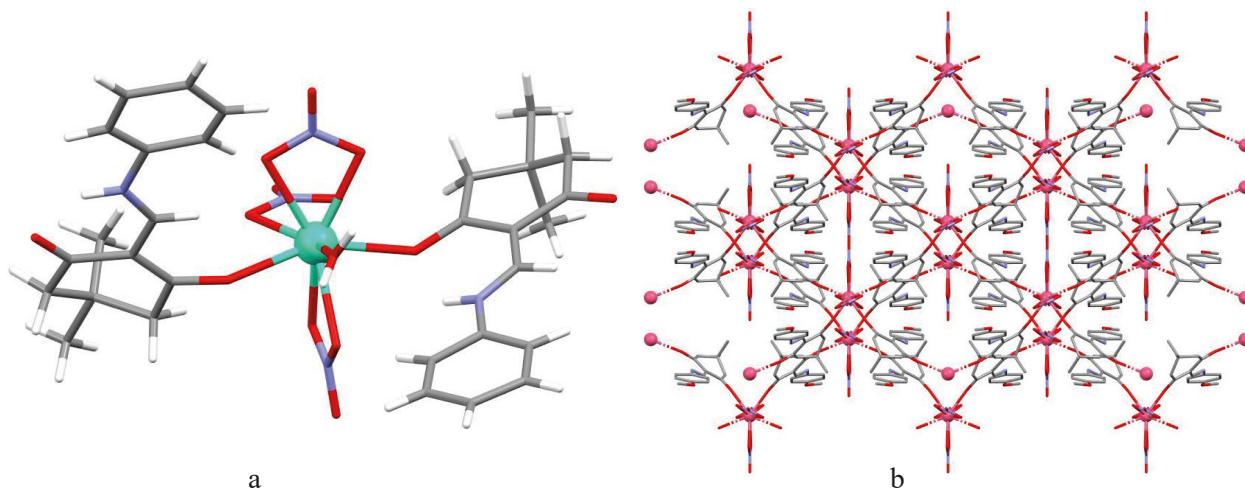


Fig. 2. The structures of $[Dy(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (a) and $[Eu(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (b)

nism described above with indirect excitation of the lanthanide ion is called the antenna effect.

In this work, the β -enaminedione derivatives were used as the antenna, namely 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (L^1), 2-[(4-methoxyphenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (L^2), 2-[(4-methylphenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (L^3) and 2-[(2-aminopyridine)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (L^4) (Fig. 1).

A number of lanthanide coordination compounds were synthesized with the ligands using nitrate or chloride salts of rare-earth elements. The obtained complexes were studied by means of various physicochemical methods: IR-spectroscopy, elemental and X-ray powder diffraction analysis. As a result the composition of compounds was established, namely $[LnL_2X_3(Sol)_n]$, where X – nitrate or chloride anion and Sol – solvent molecules. The single-crystal X-ray diffraction analysis confirmed the obtained formulas (Fig. 2). The structures were observed to be both mononuclear and polymeric compounds – chains or layers. In turn, the enaminedione derivatives demonstrate two different modes of coordination – monodentate and bidentate-bridging.

For all the obtained compounds a comprehensive investigation of the luminescent properties was carried out, lifetimes of the excited states and the quantum yields of luminescence were determined. A complete or partial energy transfer to the emissive level of lanthanide is observed (Fig. 3), as well as no energy transfer occurs for some complexes because of the lanthanide emissive level is above the triplet level of the ligand.

The research (Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS) was supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation.

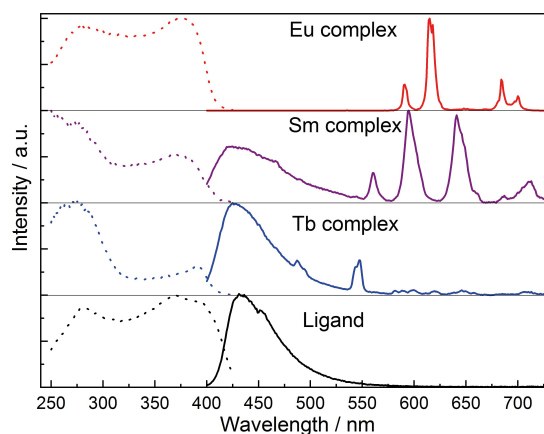


Fig. 3. Emission and excitation (dot lines) spectra for the ligand L^1 and Eu (III), Sm (III) and Tb (III) complexes

FEASIBILITY EVALUATION OF ADDING VEGETABLE OIL TO STRAIGHT-RUN DIESEL FRACTION DURING ZEOFORMING

D.V. Sosnina, A.A. Altynov, N.E. Belozertseva
 Scientific adviser – PhD, associate professor M.V. Kirgina
 Linguistic adviser – PhD-student N.E. Belozertseva

National Research Tomsk Polytechnic University
 634050, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, dariasosna@mail.ru

Currently, there is a need to search for alternative fuel sources, which is due to the tightening of environmental requirements for commercial oil products, in particular for low-freezing diesel fuels (DF) [1, 2].

The processing of straight-run DF with the involvement of vegetable oil, as an environmentally friendly component, on a zeolite catalyst can be an effective solution for obtaining more environmentally friendly, low-freezing DF.

The purpose of this work is to study the feasibility of adding vegetable oil as a blend component for DF during processing on a zeolite catalyst.

The process of DF and 10 % vol. sunflower oil co-processing was carried out on a laboratory catalytic unit “CATACON” with the following technological parameters: process temperature 375 °C, pressure 0.35 MPa, feedstock consumption 0.5 ml/min.

To study the feasibility of adding sunflower oil to DF, low-temperature characteristics (cloud point, cold filter plugging point (CFPP), pour point) were determined, as well as the group composition of the processed products of pure DF, as well as DF and 10 % vol. sunflower oil blend.

It should be noted that previously, to stabilize the resulting processed products, a light fraction was removed from them (boiling point up to 150 °C). All characteristics have been assessed for stable products.

The results of determining the low-temperature characteristics showed that both processed products do not become cloudy and do not freeze at temperatures below –70 °C. The CFPP of the DF processing product practically does not change when sunflower oil is added as a blend component to the processed

feedstock. The CFPP for the processed product of pure DF was –47 °C, and for the blend product processing –46 °C. According to the results of CFPP determination, both products conform the requirements for the DF grade Arctic [3].

At Figure 1 presents the results of the group composition determining of the products obtained during processing on a zeolite catalyst.

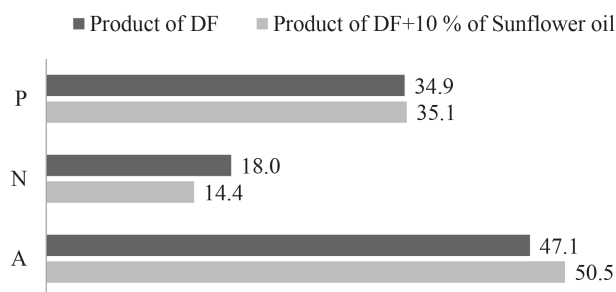


Fig. 1. Group composition of products (%wt.)

A – aromatic hydrocarbons, N – naphthenic hydrocarbons, P – paraffinic hydrocarbons

It can be seen from the obtained results that with the co-processing of DF and sunflower oil in the resulting product, the aromatic hydrocarbons content increases, the content of naphthenic hydrocarbons decreases, and the paraffinic hydrocarbons content practically does not change.

Thus, it can be concluded that the co-processing of straight-run DF and vegetable oil on a zeolite catalyst is expedient, since the resulting product conform the requirements for CFPP for the DF grade Arctic, and the oil involvement will increase the fuel production with improved environmental characteristics.

References

1. Buryukin F.A., Kositsyna S.S., Savich S.A., Smirnova E.V., Khandarkhaev S.V. // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry and chemical technology*, 2004. – Vol. 325. – Issue 3. – P. 14–22.
2. Kitova M.V. *Catalytic dewaxing of petroleum feedstock on new catalysts to produce environmentally friendly diesel fuels.* – Moscow, 2001. – 150 p.
3. USS 305-2013 “Diesel fuel. Specifications”. – M.: Standartinform, 2014. – 10 p.

INVESTIGATION OF PLASMACHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSIZED OXIDE COMPOUNDS FOR PLUTONIUM-THORIUM DISPERSION NUCLEAR FUEL

A.E. Tikhonov, I.Yu. Novoselov
Scientific adviser – assistant lecturer I.Yu. Novoselov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aet13@tpu.ru

The use of plutonium-239 and thorium-232 isotopes does not require expensive isotopic enrichment and makes it possible to create ultra-small (up to 10 MW) and small (up to 100 MW) power plants for use in remote and hard-to-reach regions, in mines and open pits. Therefore, it is promising to create a dispersion nuclear fuel in the form of fuel oxide compounds (OC), including oxides of fissile metals (plutonium, thorium) distributed in a matrix with high thermal conductivity and low neutron absorption [1].

For energy-efficient production of OC, plasmachemical synthesis from water-organic nitrate solutions (WONS) with a lower calorific value of at least 8.4 MJ/kg can be used [2].

Experimental studies of synthesis of fuel OC in air-plasma flow were carried out through the plasma installation based on a high-frequency generator with the use of model WONS including an organic component (acetone) and mixed water nitrate solutions of magnesium, and also samarium and cerium, which have similar properties to fissile metals (plutonium and thorium), and simulate the plasmachemical synthesis of OC $\text{PuO}_2\text{-ThO}_2\text{-MgO}$.

The prepared WONS were fed at a constant flow rate (300 l/h) into the disperser and then dispersed into the reactor, where the synthesis of model OC was carried out in air-plasma flow at a temperature about 1000 °C. Temperature control was carried out with a high-precision digital infrared pyrometer. After the reactor obtained OC entered the unit of wet cleaning (UWC), where they were rapidly cooled (quenched) with water to form water suspensions, which were settled. Resulting precipitates were separated, filtered and calcined for 20 minutes at a temperature of 150 °C. As a result of the study, the regularities of the influence of WONS compo-

sition, the modes of their dispersion, as well as the quenching rate on the physical-chemical properties of OC (size and morphology of particles, grain size and phase composition, specific surface area) were established.

An increase in the mass fraction of the matrix (MgO) from 10% to 30% in the OC $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (at $\alpha = \text{Sm}_2\text{O}_3 / (\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.1$, water consumption for quenching the OC 2.8 kg/s, frequency of the dispersant 50 Hz) leads to reduce the size of the OC agglomerated particles from 9.4 μm to 7.4 μm (laser diffraction method). In this case, the specific surface area of OC increases from 7.9 m^2/g to 11.2 m^2/g , and the size of grains in the composition of OC decreases from 110 nm to 86 nm (BET analysis).

An increase in the mass fraction of the matrix (MgO) from 10% to 30% in the OC $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (at $\alpha = 0.2$ and the same parameters of process), leads to reduce the size of the OC agglomerated particles from 12.3 μm to 6.6 μm .

An increase in the mass fraction of the matrix (MgO) from 10% to 30% in the OC $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (at $\alpha = 0.3$ and the same parameters of process), leads to reduce the size of the OC agglomerated particles from 10.3 μm to 7.5 μm . In this case, the specific surface area of OC increases from 9.5 m^2/g to 11.9 m^2/g , and the size of grains in the composition of OC decreases from 90 nm to 80 nm.

Thus, the compositions of the model WONS and the modes of their plasma processing have been determined, which ensure the synthesis of nanosized complex OC in air-plasma flow.

The research results can be used to create a technology for the plasmachemical synthesis of nanosized fuel OC for plutonium-thorium dispersion nuclear fuel.

References

1. Alexeyev S.V., Zaytsev V.A., Tolstoukhov S.S. *Dispersion nuclear fuel. – Moscow: Tekhnosfera, 2015. – 248 p.*
2. Karengin A.G., Karengin A.A., Kovalev A.V., Novoselov I.Yu. *Calculation and optimization of plasma disposal of combustible waste after spent nuclear fuel processing // Russian Physics Journal, 2014. – Vol. 57. – P. 31–34 [in Russ.].*

ANALYSIS OF POWDER SYNTHESIZED IN Mo–C–N SYSTEM BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Yu.Z. Vassilyeva, P.N. Kononenko
Supervisor – Ph.D., Researcher A.Ya. Pak
Linguist – Ph.D., Researcher A.Ya. Pak

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, yzv1@tpu.ru

Hydrogen is a sustainable, renewable, and environmentally friendly energy source. As known, one of the possible effective methods for its producing is electrochemical water splitting [1–2]. However, this method requires highly active electrocatalysts. Currently, platinum is the most promising catalyst, but it has high cost and is limited in resources. The materials of the molybdenum-carbon-nitrogen system can become substitutes for such a metal, because they have physical and chemical properties: electrical conductivity, chemical stability and high catalytic activity [3–4].

One of the methods for obtaining materials of the molybdenum-carbon-nitrogen system is the method of synthesis in a DC arc plasma under atmospheric conditions [5]. This method is based on the generation of an arc discharge between graphite electrodes, as a result of the combustion of which a protective environment of CO and CO₂ is formed, which shields the synthesis zone from oxidation by oxygen.

The aim of the paper is to analyze the particles morphology of the synthesized powder material obtained by a vacuum-free electric arc method in molybdenum-carbon-nitrogen system, as well as to study its elemental composition.

Experimental studies were carried out on an electric arc reactor with a horizontal system of electrodes made in the form of graphite rods. The initial reagents were a mixture of molybdenum, graphite and melamine powders in the ratio Mo:C:C₃N₆H₆=2:1:1. The initial mixture was evenly distributed on the bottom of a graphite crucible, in the cavity of which an arc discharge was initiated. The distance from the discharge initiation zone to the location of the initial reagents was 9 mm. The synthesis took place at an amperage of 200 A for ~10 seconds.

The study of particle morphology and elemental composition was performed using a Tescan VEGA 3 SBU scanning electron microscope (Czech Republic). The study was carried out without any preliminary preparation of the initial material: the powder was applied to a special tape.

Figure 1 shows SEM images of the obtained particles in the Backscattered-Electron (BSE) and Secondary Electrons (SE) modes. As can be seen, the sample contains accumulations of newly formed particles ranging in size from 10 to 70 μm, with single nanosized crystallites. According to the analysis of the elemental composition, the main elements are C (~36.79%), Mo (~53.05%) and O (~6.37%).

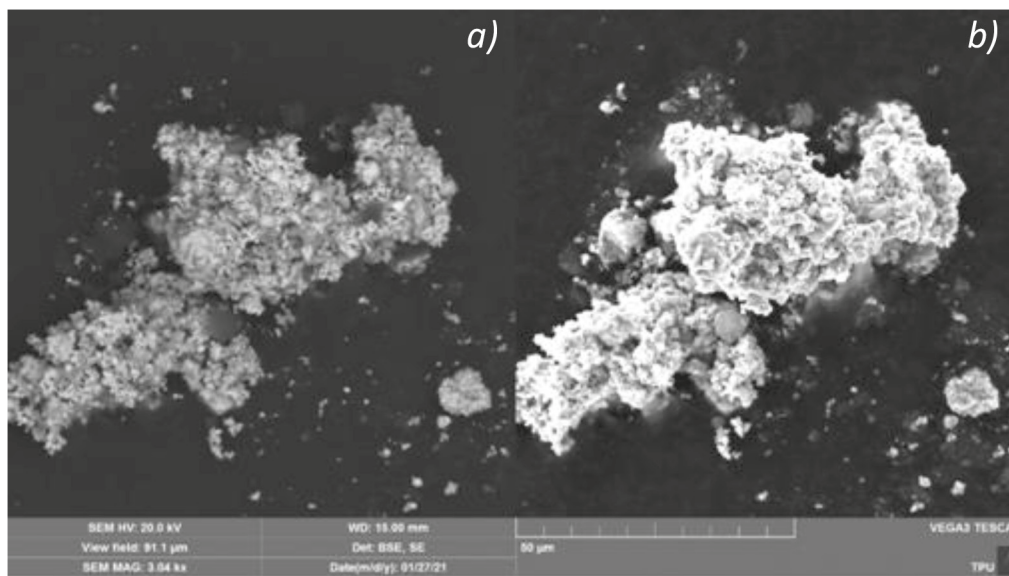


Fig. 1. SEM images of the sample using (a) SE mode and (b) BSE mode

Also, impurities of S, Ti, W, Pb, Bi, Pd are found, the total mass of which does not exceed ~3.5% on average, which indicates a fairly high purity of the resulting product.

References

1. Huang Yi., Ge J., Hu J. et al. // *Advanced Energy Materials*, 2018. – V. 8(6). – P. 1701601.
2. Chi J.-Q., Gao W.-K., Lin J.-H. et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018. – V. 513. – P. 151–160.
3. Ang H., Tan H.T., Zhang Yu. et al. // *Small.*, 2015. – V. 11(47). – P. 6278–6284.
4. Wang Sh., Wang J., Zhu M. et al. // *Journal of the American Chemical Society*, 2015. – V. 137(50). – P. 15753–15759.
5. Васильева Ю.З., Кононенко П.Н., Пак А.Я. // *Наука. Технологии. Инновации // Сборник научных трудов в 9 ч. / под ред. Гадюкиной А.В. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2020. – Часть 5. – С. 3–6.*

HYDROCRACKING FEEDSTOCK COMPOSITION AND PROPERTIES INVESTIGATION FOR HYDROCARBON GROUP ANALYSIS

E.K. Vymyatnin, A.A. Oreshina
Academic Advisor – D.Eng.Sc., Professor E.D. Ivanchina

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30, Lenin Avenue, EKVT70@gmail.com, sasha.oreshina.94@mail.ru*

The basic principle of hydrocracking is the transformation of large high boiling hydrocarbon molecules in the presence of hydrogen into smaller molecules with a lower boiling point. This transformation occurs due to the breaking of carbon-carbon bonds or the removal of heteroatoms connecting the two unbonded parts of the hydrocarbon. The feedstock of hydrocracking is usually vacuum gas oil, and primary products of the process are more valuable and light motor fuels and their components.

The quality of the products varies greatly depending on the process conditions and the feedstock composition. The product yield decreases over time due to catalyst deactivation. For these reasons, constant feedstock and products quality monitoring as well as catalyst activity monitoring are very important. Laboratory analysis of feedstock, products and catalyst samples is time-consuming and cannot provide real-time control. In this case, it is most expedient to apply a predictive model of the hydrocracking process, developed by the mathematical modeling based on the feedstock and products composition data. The predictive model is based on actual operational data of the hydrocracking unit and, therefore, describes the actual process conditions, which allows high level quality control of the products. The aim of this work is to obtain data on the refractive

indices (RI) of feedstock and products of hydrocracking process to enhance the predictive model.

Thus, the paper shows the results of the analysis of powder materials of the molybdenum, carbon, nitrogen system by scanning electron microscopy. The reported study was funded by RFBR according to the research project №20-38-90088.

indices (RI) of feedstock and products of hydrocracking process to enhance the predictive model.

RI of hydrocarbons makes it possible to estimate their structure, as well as their mixtures composition, since for a chemical compound at a certain temperature it is constant, and for mixtures it is additive [1]. The RI of hydrocarbons or petroleum products depends on the compounds chemical structure and increasing in the following order: alkanes < alkenes < alkylcyclopentanes < alkylcyclohexanes < alkylbenzenes < alkylnaphthalenes [1]. The relationship between density and RI is linear. RI of the hydrocarbon increases with density increasing. Different hydrocarbon groups have different dependency factor of RI on molecular weight. The molecular weight has the greatest influence on the RI of paraffinic hydrocarbons, and increases with chain lengthening. Alkyl aromatic hydrocarbons are an exception. The RI of this hydrocarbons group decreases with lengthening of the side chains and an increase in their amount [1]. It is possible to calculate the structure-group composition of oil fractions, knowing the RI in combination with density value and molecular weight. Therefore, the values of these features play a key role in development of mathematical model of vacuum gas oil hydrocracking process.

Figure 1 shows dependence graphs of the refractive index on the aromatics and paraffins content in the feedstock and hydrocracking products. With an increase in the aromatics content, the refractive index value increases; for paraffins, an inverse relationship is observed. These graphs confirm the above statement about the different effect of different hydrocarbons groups on the refractive index. Numbers in Figure 1 and in Table 1 are sam-

ple numbers: 1 – R-2004; 2 – R-2002; 3 – Summer diesel fuel; 4 – R-2003; 5 – 2nd stage feed; 6 – the 2nd line feed; 7 – 1st line feed.

The table also presents the RI evaluation results for 7 samples of hydrocracking feedstock and products. The data obtained is used to determine the structural group composition of feedstock and products compounds and to enhance mathematical models of the process.

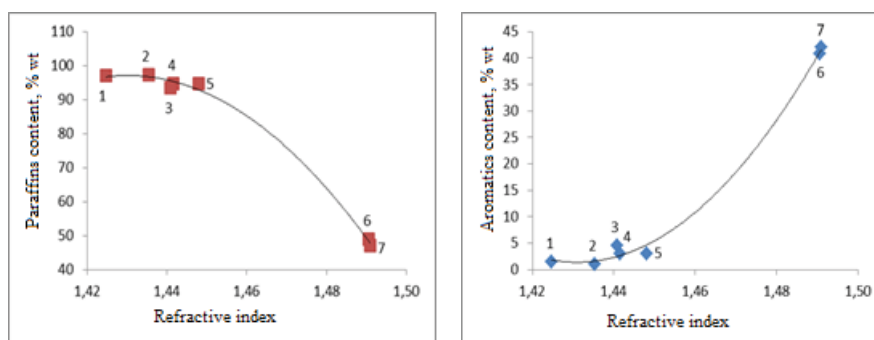


Fig. 1. Dependence graphs of the refractive index on the hydrocracking feedstock and products paraffins and aromatics content

Table 1. RI evaluation results for hydrocracking feedstock and products

Temperature	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
50 °C	1.4246	1.4354	1.4408	1.4416	1.448	1.4906	1.491
20 °C	1.4366	1.4474	1.4528	1.4536	1.46	1.5026	1.503

References

1. Fan Ch., Long J. *Effect of Feed Properties on Product Distribution from the Modeling of an Industrial Hydrocracking Process / Petroleum Chemistry, 2020. – №2. – P. 192–198.*

INVESTIGATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF NATURAL MATERIALS

A.E. Zhimareva, A.P. Chernova, V.A. Kutugin

Scientific and linguistic advisors – PhD in Chemistry, associate professor A.P. Chernova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aez12@tpu.ru

In connection with the desire to reduce the cost of sorption processes, it seems very promising to use natural mineral. Natural sorbents are in high demand today, because they have a low cost and significant sorption capacity [1], [2], therefore, their use in the process of purification makes it possible to exclude the stage of adsorbent regeneration [2]. A review of publications and scientific papers showed that the study and use of materials with high sorption

properties is an urgent task. To date, the sorption mechanism has not been studied in detail enough and requires further study and research [1]. With the progressive development of the chemical industry, the requirements for the properties and quality of sorbents are increasing. As a result, the search for new effective sorbents with high adsorption properties that directly depend on the content of elements and specific surface area is urgent [3].

The aim of the work was to investigate the acid-base properties of natural materials. Natural materials such as Tripoli from the Zikeevsk field, Tonsil OPTIMUM 210 FF, Taiko Classic 1G and Bentonite from the Zyryansk field were used in this work. Mineral materials were investigated using IR spectroscopy method.

The determination of the functional groups was carried out by taking the IR spectra of the samples under study in a certain frequency range. The spectra were recorded on an IR spectrometer «Agilent 660» (Russia). A weighed portion of the sorbent (0.007 g) was ground to a finely dispersed state in an agate mortar. Then the sample was mixed with KBr (0.170 g), followed by pressing this mixture in a mold to obtain a translucent tablet. When registering the spectra, the background KBr spectrum was first recorded, then the IR spectrum of the analyzed sample was recorded.

References

1. B.O.I. Kostin A.V., Mostalygina L.V., "The study of the sorption mechanism of ions copper and lead by bentonite clay," *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2012. – P. 949–957.
2. I.N.N. Kalyukova E.N., "Adsorption properties of some natural sorbents in relation to iron (III) cations," *Vestn. Bashkirskogo Univ.*, 2011. – P. 25–28.
3. Y.G. Pakhnutova, E.A., Slizhov, "Acid-base properties of the surface of gas chromatographic sorbents with grafted layers of metal chelates," *J. Phys. Chem. – Vol. 88. – №7–8. – 2014. – P. 1228–1232.*

The IR spectra of Tonsil OPTIMUM 210 FF and bentonite show that the structures have a similar profile. They contain pronounced absorption bands at 3600–3200 cm^{-1} , which are characteristic of stretching vibrations of hydroxyl groups (–OH), and the band at 3400 cm^{-1} is due to stretching vibrations of bridging groups of silicon hydroxide (SiOH) and interlayer water. In addition, the group with a wavenumber of 1620 cm^{-1} correlates with flexural vibrations and in the range 1400–400 cm^{-1} we observe characteristic bands for the functional groups Si–O and Si–O–R (R is an ion such as Al^{3+} or Fe^{3+} , which have different widths and heights due to the structure of the mineral).

Based on the data obtained, it can be concluded that Tonsil OPTIMUM 210 FF sorbent contains the main centers (–OH and –MeO–) on the surface with a predominance of –OH. On the surface of amorphous silica, there are several main centers of various types with predominance of –H.

Секция 8

Химическая технология полимерных материалов

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН- 2,3-ДИКАРБОКСИИМИДА

А.С. Акимов, В.И. Рожкова

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, akimov149@yandex.ru*

В настоящее время трудно представить мир без полимерных материалов. Существует огромное количество различных полимеров. К примеру, норборнен и его производные, которые были открыты в конце двадцатого столетия сейчас приобретают все большее значение в различных отраслях деятельности человека благодаря наличию уникальных свойств. Производство норборненов характеризуется относительно низкими затратами, надежной крупнотоннажной сырьевой базой, а получаемые в результате норборнены обладают неплохими показателями механической прочности и хорошими электроизоляционными свойствами [1].

Благодаря вышеописанным свойствам эти соединения могут применяться в сельском хозяйстве, в микроэлектронике, в производстве компонентов ракетносителей, в биомедицине, а также для получения полимеров с уникальными свойствами [2].

Целью данной работы является синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-пентафторэтилата, проведение ROMP-полимеризации с полученным мономером, и исследование его свойств.

Существует несколько путей получения рассматриваемого мономера. Так, если в качестве сырья использовать аминокусусную кислоту и пентафторэтанол процесс можно разделить на две стадии.

На рисунке 1 представлена первая стадия - получение гидрохлорида пентафторпропилового эфира аминокусусной кислоты.

На рисунке 2 представлена вторая стадия – синтез мономера – 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимида-N-пентафторэтилата которую можно

проводить в соответствии с методикой, описанной в работе [3].

Можно видоизменить данный способ, добавив после первой стадии процесса малеиновый ангидрид вместо эндикового. Тогда появляется еще одна стадия – взаимодействие полученного фторированного эфира малеиновой кислоты с дициклопентадиеном (ДЦПД).

Первый вариант более оптимален ввиду того, что отпадает необходимость добавления дополнительного реагента, упрощается его очистка от непрореагировавших остатков, а также снижается время проведения процесса и из-за того, что не нужно добавлять реагент вариант выходит более дешевым.

Также помимо вышеописанных способов получения мономера существуют еще несколько вариантов. Например, если использовать в качестве исходных веществ малеиновый ангидрид и аминокусусную кислоту, то процесс будет состоять из трех стадий, что будет отрицательно сказываться на выходе целевого продукта относительно первого способа. Этот метод можно осуществлять с изменением порядка добавления реагентов, разница будет заключаться в том, что можно сначала во второй стадии использовать либо ДЦПД а в третьем пентафторэтанол, либо наоборот – во второй стадии пентафторэтанол, а в третьем – ДЦПД. Стоит отметить также способ, в котором первая стадия состоит из реакции эндикового ангидрида с аминокусусной кислотой, с последующим добавлением к полученному соединению пентафторэтанола.

В основном различия между способами заключаются в количестве стадий получения продукта, в исходном сырье, в условиях осуществ-

вления процесса, в стадиях выделения продукта и т.д.

Следовательно, необходимо рассмотреть основные пути получения мономера и выбрать

наиболее предпочтительный, обеспечивающий максимальный выход, с минимальными затратами.

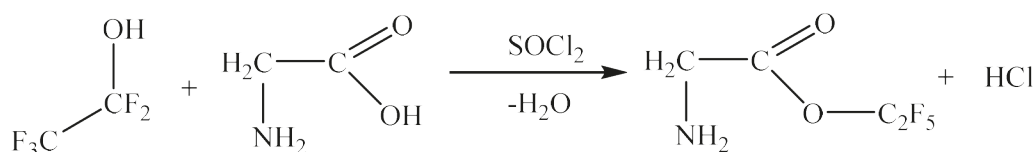


Рис. 1. Схема синтеза гидрохлорида пентафторэтилового эфира аминокислоты

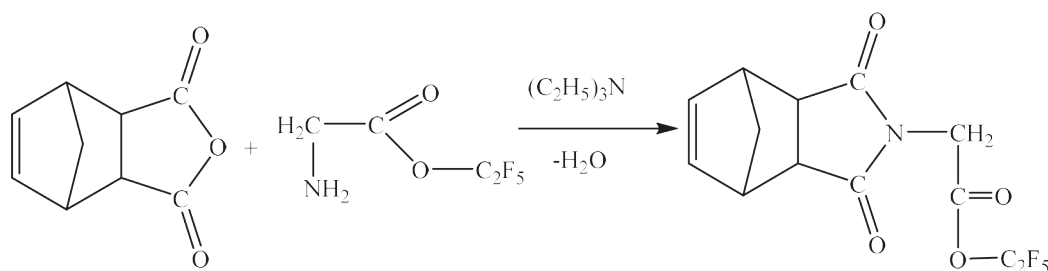


Рис. 2. Реакция получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентафторэтилата

Список литературы

1. Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // *Polymer Chemistry*, 2014. – №52. – P.2477–2501.
2. Vitaly R. Flid, a Maria L. // *Russian Chemical Reviews*, 2018. – 87 (12):1169.
3. M. Lanier, D. Schade, E. Willems, M. Tsuda, S. Spiering, J. Kalisiak // *J. Med. Chem.*, 2011. – Vol. 55. – №2. – P. 697–708.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА/ПВП/ГРАФЕНА

А.С. Буинов, Э.Р. Гафарова

Научный руководитель – д.х.н., зам. директора по научной работе В.Ф. Бурдуковский

Байкальский институт природопользования СО РАН

670047, Россия, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, buinov.aleksandr.96@mail.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к производству композитов с использованием биополимеров для медицинских приложений. Среди биополимеров, благодаря своей доступности, содержанию amino- и гидроксо- групп, позволяющих проводить модификацию полимера, а также антимикробным свойствам, особое место занимает хитозан (ХЗ) [1]. Однако низкие механические характеристики материалов на основе ХЗ и некоторые другие являются серьезной проблемой для его широкого использования. Для их решения одним из широко применяемых способов является добавление к

полимерной матрице наполнителя(ей), способных придать новые функциональные свойства. Графен, обладающий собственными отличными механическими свойствами, электропроводностью и многими другими, является отличным кандидатом на роль высокоэффективного наполнителя, в том числе и для биомедицинских нужд. Таким образом, в представленной работе были получены биосовместимые композитные пленки на основе хитозана и графена и изучены их эксплуатационные свойства.

Для формирования пленок первоначально получали водные дисперсии на основе

мультислоистого графена (МСГ) (10–15 слоев) и поливинилпирролидона (ПВП) в качестве стабилизатора. Было установлено, что максимальная концентрация графена в дисперсии может достигать 1,2 мг/мл при двухчасовой ультразвуковой обработке (100 Вт, 35 кГц). Далее для получения пленок к графеновым дисперсиям добавляли ХЗ и молочную кислоту в качестве солюбилизатора. Образовавшиеся композитные растворы сушили на ровной горизонтальной поверхности до постоянной массы. В результате были получены эластичные черные пленки с содержанием графена 1–4% (масс.). Методами АСМ и ПЭМ было установлено, что в процессе ультразвуковой обработки МСГ был расщеплен до графена с количеством слоев от одного до четырех, а латеральный размер составляет 50–400 нм. Данные полученные СЭМ показали, что пленки получились однородными, и на их поверхности не наблюдалось наличия агломерированных графеновых частиц. Результаты РФА свидетельствуют о том, что графен не был подвержен агломерации в процессе формирования композитов.

Из полученных результатов (таблица 1) видно, что добавление графена позволило придать электропроводность полученным хитозановым пленкам, которая достигает значений $1,9 \cdot 10^{-2}$ См/см для образца с максимальным содержанием графена, а также привело к более чем двукратному увеличению прочностных характеристик [2].

Список литературы

1. Lavanya K., Chandran S.V., Balagangadharan K., Selvamurugan N. // *Materials Science and Engineering*, 2020. – V. 111. – 110862.
2. Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Бальжинов С.А. и др. // *Высокомолекулярные соединения*, 2017. – Т. 59. – №2. – С. 174–178.

Токсичность полученных композитов оценивали при помощи МТТ-теста, который продемонстрировал, что выживаемость мышечных фибробластов для каждой пленки составила более 80%. Результаты конфокальной микроскопии показали, что человеческие мезенхимальные стволовые клетки хорошо приживаются на поверхности пленок, причем с увеличением содержания графена плотность заселения клеток увеличивается.

Таким образом, получены биосовместимые электропроводящие хитозановые графенсодержащие пленки перспективные для нужд тканевой инженерии и регенеративной медицины.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90189»

Таблица 1. Проводимость композитных пленок ХЗ/ПВП/графен

Содержание графена %	Проводимость, См/см	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %
0	$8,3 \times 10^{-10}$	$4,3 \pm 0,2$	$240,1 \pm 8,4$
1	9×10^{-7}	$6,3 \pm 0,4$	$135,8 \pm 5,6$
2	2×10^{-3}	$7,8 \pm 0,3$	$128,5 \pm 7,6$
3	$3,1 \times 10^{-3}$	$8,7 \pm 0,5$	$119,4 \pm 6,8$
4	$1,9 \times 10^{-2}$	$9,3 \pm 0,5$	$112,9 \pm 7,0$

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЭКСТРУДИРУЕМЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ 3D-ТЕХНОЛОГИЙ

Д.Г. Буслович^{1,2}, Ю.В. Донцов^{1,2}

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/4, svp@isprms.tsc.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр-т Ленина 30, dgb2@tpu.ru

Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы (СВМПЭ) обладает многочисленными превосходными характеристиками, в том числе высокой абразивной износостойкостью, химической стойкостью и ударной вязкостью, а также является биосовместимым. При столь высокой молекулярной массе (между 3,5 и 7,5 млн. г/моль) СВМПЭ имеет чрезвычайно высокую вязкость расплава (значение ПТР близко к нулю), что делает его непригодным для обработки стандартными для полимеров методами (литье под давлением, шнековая экструзия и др.). Известно, что СВМПЭ может быть пластифицирован добавлением полипропилена (ПП), полиэтиленгликоля (ПЭГ), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и др. Однако, данные экструдруемые полимер-полимерные композиты нуждаются в дополнительном армировании, т.к. при введении пластифицирующих добавок происходит изменение физико-механических и трибологических характеристик полимерных композиций.

В настоящей работе поставлена задача повышения свойств СВМПЭ-композитов за счет введения армирующих волокон, но в одном технологическом цикле (операции) с учетом специфики переработки СВМПЭ (с использованием традиционных (шнековая экструзия) либо новых технологий (FDM) при сохранении свойств, не уступающих СВМПЭ, но с приданием технологичности на приемлемом уровне).

В данной работе были использованы порошок СВМПЭ GUR2122 с размером частиц 5–15 мкм. В качестве наполнителей применяли ПЭВП-прив-ВТМС привитый полиэтилен высокой плотности с размером частиц ~525 мкм; порошок ПП₂₁₀₃₀ (ПТР=3,0 г/10 мин) ~500 мкм; стеклонаполнители содержание которых варьировалось от 2,5 вес.% до 10 вес.%; полые стеклянные шары (ПСШ) с размером частиц ~15–200 мкм; молотое стекловолокно (МСВ)

средней длиной ~200 мкм, рубленое стекловолокно (РСВ) средней длиной ~3000 мкм.

Совмещение порошковых и волокнистых наполнителей проводили в двухшнековом экструдере «Rondol». Гранулы 3–5 мм получали путем механического измельчения экструдата. Образцы полимерных стеклокомпозитов получали: компрессионным спеканием: а) порошковых смесей; б) гранулята; в) методом FDM (Fused Deposition Modeling) из гранул. Механические характеристики образцов определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на испытательной машине «Instron 5582». Износостойкость образцов определяли по схеме «вал-колодка» на машине трения СМТ-1.

Размер стеклонаполнителя (аспектное соотношение) и способ получения экструдруемого стеклокомпозита на основе СВМПЭ (количество шнекового смешения исходных компонент) определяют распределение наполнителя в матрице и надмолекулярную структуру, и, как следствие, механические и трибологические характеристики композитов. Эти два определяющих параметра были взяты для определения эффективных деформационно-скоростных интервалов использования разрабатываемых высокопрочных, антифрикционных и экструдруемых композитов на основе СВМПЭ.

Экспериментально определено, что введение 17 вес.% ПЭВП, прив ВТМС, способны связать 5 вес.% стеклонаполнителя с различным аспектным соотношением, определяя тем самым оптимальные механические и трибологические характеристики стеклонаполненных композитов. Дальнейшее повышение содержания стеклонаполнителя приводит к снижению трибомеханических характеристик за счет недостаточной адгезии экструдруемой матрицы к наполнителю, характеризуемого избыточным содержанием.

Композит на основе СВМПЭ со стекловолокнами 200 мкм, полученный методом 3D-печати, рекомендован для использования в качестве фидстока для дальнейшего получения изделий методами аддитивных технологий.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН

FWRW-2019-0033. Авторы выражают благодарность РФФИ за финансирование исследования в рамках проектов № 19-38-90106 и № 20-58-00032. Также работа поддержана грантом президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2718.2020.8.

ПРОЧНОСТЬ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЕЕ ФРАКЦИЙ

А.Р. Валеева, А.И. Сабирзянова, Г.М. Бикбулатова, С.А. Забелкин
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Н. Грачев

Казанский национальный исследовательский технологический университет «ФГБОУ ВО КНИТУ»
420015, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68, office@kstu.ru

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС) являются продуктом поликонденсации фенола с формальдегидом, наиболее широко используются в деревообрабатывающей промышленности при производстве водостойкой фанеры и древесноволокнистых плит. В свою очередь жидкие продукты пиролиза древесины содержат значительное количество фенолов, которые могут заменить чистый фенол при производстве данных смол [1].

В виду того, что древесная пиролизная жидкость (ПЖ) имеет многокомпонентный состав, до использования в синтезе она подвергалась фракционированию. Для оценки эффективности разделения был проведен комплекс экспериментов [2].

Пиролизная жидкость (ПЖ) получена на установке быстрого абляционного пиролиза FPP1 из древесных опилок смешанных пород. ПЖ темная жидкость с резким запахом копчения.

Первым этапом разделения является вакуумная сушка при температуре 80 °С и давлении 0,02–0,03 Мпа. Продукт данного разделения обозначен как ПЖ2.

Следующим этапом является экстракция горячей водой продукта ПЖ2 в соотношении 1 : 1. Нижняя фракция отбирается и используется в качестве заменителя при синтезе фенолоформальдегидной смолы. Продукт данного разделения обозначен как ПЖ3. Схема разделения представлена на рисунке 1.

Для оценки зависимости прочности смолы от степени разделения пиролизной жидкости, в

лаборатории были получены экспериментальные образцы модифицированной ФФС где 40 % синтетического фенола замещались и полученными фракциями (ПЖ2, ПЖ3) и контрольная смола без модификации. Для оценки прочности древесные бруски были склеены методом горячего прессования. Площадь склеивания 6 см², температура склеивания 125–130 °С, время выдержки в прессе 7 мин. Образцы разрывались по клеевому слою. Результаты, полученные в процессе испытаний представлены на рисунке 2.

Согласно полученным данным можно сделать вывод что глубина фракционирования не



Рис. 1. Схема фракционирования ПЖ

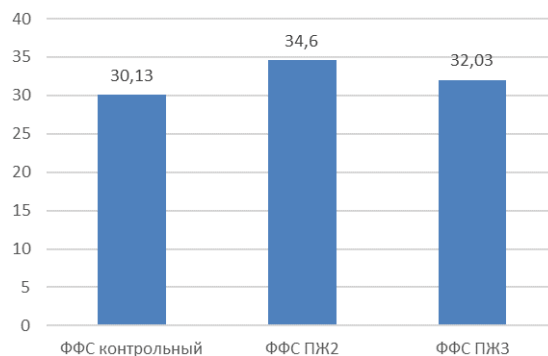


Рис. 2. Прочность смол, Па

оказала значительного влияния на прочность модифицированной смолы. Значения прочности ФФС с ПЖ2 и ПЖ 3 очень близки как между собой, так и с контрольным образцом. Однако ввиду того что ФФС используется для склеивания водостойкой фанеры требуются исследовать

значения прочности после кипячения образцов по ГОСТ 20907-2016. Предполагается что в процессе фракционирования отделяются соединения (кислоты, сахара) которые могут отрицательно сказаться на водостойкости смолы.

Список литературы

1. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. *Синтетические смолы в деревообработке: Справочник*. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 208 с.
2. Валеева А.Р., Башкиров В.Н., Грачев А.Н., Бикбулатова Г.М., Сабирзянова А.И. // *Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах – 2018», посвященной 60-летию юбилею кафедры Технологии пластических масс / отв. ред. О.Ю. Емелина; Минобрнауки России, Казан.нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2018. – 48 с.*
3. Валеева А.Р., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Сабирзянова А.И. // *Деревообрабатывающая промышленность, 2020. – №1. – С. 88–96.*
4. Zabelkin S.A. Valeeva A.R., Sabirzyanova A.I., Grachev A.N., Bashkirov V.N. // *Biomass Conversion and Biorefinery, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

К.А. Васильева

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

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

Разработка и производство фторсодержащих полимеров и материалов на их основе являются одной из наиболее перспективных направлений химической науки [1, 2]. Особенно интересны технологии, которые при этом позволят избавиться от побочных продуктов нефтяной промышленности, таких как дициклопентадиен.

Присутствие фтора в химических соединениях позволяет создавать материалы с новыми свойствами, открывает новые качественные уровни в результате модификации полимеров на основе дициклопентадиена (ДЦПД) [3].

Предполагается, что полимеры на основе перфторированного ДЦПД будут обладать следующими свойствами: термическая и химическая стойкости, высокая механическая стойкость, низкая теплопроводность, высокая степень электроизоляции [4, 5], прочностью, стойкостью перед нагрузками.

Реакцию взаимодействия дициклопентадиена и трифторуксусной кислоты проводят при низких температурах (до 20 °С).

Установлено, что на образование побочных продуктов реакции оказывает влияние степень чистоты исходного углеводорода. Так, применение очищенного методом прямой перегонки ДЦПД недопустимо, т.к. в смеси остается некоторое количество не димеризованного циклопентадиена, который обеспечивает термическую нестабильность процесса и увеличивает образование смолистых соединений. Наиболее целесообразно использование кристаллического дициклопентадиена.

Методом ГХМС установлено, что наибольшая конверсия реагентов достигается при продолжительности реакции 30 минут. Содержание остаточного дициклопентадиена не превышает 2%. Установлено, что реакция получения основного продукта сопровождается образованием двух изомеров трифторацетил-дициклопентена. Также, помимо основного продукта, образуется димер трифторацетил-дициклопентена с ДЦПД.

¹H ЯМР-спектры экспериментально полученного вещества были сопоставлены с модельными спектрами. Сигналы протонов в области

4,9–5,0 м.д. при трифторацетильном заместителе на обоих спектрах совпадают (рисунок 1).

С помощью ИК-спектроскопии установлено наличие полос поглощения высокой интенсивности, характеризующих наличие валентных колебаний C=O сложных эфиров ($1780\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний C=F фторорганических соединений ($1215\text{--}1151\text{ см}^{-1}$).

В результате сополимеризации дициклопентадиена с трифторацетил-дициклопентеном при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием катализатора Ховейда-Граббса в течение 30 минут получен сополимер, имеющий каучукоподобную структуру.

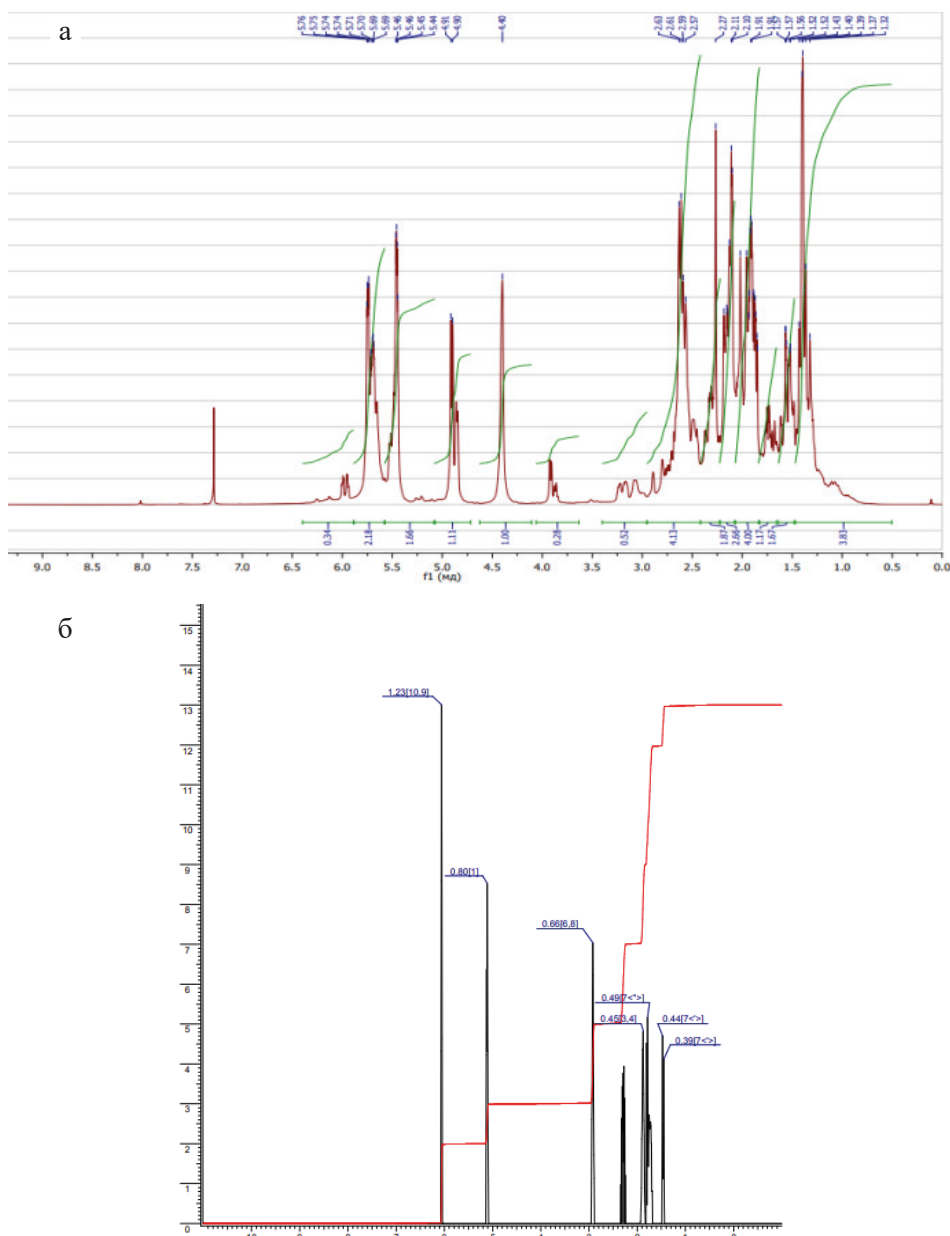


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр продукта, полученный экспериментально (а); модельный ^1H ЯМР-спектр продукта (б)

Список литературы

1. Кобаяси Е Соединения фтора: Синтез и применение / Е. Кобаяси. / Под ред. Н. Исикавы. – М.: Мир, 1990. – 407 с.
2. И.Л. Кнунянц, О.В. Кильдишева. Методы введения фтора в органические соединения, Успехи химии. – 15. – 685 (1946).

3. Фтор и его производные под ред. Дж. Саймона, перев. с англ. Издатинлит, Т. 1. 1953. – Т. 2. – 1956.
4. А.Я. Якубович, Фторорганические соединения с функциональными группами (алифатический ряд), Успехи химии. – 25. – 3 (1956).
5. R.N. Heszeldine, A.G. Shape, Fluorine and its Compunds, Methuen Ltd, London, 1951.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕР-ЦИНКОВЫХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева, Н.М. Иванова

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, yakhavisurkhanova@bk.ru

Композитные материалы на основе ультрадисперсных частиц металлов, диспергированных в полимерной матрице, показывают необычные физические свойства и находят широкое применение в различных областях промышленности и, в частности, в каталитической химии и в электрокатализе как катализаторы или электродные покрытия. В данной работе получены цинксодержащие композиты на основе полимеров и применены в качестве катализаторов в электрокаталитическом синтезе органических соединений.

Полимер-цинковые композиты, в которых в качестве полимера выступают полианилин (ПАни), сополимер на основе анилина и *n*-анизида (ПАни+ПпАД), анилиноформальдегидный (АФ), меламинаформальдегидный (МФ) полимеры и их смешанная композиция – анилиномеламинаформальдегидный полимер (АМФП), были получены введением хлорида цинка (соотношение исходный мономер/соль металла составляет 1 : 1 по массе) в полимерную матрицу методом *in situ* процессов окислительной полимеризации в случае ПАни и сополимера ПАни+ПпАД, или поликонденсации мономера (анилина, меламина) с формальдегидом в случае АФ-, МФ- и АМФ-полимеров [1].

Согласно результатам рентгенофазовых анализов, синтезированные композиты ПАни+ZnCl₂, ПАни+ПпАД+ZnCl₂, ПАни+АФП+ZnCl₂, АФП+ZnCl₂, МФП+ZnCl₂ и АМФП+ZnCl₂ имеют в своём составе кристаллические фазы неорганической составляющей разной природы, на формирование которых оказывают влияние условия проведения полимеризации или поликонденсации мономеров. Так, в составе композитов ПАни+ПпАД+ZnCl₂ и ПАни+АФП+ZnCl₂, при синтезе которых

был использован персульфат аммония, присутствуют кристаллические фазы двойной соли сульфата цинка-аммония и комплексной соли Zn₄(SO₄)(OH)₆•4H₂O. После электрогидрирования *n*-нитроанилина (*n*-НА) с применением этих композитов в их составе появляются кристаллические фазы цинка (Zn⁰), восстановленного электрохимически. Фазовый состав композита АФП+ZnCl₂, кроме аморфной фазы полимера, представлен кристаллическими фазами оксида цинка (ZnO). На рентгенограмме этого же композита после электрогидрирования *n*-НА присутствуют низкие расширенные пики электрохимически восстановленного цинка, его гидроксида модификации β-Zn(OH)₂, и сохраняются пики малой интенсивности, соответствующие ZnO. При получении композитов на основе МФП и ZnCl₂ в реакционную среду вводят щавелевую кислоту, под действием которой формируется осадок оксалата цинка, который задерживается в полимере при отделении композита от фильтра. После электрогидрирования *o*-нитроанилина (*o*-НА) появляются кристаллические фазы цинка в нуль-валентном состоянии, образующегося в результате электрохимического восстановления катионов цинка из его оксалата. При синтезе АМФП-композитов формируются кристаллические фазы оксида цинка ZnO с пиками высокой интенсивности. Образование металлического цинка в АМФ-полимере после электрогидрирования *o*-НА также осуществляется в результате электрохимического восстановления его катионов из оксида цинка.

Все синтезированные цинк-полимерные композиты были применены в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании *n*-НА (ПАни-, ПАни+ПпАД- и АФП-композиты) и *o*-НА (ПАни+АФП-, МФП- и АМФП-компо-

зиты), как модельных соединений. Эксперименты выполнены в диафрагменной ячейке на медном катоде в водно-спиртово-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30 °С, анод – Pt-сетка. Электрохимическое восстановление *n*-НА и *o*-НА на неактивированном Cu-катоде осуществляется со скоростью $W=6,6$ и $3,1$ мл H_2 /мин и их конверсией $\alpha=89,5$ и $74,2$ %, соответственно. Активация катода композитами ПАни + $ZnCl_2$ и ПАни + ППАД + $ZnCl_2$ ускоряет электрогидрирование *n*-НА ($W=7,3$ и $7,2$ мл H_2 /мин), а его конверсия повышается до $94,9$ и $94,0$ %. Несколько менее активным в этом процессе проявил себя композит АФП + $ZnCl_2$ ($W=6,9$ мл H_2 /мин, $\alpha=97,9$ %). В электрогидри-

ровании *o*-НА наиболее активными оказались композиты МФП + $ZnCl_2$ и АМФП + $ZnCl_2$: скорость гидрирования и конверсия *o*-НА составили $3,9$ и $4,0$ мл H_2 /мин и $94,0$ и $84,5$ %, соответственно.

Таким образом, введение соли цинка *in situ* процессов синтеза полимеров сопровождается формированием соединений цинка различной природы. В электрохимической системе осуществляется восстановление катионов цинка из этих прекурсоров и образование кристаллических фаз металлического цинка, катализирующего процессы электрогидрирования нитроароматических соединений.

Список литературы

1. Патент на изобретение РК № 33481. Способ получения металлополимерных композитов на основе полимера и соли металла

/ Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А. Опубл. 01.03.2019. БИ №9.

НОВЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ БЕТУЛИНА С ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Горбунова¹, А.Л. Зиновьев¹, S.A.C. Carabineiro², Е.Н. Колобова¹
Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШХБМТ А.Н. Пестряков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина, 30, aag84@tpu.ru

²LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry
NOVA School of Science and Technology
Universidade NOVA de Lisboa
2829-516 Caparica, Portugal

Одной из глобальных экологически проблем является полимерный мусор. В силу этого синтез новых биоразлагаемых полимеров на основе возобновляемых источников стал важным направлением исследований современной науки о полимерах.

Бетулин это пентациклический тритерпеновый спирт рода лупана. Основным его источником является внешняя часть коры березы – береста, содержащая 10–35 % бетулина, и являющаяся крупнотоннажным отходом деревообрабатывающей промышленности. При этом, бетулин, являющийся диолом, может вступать в реакции поликонденсации. Наряду с биологически активными свойствами и низкой токсичностью, бетулин в силу своей объемной циклоалифатической структуры может придавать полимерам жесткость и термостабильность. Полимерные материалы на основе бетулина мо-

гут быть использованы для сорбции газа, получения термопластов и реактопластов, а также биосовместимых многофункциональных биоматериалов и носителей для контролируемой доставки лекарств. Несмотря на это, исследований, касающихся использования бетулина в качестве мономера для синтеза полимеров в литературе практически нет, всего около 15 работ. И, в большинстве из них, несмотря на хорошие выходы сополимеров 70–90 %, требуется дополнительная стадия получения мономера на основе бетулина или использование дихлоридов дикарбонных кислот в качестве сомономеров, а оловоорганические соединения и пиридин действуют как катализаторы сополимеризации. Однако эти вещества являются токсичными и соответственно, требуются определенные меры предосторожности при их использовании.

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка безопасных методов получения сополимеров на основе бетулина и бутиллактатом, проводили в расплаве в атмосфере инертного газа при 180 °С в течение 3, 15 и 24 часов. В качестве катализатора был использован γ - Al_2O_3 , а инициатора – трет-бутилгидропероксид (ТБГП). Молекулярная масса и структура сополимеров были подтверждены методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ^1H , ^{13}C ЯМР. Результаты синтеза сополимеров представлены в таблице 1.

Впервые были успешно получены сополимеры бетулина с производными оксикарбоновых кислот. Было установлено, что с увели-

чением времени синтеза молекулярная масса и число мономерных звеньев увеличиваются. Максимальная среднечисловая молекулярная масса была получена для сополимера бетулина с бутиллактатом в присутствии инициатора ТБГП через 24 часа синтеза и составила 6800 а.е.м. Без инициатора максимальная молекулярная масса составляет 3300 а.е.м. Молекулярные массы полученных сополимеров, а также их выход (до 90 %) сопоставимы с результатами, полученным с использованием оловоорганического катализатора и пиридина [1], что свидетельствует о возможности использования γ - Al_2O_3 в качестве безопасного катализатора сополимеризации бетулина.

Таблица 1. Молекулярная масса сополимеров бетулина в отсутствии и присутствии инициатора

Сономер	Время, ч	Без инициатора		С инициатором	
		M_n	M_w	M_n	M_w
Лактид	3	800	900	1000	1300
Лактид	15	1200	2200	1300	2300
Лактид	24	1600	3100	1600	3100
Бутиллактат	3	500	700	1500	1900
Бутиллактат	15	3000	4100	5300	11800
Бутиллактат	24	3300	5100	6800	7200

Список литературы

1. Curia S. et al. *Betulin-Based Thermoplastics and Thermosets through Sustainable and Industrially Viable Approaches: New Insights for the Valorization of an Underutilized Resource // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. – Vol. 7. – №19. – P. 16371–16381.*

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА БЫЧИЙ СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН

К.В. Доне^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.Л. Бычков²

¹Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, domekarina@ya.ru

Механическая обработка неорганических и органических соединений является одним из перспективных физических методов изменения свойств, при котором не используются реагенты биологической и химической природы, а также практически не образуются продукты побочных реакций. Также механическая обработка показала свою эффективность при обработке растительного сырья: продукты переработки облада-

ли большей удельной площадью поверхности и, как следствие, реакционной способностью [1]. Однако механическая обработка – чрезвычайно энергозатратный процесс, поэтому для определения её эффективности необходимо учитывать количество затрачиваемой энергии.

Целью данной работы является изучение механической деструкции белковых молекул в индивидуальном виде.

Механическую обработку модельного белка – бычьего сывороточного альбумина (БСА) – проводили на лабораторной планетарной мельнице АГО-2 (20 g), оснащённой водяным охлаждением. Время воздействия варьировалось от 0 до 30 минут.

Полученные образцы были изучены методом электрофореза в полиакриламидном геле. Полученные электрофореграммы были зафиксированы и математически обработаны с помощью ПО «МультиХром-Планар» (ООО «Амперсенд», Россия). Данное ПО позволяет переводить электрофореграммы в денситограммы, как показано в [2, 3]. Площадь, получаемых хроматографических пиков на денситограмме, зависит от интенсивности окрашивания. Используя полученные значения площадей пиков, рассчитали степень деградации (α) белковых молекул, рассчитанные по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \cdot 100\%,$$

где ΔS – изменение площади пика, соответствующего исходной белковой молекуле после механической обработки в течение времени t ; S_t – площадь пика, соответствующего исходной белковой молекуле после механической обработки в течение времени t ; S_0 – площадь пика, соответствующего исходной белковой молекуле до механической обработки.

В таблице 1 представлены данные для БСА.

Таблица 1. Полученные данные по содержанию белка в образцах механически активированного сухого порошка БСА

Образец	БСА, МТ* 0'	БСА, МТ* 5'	БСА, МТ* 10'	БСА, МТ* 15'	БСА, МТ* 20'	БСА, МТ* 30'
Степень деградации, %	–	40	54	76	80	89
Производительность, кДж/%	–	3,88	5,74	6,12	7,75	10,46

*МТ – механическая обработка в течение времени t' (мин).

В результате механической обработки БСА в течение 30 минут белковые молекулы деградировали на $92 \pm 3\%$.

Для оценки эффективности применяемой технологии механообработки модельного белка – БСА – была зарегистрирована затраченная на эксперимент энергия с помощью высокоскоростного ваттметра (табл. 1). Благодаря полученным данным возможно определить производительность (P) применяемой обработки:

$$P = \frac{\Delta E_t}{\Delta \alpha} = \frac{\Delta E_t}{\alpha_t - \alpha_0},$$

где $\Delta \alpha$ – изменение степени деградации белка, %; ΔE_t – исходная степень деградации белка, %; α_t – степень деградации белка в момент времени t , %; ΔE_t – энергия, затраченная на механическую обработку крахмала в момент времени t .

При расчете производительности механической обработки белков наблюдается увеличение количества энергии, которую необходимо затратить на процесс деградации белковой молекулы. По степени деградации белковых молекул видно, что с течением времени обработки белковых молекул в барабанах мельницы становится меньше из-за их деградации. Таким образом, чем меньше белковых молекул, тем больше энергии необходимо затратить на процесс их деградации.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10074).

Список литературы

1. Podgorbunskikh E.M., et al. // *Journal of Structural Chemistry*, 2018. – V. 59. – №1. – P. 201–208.
2. Mikhailova K., et al. // *Analytics*, 2014. – V. 19. – №6. – P. 56–61.
3. Gavrilova K.V. et al. // *Food and Raw Materials*, 2019. – V. 7. – №2. – P. 255–263.

НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИС-5-НОРБОРНЕН-ЭНДО-2,3-ДИКАРБОНОВОГО АНГИДРИДА

А.А. Жарков

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, a.zharkov1993@yandex.ru

Дициклопентадиен (ДЦПД) хорошо себя зарекомендовал за последние десятки лет, благодаря своей не высокой цене, высокой реакционной способности и склонности к образованию сильно сшитых материалов [1]. Он переставляет собой белое кристаллическое твёрдое вещество с резким запахом. Растворим в диэтиловом и этиловом спирте [1].

ДЦПД используют для получения цис-5-Норборнен-эндо-2,3-дикарбонowego ангидрида (эндикового ангидрида), который в свою

очередь подходит для получения различных веществ, благодаря своей доступности и лёгкости получения, так же может использоваться в качестве отвердителя для эпоксидных смол, но только горячего отверждения [2].

Целью работы является сравнение низко и высокотемпературного способа получения цис-5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонowego ангидрида.

Низкотемпературный способ получения эндикового ангидрида является двухстадийным.

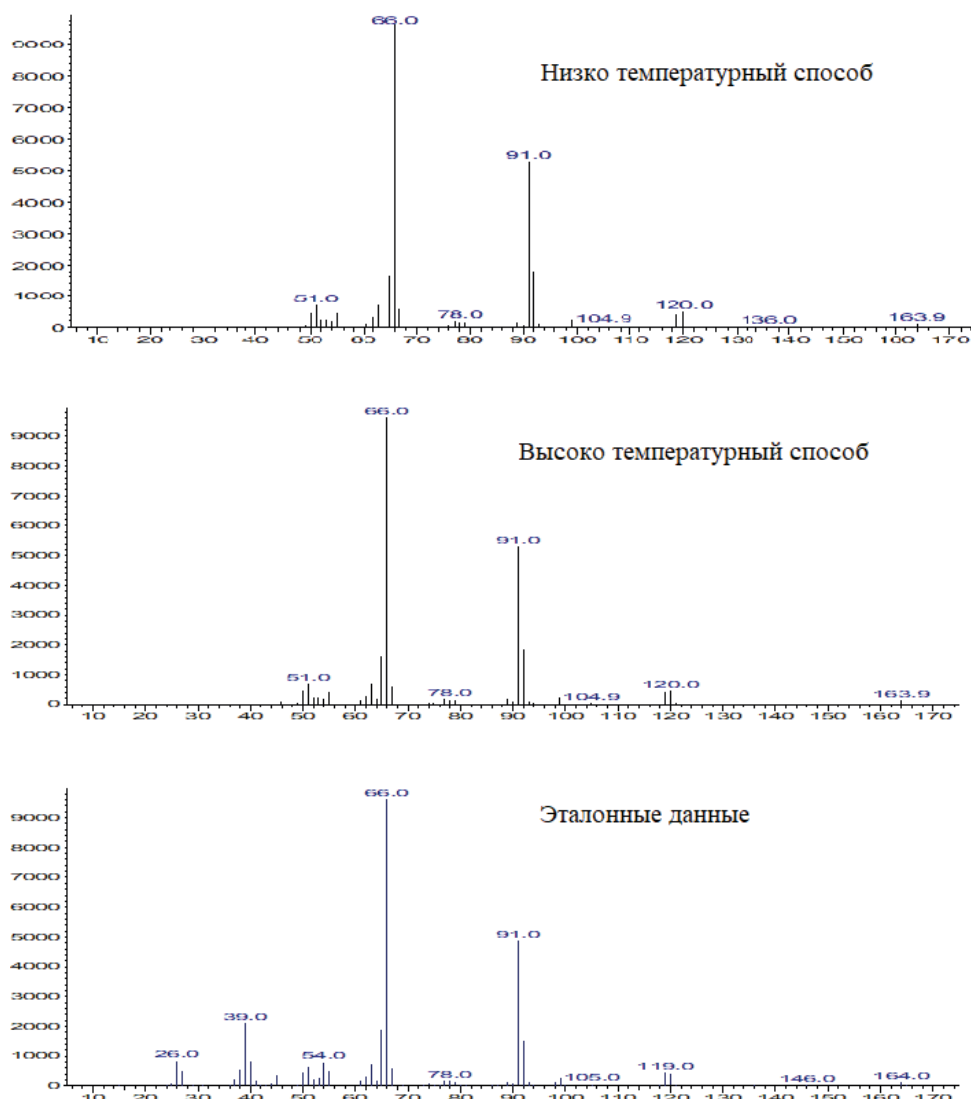


Рис. 1. Сравнение полученных данных ГХМС с эталонным образцом эндикового ангидрида

Первая стадия заключается в получение циклопентадиена (ЦПД) путём перегонки дициклопентадиена при температуре отходящих паров 41–42 °С. Вторая стадия заключается в синтезе малеинового ангидрида в среде бензола с постепенным прикапыванием циклопентадиена. В результате реакции наблюдается сильный нагрев реакционной смеси, поэтому процесс ведут при пониженных температурах. После того как необходимый объём ЦПД закончили прикапывать реакционную смесь нагревают до 70 °С и выдерживают в течение 3 часов при постоянном перемешивании. После окончания синтеза реакционную массу медленно охлаждают при комнатной температуре для выпадения белоснежных кристаллов. Полученные кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе от остатков бензола.

Высокотемпературный способ получения эндиково ангидрида проводили в герметично запаянной стеклянной ампуле. Благодаря этому отпала необходимость использования бензола, как среды для синтеза. В ампулу загружают дициклопентадиен и малеиновый ангидрид в соотношении 1 : 2 моль. Герметично запаянную ампулу погружают в масло и ведут нагрев до 190 °С. При достижении необходимой температуры

синтез ведут в течение 7 часов. После окончания синтеза ампулу с веществом охлаждают при комнатной температуре в течении 12 часов. Для увеличения чистоты полученного эндикового ангидрида проводили перекристаллизацию в бензоле.

Из рисунка 1 видно, что в независимости от способа получения в результате синтеза получается эндиковый ангидрид, что доказывается сходством с эталонным образцом.

Сравнивая два способа получения эндикового ангидрида можно сделать вывод, что для получения продукта с большим выходом подходит высокотемпературный способ, но образование смолистых побочных продуктов затрудняют выделение основного продукта, в связи, с чем необходимо проводить перекристаллизацию. Для получения более чистого продукта, не требующего очистки, подходит низкотемпературный способ, который также уменьшает временные затраты на получение продукта. Однако минусом является многостадийность процесса и использование большого количества бензола. Также к плюсам высокотемпературного синтеза можно отнести минимальное аппаратное оформление и снижение затрат на исходные вещества.

Список литературы

1. J. Rule and J. Moore // *Macromolecules*, 2002. – 35 (21). – P. 7878–7882.
2. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвер-

дители. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд., 1985. – 371 с.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА И 3-МЕТАКРИЛОКСИПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА

Д.С. Зайцева, Р.И. Молодцов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.С. Бредов

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Муусская, 9, zaiceva1551 @yandex.ru*

В последнее время наблюдается повышенный интерес к кремнийорганическим материалам. Одним из наиболее интересных классов кремнийорганических соединений являются полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ОССО).

Целью нашего исследования является получение смешанного олигосилсесквиоксана, содержащего аминокпропильные и метакриловые группы. Получаемый смешанный силсескви-

оксан может быть использован как самостоятельное связующее для получения стоматологических пломбировочных материалов или адгезивов, и как промежуточное соединение для синтеза связующих.

В литературе представлены некоторые методики получения amino- и метакрилатсодержащих ОССО методом гидролитической поликонденсации (ГПК) отдельно взятых мономеров 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ОЛЕФИНОВ К 2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-3-ИМИДАЗОЛИН-3-ОКСИДАМ

П.М. Калетина, С.А. Черкасов

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Д.А. Пархоменко

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9

ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1, scher@nioch.nsc.ru

На сегодняшний день полимеры используются в большинстве отраслей человеческой жизнедеятельности. Существует несколько видов полимеризации. Одним из широко используемых в промышленности методов является радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов (РКП НР). Популярность данного способа можно объяснить объединением преимуществ радикальной и ионной полимеризации.

Эффективность протекания процесса полимеризации зависит от скорости распада инициатора. Так, инициатор должен распадаться значительно быстрее, чем протекает весь процесс полимеризации. В РКП НР в качестве инициатора выступает алкоксиамин, в ходе реакции гомолиза которого образуются нитроксильные радикалы. Алкоксиамины с низкой скоростью гомолиза более просты в синтезе и стабильны при хранении. Но это приводит к повышению температур полимеризации и затратам на энергоресурсы. Инициаторы с высокой скоростью гомолиза в свою очередь трудоемки в синтезе и возникает множество проблем с их транспортировкой и хранением.

На данный момент существует несколько подходов к изменению скорости гомолиза («активация») алкоксиамина: протонирование/депротонирование, комплексообразование алкоксиамина, 1,3-диполярное циклоприсоединение мономеров к алкоксиамину [1–5]. Наиболее перспективным подходом «активации» алкоксиамина является 1,3-диполярное циклоприсоединение мономеров к алкоксиамину, так как в данном случае реакция протекает селективно с алкоксиамином. Отметим, что данный процесс протекать как *in-situ* в полимеризационной среде, также «активацию» алкоксиамина можно проводить непосредственно перед использованием его в РКП НР («пре-активация»). В виду

того, что разные мономеры имеют различную скорость присоединения к алкоксиамину, а их присоединение может по-разному ускорять гомолиз алкоксиамина, оптимальным выбором является проведение «пре-активации» алкоксиамина с использованием одного наиболее оптимального мономера. Для целей выбора «оптимального» мономера, а также оптимизации условий «пре-активации» необходимо измерить константу скорости 1,3-диполярное циклоприсоединение мономеров к алкоксиамину.

Экспериментальное изучение кинетики 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к алкоксиамину затруднено несколькими факторами: измерения методом ЯМР требуют дорогостоящих дейтерированных растворителей, достаточно больших количеств алкоксиамина (~10 мг на одно измерение), кроме того при температуре более 60 °С побочным процессом протекает реакция гомолиза алкоксиамина. Изучение кинетики 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к нитроксильному радикалу методом ЭПР, напротив, требует небольших количеств НР и может быть проведено в широком температурном диапазоне.

В данной работе были измерены Аррениусовские параметры реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения серии из 11 различных мономеров к 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксилу. Наиболее высокую скорость присоединения продемонстрировали: метилвиниловый кетон, н-бутил акрилат, акрилонитрил и N-изопропил акриломид. Для данных мономеров была экспериментально определена константа скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения к алкоксиамину на основе 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксила. Полученные результаты свидетельствуют о том, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к алкоксиамину протекает с

немного большей скоростью, чем к НР. При этом значения констант скоростей полученные для НР могут быть использованы в качестве оценки зна-

чений констант скоростей 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к алкоксиамину.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-73-00350.

Список литературы

1. Audran G. et al. // *Inorg. Chem. Front.*, 2016. – Vol. 3. – №11. – P. 1464–1472.
2. Audran G. et al. // *ChemistrySelect.*, 2017. – Vol. 2. – №12. – P. 3584–3593.
3. Audran G. et al. // *Inorg. Chem. Commun.*, 2018. – Vol. 91. – P. 5–7.
4. Edeleva M.V. et al. // *JOC*, 2011. – Vol. 76. – №14. – P. 5558–5573.
5. Edeleva M. et al. // *Chem. Commun.*, 2019. – Vol. 55. – №2. – P. 190–193.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКТИДА ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО ПЛА-ФИЛАМЕНТА

В.В. Кревсун, А.А. Носкова, Л.Е. Шлапакова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

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

В последнее время в связи с глобальной проблемой накопления пластиковых отходов возрос интерес к биоразлагаемым полимерам, к числу которых относится линейный алифатический полиэфир молочной кислоты – полилактид (ПЛА). Благодаря термопластичности, относительно низкой температуре плавления (170–180 °С), экологичности и нетоксичности данный полимер применяется в качестве расходного материала 3D-печати методом послойного наплавления [1], в основном для изготовления прототипов изделий. Процесс сопровождается образованием отходов, к числу которых можно отнести некондиционный ПЛА-филамент, бракованные или далее не используемые прототипы изделий. Данные отходы могут быть утилизированы методами сжигания, компостирования, однако наиболее целесообразна с экономической и экологической точек зрения их химическая переработка, в частности, термокаталитическая деполимеризация до лактида – циклического димера молочной кислоты, который после очистки может быть вновь использован для получения полимеров и сополимеров на его основе. Такой подход позволит частично компенсировать затраты первичных сырьевых ресурсов.

Целью работы являлась оценка возможности переработки отходов 3D-печати на основе ПЛА методом термокаталитической деструкции с получением лактида. В качестве исследуемых

объектов были выбраны ПЛА-филамент различной окраски и изделия, полученные из него с помощью 3D-ручки при температуре 160–210 °С.

Процесс деполимеризации проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки при давлении 5–15 мбар и температуре 170–210 °С. В качестве катализатора использовали ZnO в количестве 1% от массы загруженного сырья. Полученный продукт подвергали перекристаллизации из этилацетата с целью очистки от примесей. Степень чистоты лактида оценивали по температуре плавления и содержанию свободной молочной кислоты, определенному методом титрования. Перекристаллизованный продукт идентифицировали по ИК-спектру. В таблице 1 представлены полученные экспериментальные данные: выход лактида-сырца ($\beta_{л-с}$), выход ($\beta_{л}$) и температура плавления ($T_{пл}$) перекристаллизованного лактида, содержание молочной кислоты ($\omega_{мк}$) в чистом лактиде.

Во всех случаях в результате термокаталитической деструкции полимера удалось получить лактид, при этом выход лактида-сырца в случае разложения изделий, изготовленных с помощью 3D-ручки, оказался ниже (от 33 до 72%), чем при разложении исходного ПЛА-филамента (от 65 до 92%). Для выхода перекристаллизованного лактида наблюдалась аналогичная закономерность.

Образцы лактида, образовавшегося при деструкции изделий, полученных методом 3D-печати, характеризовались более высоким содержанием молочной кислоты, которая препятствует образованию высокомолекулярного полимера при дальнейшей полимеризации лактида, способствуя гидролизу образующихся эфирных связей.

Температура плавления данных образцов оказалась ниже по сравнению с лактидом, полученным из ПЛА-филамента, что говорит о более высоком содержании в них мезо-лактида ($T_{\text{пл (мезо-лактида)}} = 53\text{--}54^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл (L-лактида, D-лактида)}} = 96\text{--}97^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл (рацемата)}} = 125\text{--}127^\circ\text{C}$), также ухудшающего в

дальнейшем характеристики полимера [2]. Загрязнение мономера пигментами, входящими в состав сырья, не наблюдалось.

Таким образом, проведенные исследования показали, что из отходов 3D-печати на основе полилактида, независимо от типа входящего в них пигмента, методом термодинамической деполимеризации может быть получен лактид. Было установлено, что дополнительное термическое воздействие на ПЛА-филамент при 3D-печати приводит к снижению выхода лактида и увеличению содержания в нем примесей.

Таблица 1. Качественные и количественные характеристики лактида

Сырье		$\beta_{\text{л-с}}$, % масс.	$\beta_{\text{д}}$, % масс.	$T_{\text{пл}}$, °C	$\omega_{\text{мк}}$, % масс.
ПЛА-филамент	черный	65,5	13,2	91–95	9,6
	серый	83,2	41,3	83–96	4,6
	зеленый	92,1	82,3	102–105	4,1
ПЛА после печати	черный	33,2	8,4	87–91	15,0
	серый	72,0	41,8	78–81	5,4
	зеленый	36,4	8,5	95–96	13,6

Список литературы

1. Паневчик В.В., Самойлов М.В., Некраха С.В. // Вестник Белорусского государственного экономического университета, 2019. – №3 (134). – С. 87–93.
2. Azapagic A., Perdan S. *Sustainable Development in Practice: Case Studies for Engineers and Scientists*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. – P. 272.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОНОМЕРА

М.С. Кузнецов, А.А. Редикульцев

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, msk35@tpu.ru

Сополимеры – полимеры, макромолекулы которых содержат мономерные звенья разных типов. В зависимости от структуры используемых мономеров и расположения мономерных звеньев можно получать сополимеры с различными физико-механическими свойствами. Следовательно, в зависимости от соотношения используемых мономеров, можно получать ряд сополимеров с различными физико-механическими свойствами.

Целью данной работы является проведение реакции сополимеризации 5-нонборнен-2,3-дикарбосимида-N-этилацетата с трис-экзо,экзо-N,N'-этилен-три (нонборнен-5,6-дикарбосимидом) в растворе и определение, изучение структуры и свойств полученных сополимеров.

На первом этапе работы необходимо было почистить мономер. Был проведен подбор растворителя, для проведения очистки методом перекристаллизации. Растворитель нагревали до кипения и порционно добавляли к 5-нор-

борнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетату до полного растворения. Раствор перемешивали и проводили горячее фильтрование. После этого маточный раствор охлаждали в ледяной бане. Выпавший осадок отфильтровали и сушили. Для проверки чистоты полученного вещества, проводили ИК-спектроскопию. Результаты ИК-спектроскопии сравнили со спектром 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетата из базы данных. По результатам сравнения спектров между собой видно, что спектр полученного продукта совпадает с спектром 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетата из базы данных. Наилучший результат получили при использовании горячей смеси н-гексана с этилацетатом в объёмном соотношении 20:1,5.

Реакцию сополимеризации (рисунок 1) проводили следующим образом. В колбу поместили трис-сомономер и мономер в массовом отношении 1:10 и растворяли в заранее абсолютированном толуоле. После добавляли раствор катализатора в толуоле. В качестве инициатора полимеризации использовали катализатор Ховейды-Грabbса второго поколения – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2 имидазолидинилден)-дихлоро(орто-N,N-диметил-аминометилфенил-метил)-рутения. Снабдив колбу перемешивающим устройством в условиях инертной атмосферы, содержимое нагревают при постоянном перемешивании на масляной бане в течении 150

минут. После окончания извлекали сополимер для сушки из растворителя.

Для очистки сополимера от примесей следует подобрать растворитель и провести переосаждение сополимера. После проведения переосаждения следует провести анализ для установления структуры полученного сополимера.

В дальнейшем планируется изучение свойств и структуры полученного полимера.

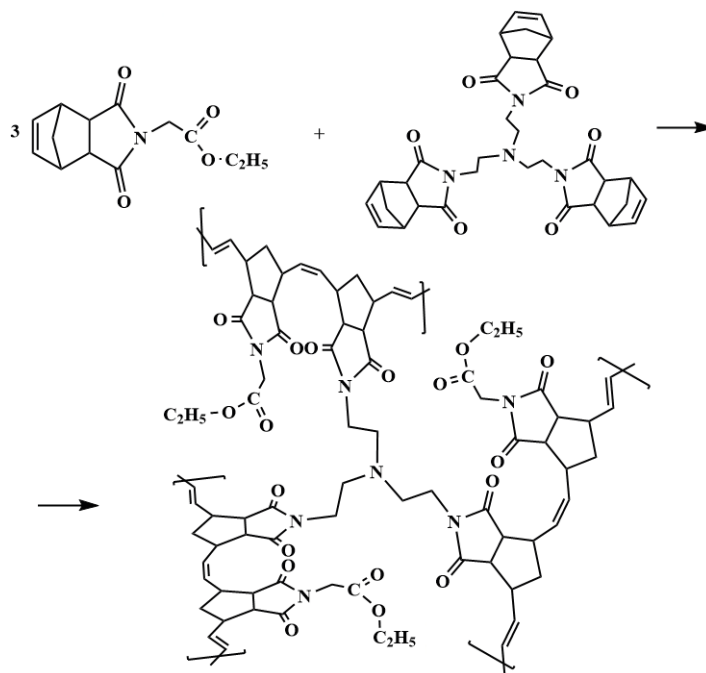


Рис. 1. Реакция сополимеризации 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетата с трис-экзо,экзо-N,N'-этилен-три (нонборнен-5,6-дикарбоксимидом)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

А.В. Курило, И.Н. Опейкин, М.А. Помешалкина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 43, tar25@tpu.ru

Бифункциональные мономеры являются важнейшими соединениями, которые используются в реакциях сополимеризации. Как известно, использование мономеров с функциональностью равной двум приводит к получению высокомолекулярного полимера, который будет иметь линейную структуру. Замена части би-

функциональных мономеров на монофункциональные приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера, что в следствие приводит к снижению прочности полученного полимерного материала.

Активное увеличение объемов использования полимерных материалов характеризуется

постоянным развитием в области современной науки, техники и медицины. На сегодняшний день перед химией высокомолекулярных соединений стоит задача создания новых полимеров с требуемыми биологическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Сополимеры, полученные с использованием бифункциональных мономеров, относятся к числу перспективных полимерных соединений. Они обладают весьма широким диапазоном практически важных свойств.

Целью данной работы является проведение реакции сополимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбосимида N-этилацетата с экзо,экзо-N,N'-этилен-ди-(норборнен-5,6-дикарбосимидом) в растворе. По сравнению с гомополимерами, полученные «сшитые» полимеры должны обладать большой механической прочностью, стойкостью к агрессивным средам, более высокой температурой стеклования.

Методика получения мономера 5-норборнен-2,3-дикарбосимида N-этилацетата описана в статье [1]. Сомономер экзо,экзо-N,N'-этилен-ди(норборнен-5,6-дикарбосимид) получен по методике, описанной в работе [2]. Для инициирования реакции использовали (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)-дихлоро-(орто-N,N-диметил-аминометил-фенилметил)-рутений, который является катализатором Ховейды-Граббса второго поколения. Бифункциональный сомономер добавляли в количестве 5 мол. % от количества мономера. В качестве растворителя использовали абсолютированный толуол.

Список литературы

1. Пылев В.А., Молчанова А.А., Аладышев И.С. Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбосимида-N-этилацетата и его полимеризация // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Ку-*

После нагрева реакционной смеси до 60 °С и выдерживании в течении 30 минут, температуру повышали до температуры кипения толуола и выдерживали в течении 2 часов при постоянном перемешивании. Общее время процесса составило не менее 2 часа 30 минут.

Полученный сополимер высаживали в растворитель или извлекали его для сушки из растворителя. Затем полученный продукт растворяли в хлороформе при подогреве в ультразвуковой ванне до 40 °С с последующим переосаждением в избыток н-гексана, для удаления непрореагировавших сомономеров и катализатора. Полученный раствор сополимера осаждали в 5–7-кратный по объему избыток н-гексана при перемешивании. Выпавший осадок полимера отфильтровывали и высушивали.

Полученный полимер был исследован с использованием ИК-спектроскопии. При сравнении полученного спектра сополимера и спектров исходных сомономеров, было выявлено, что в спектре сополимера присутствуют полосы поглощения характерные для обоих сомономеров, а также характерные изменения в области поглощения C–N групп, которые происходят при образовании полимера. Полученный сополимер исследовали с использованием термогравиметрического анализа для определения термической устойчивости и дифференциальной сканирующей калориметрии для определения температуры стеклования полученного сополимера.

лёва, 20–23 мая 2019 г., г. Томск. – Томск: ТПУ, 2019. – С. 570–571.

2. Боженкова Г.С. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Томск, 2016. 125 с.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА И ПОЛИЭФИРИМИДА, АРМИРОВАННЫХ ПОВЕРХНО- МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА

Ло Цзянкунь², В.О. Алексенко¹, Д.Г. Буслович^{1,2}
Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/4, svp@ispms.tsc.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр-т Ленина, 30, jiangkun169@gmail.com

Композиционные материалы на основе термoplastических матриц широко используются для изготовления компонентов различных трибологических систем, таких как уплотнения, шестерни и подшипники, обеспечивая альтернативу традиционным износостойким материалам. Полиимид (ПИ) и полиэфиримид (ПЭИ) со структурой арилиmidного гетероцикла известен как высокоэффективный термопласт, используемый в промышленных компонентах, благодаря своим высоким механическим свойствам, отличной химической и термостойкости. Существенным недостатком ненаполненных ПИ и ПЭИ является их высокий коэффициент трения и низкая износостойкость, что ограничивает их применение для антифрикционных приложений.

Одним из способов повышения трибологических характеристик полимерных материалов является повышение прочности. Известно, что углеродные волокна, могут значительно повысить механические свойства, такие как модуль упругости и предел прочности, а также повысить сопротивление изнашиванию. Однако синтетические волокна (прежде всего углеродные), как правило, имеют низкую адгезию к полимерам, по причине химической инертности. Следовательно, необходимо модифицировать поверхность углеродного волокна для повышения степени адгезии к полимерной матрице. Таким образом, целью работы является сравнение влияния введения отожженных углеродных волокон разного размера на повышение механических и трибологических свойств композитов на основе полиимидов и полиэфиримидов.

В работе использовали порошки полиимидов «Solver PI-1600» и полиэфиримидов «PEI R00H». В качестве волокон использовали молотые углеродные волокна $l \sim 200$ мкм и рубленые углеродные волокна $l \sim 2$ мм. Углеродные волокна отжигали на воздухе в печи «Mettmert UF 55» при

температуре 500°C в течение 30 минут. Образцы композитов на основе полиимидов и полиэфиримидов получали методом горячего прессования при давлении 15 и 10 МПа и температуре 370 и 350°C соответственно. Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях по ГОСТ 11262-80. Испытание на износостойкость в режиме сухого трения проводили согласно ASTM G99 по схеме «шар-по-диск» при нагрузке $P = 5$ Н и скорости скольжения $V = 0,3$ м/с на трибометре CSEM-2000.

Показано, что термическая обработка (отжиг) рубленых углеродных волокон наиболее эффективна для повышения механических свойств композитов на основе ПИ и ПЭИ. Предел прочности увеличивается на 6% для ПИ-композитов и на 20% для композитов на основе ПЭИ по сравнению с этими же композитами, но с необработанными волокнами. Введение молотых углеродных волокон не так эффективно для повышения механических характеристик. С другой стороны, введение отожженных рубленых углеродных волокон незначительно влияет на трибологические свойства композитов на основе ПИ и ПЭИ.

Что касается введения молотых углеродных волокон, то наполнение ими повышает износостойкость композитов на основе ПИ в 2 раза по сравнению с наполнением рублеными волокнами. В ПЭИ износостойкость остается на одном уровне вне зависимости от размера вводимых углеродных волокон.

Таким образом, композиты с отожженными углеродными волокнами на основе имидных матриц не являются эффективными для создания антифрикционных композитов. Указанная проблема должна решаться путем дополнительного введения твердосмазочных частиц.

Обсуждаются вопросы практического применения полученных результатов, а также раз-

работки трехкомпонентных композитов на основе ПЭИ и ПИ, содержащих частицы ПТФЭ и рубленные УВ.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН FWRW-2021-0010. Авторы выражают благодар-

ность РФФИ за финансирование исследования в рамках проекта №20-58-00032. Также работа поддержана грантом президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2718.2020.8.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И БИ-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОМОНОМЕРОВ

У.В. Максимова

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

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

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла на сегодняшний день представляет особый научный и практический интерес. С помощью данного метода можно получать новые органические соединения и полимерные материалы, особенно интересно получение полимеров с реакционноспособными функциональными группами [1, 2].

Одними из таких соединений являются норборнен и полимеры на его основе, обладающие уникальными свойствами, такими как: термическая стабильность, прочность, прозрачность, стойкость к агрессивным средам и высокая адгезионная способность. Они применяются для создания конструкционных пластиков и композиционных материалов, адгезивов, имплантатов и могут составить конкуренцию широко используемому в промышленности полидициклопентадиену, имеющему ряд недостатков.

Целью данной работы является исследование возможности получения сополимеров на основе диэтиловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты с би-функциональными сомономерами.

Бифункциональные эфиры бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты получают по реакции Дильса-Альдера, сырьем для кото-

рой служит дициклопентадиен и соответствующий диенофил [3]:

Для того, чтобы регулировать механические свойства полимеров можно применять сомомеры. В результате образуются разветвленные структуры, а молекулярная масса сополимера увеличивается [1].

В качестве би-функционального сомономера использовали экзо,экзо- N,N' -алкилен-ди(5-норборнен-2,3-дикарбоксимид) общей формулой (экзо- C_2D). Сополимеризацию диэтиловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты с би-функциональным сомономером осуществляли при температуре 150–160 °С в присутствии раствора катализатора в толуоле с концентрацией 0,01 г/мл (массовое соотношение катализатор/мономер = 1/15000). Продолжительность полимеризации составляла 1,5 ч. В качестве катализатора использовали катализатор типа Ховейды-Граббса II. Би-функциональный сомономер добавляли в количестве 1 % от содержания мономера.

Реакция образования сополимеров с би-функциональными сомономерами представлена на схеме.

Для определения свойств полученных сополимеров использовали методы ИК-спектроскопии и термогравиметрический метод анализа.

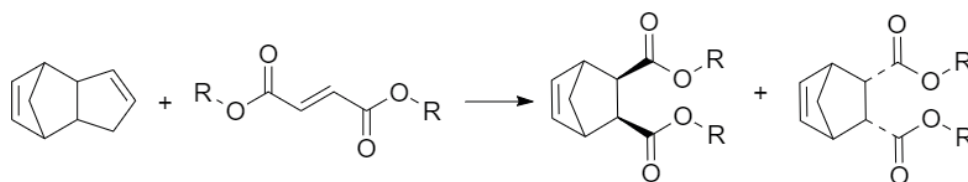


Схема 1.

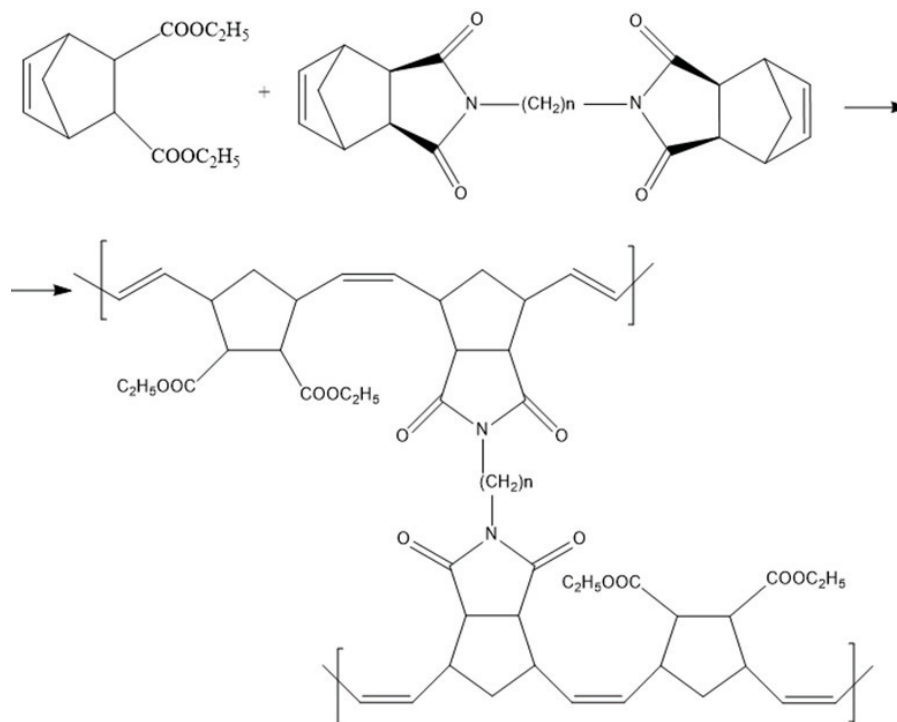


Схема 2.

Список литературы

1. Гуревич П.А., Боженкова Г.С., Земляков Д.И., Аширов Р.В. Влияние бифункционального сомономера на физико-механические свойства полимера на основе полидиметил-норборнен-2,3-дикарбоксилатов // Вестник Казанского технологического университета, 2015. – №2. – С. 227–230.
2. Боженкова Г.С., Аширов Р.В. Полимеры на основе производных норборнена // XVI Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва, 2013. – С. 254–256.
3. Bozhenkova G., Ashirov R., Lyapkov A., Kiselev S., Yusubov M., Francis Verpoort F. The Novel Polymers Based on Dimethyl Esters of Norbornene Dicarboxylic Acids Derived Metathesis Ring-Opening Polymerization // Current Organic Synthesis, 2017. – №14. – P. 1–6.

ПОЛУЧЕНИЕ DLP МЕТОДАМИ 3D-ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

З.А. Матвеев, Б.Ч. Холхоев, В.Ф. Бурдуковский
 Научный руководитель – д.х.н., доцент В.Ф. Бурдуковский

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
 670047, Россия, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, улица Сахьяновой, 6, matveevzahar98@gmail.com

В последнее время интерес у исследователей вызывают полибензимидазолы (ПБИ), обладающие набором уникальных характеристик, таких как: высокая механическая прочность, высокая термостойкость (до 500 °С) и химическая инертность [1]. Благодаря которым ПБИ используются во многих отраслях производства. Но, несмотря на выдающиеся характеристики, проблемой для получения изделий из ПБИ являются высокие температуры стеклования/размягчения,

что делает получение изделий на их основе энергозатратными и дорогостоящим, а в некоторых случаях переработка и вовсе невозможна.

В данной работе предложено получать изделия на основе ПБИ методами фотополимеризационной 3D печати – DLP. Данный подход позволяет уменьшить энергозатраты и реализовать все преимущества аддитивных технологий при изготовлении изделий из трудно перерабатываемого полимера.

В основе процесса лежит тиоловая реакция [2], инициируемая УФ-излучением. Для этого использовали хорошо растворимый ПБИ, содержащий УФ-реакционноспособные кратные связи, а в качестве тиольного компонента использовали тетраиол – 3-меркаптопропионат.

Так, первоначально производили прививку реакционноспособных аллильных групп к ПБИ. Для этого ПБИ последовательно обрабатывали гидридом натрия и бромистым аллилом (см. схему). Степень замещения имидазольных атомов водорода на аллильный фрагмент по данным ^1H -ЯМР спектроскопии была близка к полной.

Далее подбирали оптимальный состав фотополимерной композиции, обеспечивающий вы-

сокую степень сшивки аллильных групп ПБИ. В состав фотополимерной композиции входили: гидрохинон (ингибитор фотополимеризации), в качестве фотоинициатора использовали Irgacure 819 и растворитель – диметилформамид.

Разработанная фотополимерная композиция позволяла получать изделия сложной геометрической формы с хорошим пространственным разрешением с использованием широкодоступного коммерческого 3D принтера «Anycubic Foton mono». Полученные таким образом изделия демонстрируют высокие показатели механической прочности и термической стойкости и не уступают ПБИ, полученными традиционными методами.

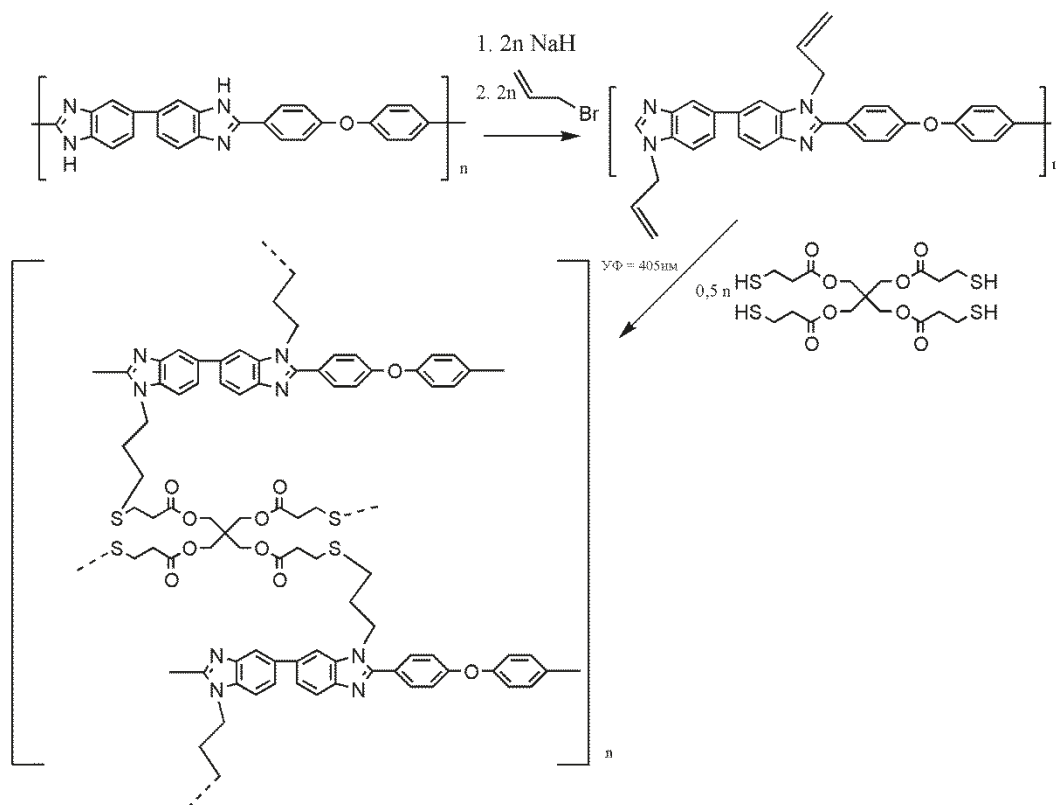


Схема 1. Модификации ПБИ и его отверждение 3-меркаптопропионатом

Список литературы

1. Рыбкин Ю.Ю. Дисс. кан. хим. наук. – Москва: институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, 2005. – 137с.
2. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. // *Angew. Chem.*, 2001. – 40. – 11. – 2004–2021.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИТУМА И МОДИФИЦИРОВАННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л.А. Михеева, С.Ю. Федецов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г.Томск, проспект Ленина, дом 30, lyubov.m.97@mail.ru

Металлические изделия из-за воздействий внешних факторов, подвержены разрушению (коррозии). Защита изделий осуществляется с применением покрытий, которые предохраняют металл от контакта с влагой, служат изоляционным слоем и обеспечивают привлекательный внешний вид продукции. Такими покрытиями могут быть лакокрасочные материалы, полимеры, резины, смазки, силикатные эмали, противокоррозионные пасты.

Из лакокрасочных материалов наиболее широкое применение нашли композиции на базе битума, что связано с их доступностью и простотой изготовления.

Однако битумные покрытия обладают низкой адгезией к поверхности металла, высокой хрупкостью при пониженной температуре и невысокими защитными характеристиками. С целью устранения отмеченных недостатков битум модифицируют различными добавками: полимерами, олигомерами, низкомолекулярными соединениями. Такой добавкой может быть полипропилен (ПП), в частности атактический полипропилен (АПП).

Для получения требуемых характеристик покрытий на основе модифицированного битума: высокая прочность, температурная стойкость, кислотостойкость разрабатывают составы композиций и технологию их нанесения.

Цель работы заключается в получении покрытий на основе композиции битума и модифицированного АПП и исследовании их эксплуатационных характеристик.

В качестве модифицированного АПП используется атактический полипропилен окисленный при 260 °С кислородом воздуха (ОАПП²⁶⁰), малеинизированный 5, 7,5, 10, 15 % масс. малеинового ангидрида (ОАПП₅²⁶⁰, ОАПП_{7,5}²⁶⁰, ОАПП₁₀²⁶⁰, ОАПП₁₅²⁶⁰).

Для характеристики образцов модифицированного АПП ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра СИМЕКС ФТ-801 в области 400–4000 см⁻¹.

При сравнении ИК-спектров АПП и ОАПП²⁶⁰, замечено появление валентных колебаний карбонильной группы (C=O) с полосой поглощения 1711 см⁻¹, что свидетельствует о прошедшем окислении АПП и подтверждается результатами титриметрического анализа (определение карбонильного числа).

С целью увеличения количества полярных групп была проведена малеинизация ОАПП²⁶⁰ малеиновым ангидридом (МАН) при температуре 190 °С. Для оценки связывания МАН с ОАПП²⁶⁰ проведено сравнение нормализованных полос поглощения 1711/1458 (рисунок 1). Полоса 1458 см⁻¹ отвечает за присутствие –CH₃, –CH₂– групп в структуре полимера и имеется во всех образцах полимера.

Установлено, что с увеличением содержания МАН интенсивность полосы в области 1711 см⁻¹ усиливается, т.е. количество прореагировавшего малеинового ангидрида возрастает.

Защитные покрытия были получены на основе битума с различным содержанием полимера-модификатора (ОАПП²⁶⁰, ОАПП₅²⁶⁰,

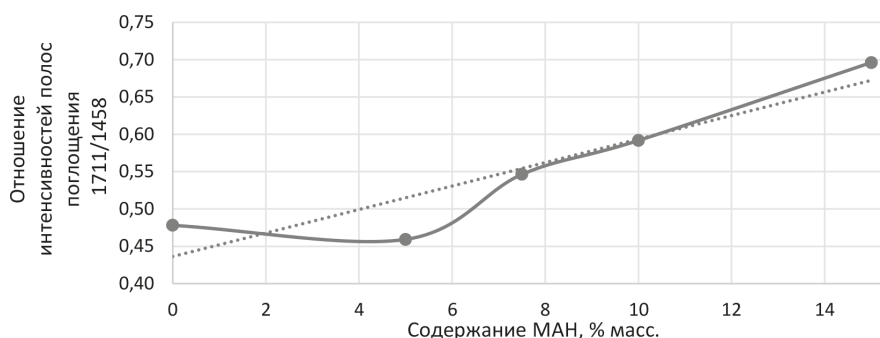


Рис. 1. Зависимость нормализованных полос поглощения 1711/1458 от концентрации МАН

ОАПП_{7,5}²⁶⁰, ОАПП₁₀²⁶⁰, ОАПП₁₅²⁶⁰). Композиции наносили на предварительно подготовленные металлические пластинки методом полива из 40% раствора в толуоле.

Для оценки свойств покрытий использовали стандартные методы: определение твердости, определение адгезии по силе отрыва, метод решетчатых надрезов, определение прочности при ударе, определение эластичности, стойкость к воде, кислоте, щелочи.

Введение любого исследованного полимера-модификатора приводит к повышению адгезии при концентрации полимера в композиции 3–7 % масс. Кроме этого, полученные образцы обладают хорошей стойкостью к кислоте (10% раствор H₂SO₄), воде и пониженной стойкостью к щелочи (10% раствор КОН).

Таким образом, показана возможность использования модифицированного АПП в качестве полимера-модификатора битумных покрытий.

СИНТЕЗ АЛКИН-ТЕРМИНАЛЬНОГО АГЕНТА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ И КЛИК-РЕАКЦИИ

Н.К. Неумолотов, А.Д. Ябланович

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.В. Черникова

Блок-сополимеры, полученные из мономеров разной активности, являются перспективным объектом исследования из-за уникальных свойств этих соединений. В особенности интересны процессы самосборки амфифильных блок-сополимеров. Одним из перспективных способов синтеза блок-сополимеров из мономеров разной активности является сочетание контролируемой радикальной полимеризации и подхода клик-химии. Данный метод заключается в получении гомополимеров с функциональными концевыми группами – азидной –N₃ и алкинильной –C≡CH, и последующая «клик» реакция алкин-азидного циклоприсоединения двух гомополимеров, в ходе которой образуется блок-сополимер.

В настоящей работе в качестве метода контролируемой радикальной полимеризации была выбрана полимеризация с обратимой передачи

цепи, поскольку именно этот метод позволяет с относительной легкостью получить полимеры с заданной функциональностью концевых групп.

В ходе работы были синтезированы и охарактеризованы образцы полистирола с алкинильной и азидной концевыми группами массами 18200 и 27000 соответственно и полидисперсностью 1,12, и проведена клик-реакция с образованием блок-сополимера. Синтез азидного полимера осуществлялся методом ОПЦ-полимеризации с помощью коммерчески доступного ОПЦ-агента. Синтез алкинильного полистирола осуществлялся в несколько стадий. Сначала реакцией этерификации по Стеглиху между 3-(триметилсилил)пропаргильным спиртом и 4-циано-4-(фенилкарбонотиоилтио)пентановой кислотой был получен защищенный ОПЦ-агент с алкинильной функциональностью. Далее с полученным ОПЦ-агентом был синтезирован полистирол с

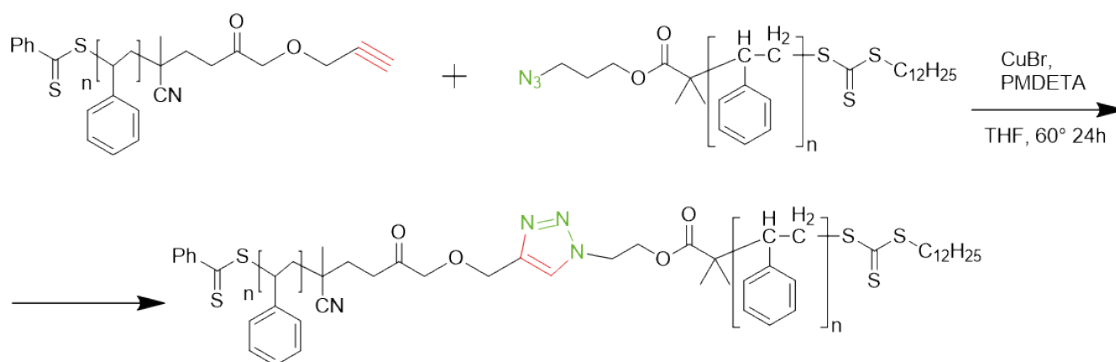


Схема 1.

защищенной алкинильной группой. Перед проведением клик-реакции триметилсилильная защита была снята с помощью тетрабутиламоний фторида. Продукт каждой стадии был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии. Далее полистирол с незащищённой алкинильной группой вводили в реакцию с азид-функци-

ональным полистиролом. Методом ГПХ было установлено образование продукта с удвоенной молекулярной массой, что подтверждает успешное протекание клик-реакции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00900 А).

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИРОВАННОГО ДИЭФИРА НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И СПИРТА-ТЕЛОМЕРА n1 (1,1,3-ТРИГИДРОТЕТРАФТОРПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ) ПО РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ

В.В. Никонова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

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

Фторированные полимеры – представляют собой гомополимеры фторпроизводных этилена и их сополимеры, например: с другими фторпроизводными олефинами, а также олефинами перфторалкилвиниловыми эфирами [1]. Эти полимеры обладают рядом различных свойств: тепло – и термостойкость, негорючесть, химическая и коррозионная стойкость.

Области применения фторированных полимеров обусловлена комплектом их различных свойств, что позволяет использовать их в тех комплектованных, где ранее нельзя было обойтись без применения цветных и чёрных металлов, реактопластов и резин, керамики, бетона, древесины. Поэтому фторированные полимеры применяются в различных отраслях промышленности: химическая промышленность, электротехника, машиностроение, медицина, ракетостроение и т.д. [1].

Фторированные полимеры могут быть получены полимеризацией других фтор – содержащих мономеров. В связи с этим задача синтеза

фтор – содержащих мономеров является актуальной.

Целью данной работы является получение фторированного диэфира по реакции этерификации малеинового ангидрида (МА) с 1,1,3-тригидротетрафторпропиловый спиртом (теломер n1).

Синтез проводили по реакции этерификации в условиях кислотного катализа. В качестве катализатора применяли сильные кислоты: серная кислота (H_2SO_4) и фосфорная кислота (H_3PO_4), при соотношении МА-теломер n1 равным 0,1 : 0,05 [2].

Температуру поддерживали в интервале 80–90 °С в течении 4–5 ч., и далее температуру повышали до 120–140 °С и синтез вели 10–12 ч.

После синтеза отогнали непрореагировавший спирт ($t_{кип} = 109$ °С).

Реакция данного синтеза, где исходными веществами являются МА и теломер n1, представлена ниже.

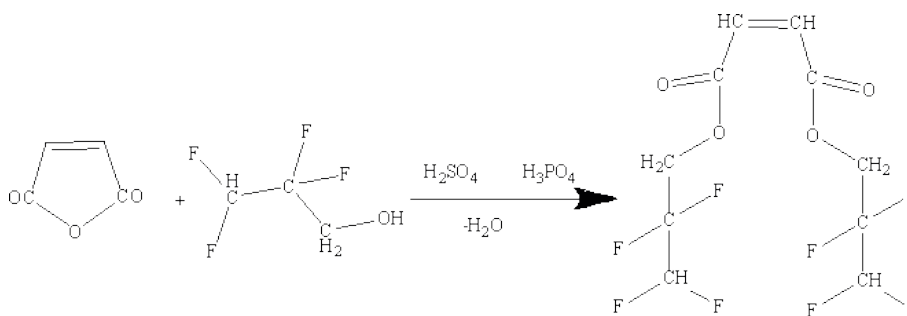


Схема 1.

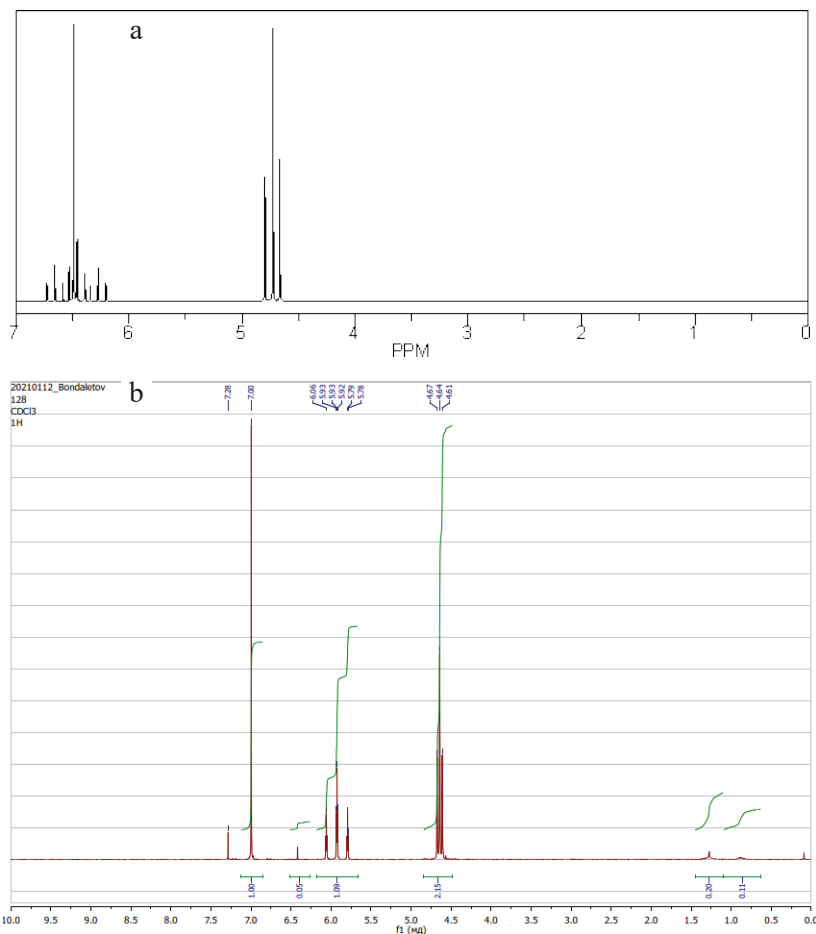


Рис. 1. ЯМР ^1H – спектр образовавшихся кристаллов: а) модельный спектр ChemDraw Professional, б) ЯМР ^1H – спектр экспериментальный

После отгона спирта количество выпавших кристаллов незначительно, но наблюдаем выделение вязкого маслянистого осадка.

Полученные кристаллы имеют серый цвет, что говорит о наличии примесей. Для очистки от примесей проводили перекристаллизацию в этаноле в соотношении 1:1. Попытка провести перекристаллизацию осадка из этанола, предварительно пропустив раствор через активирован-

ный уголь. Но осветление раствора при этом не наблюдали. Поэтому далее выделение продукта реакции проводили экстракцией нефрасом.

ЯМР ^1H – спектр образовавшихся кристаллов приведены на рисунке 1.

Таким образом, сравнивая имеющиеся спектры, модельный и экспериментальный, можно сделать вывод, что поставленная цель данной работы достигнута.

Список литературы

1. Милан Л., Рудольф Р., Норберт К. Фторопласты. – М.-Л.: изд. «Энергия», 1965. – 304 с. с черт.
2. Рахимов А.И., Мирошниченко А.В. // Журнал «Фторные Заметки», 2011. – №3 (76).

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА

А.А. Носкова, А.О. Пивень

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, noskova1500@gmail.com

В течение последних десятилетий полимеры проникли во все сферы нашей жизни, в промышленность и быт: упаковка, пластиковые окна, мебель, посуда – практически все сделано из них. Однако одним из их главных недостатков является то, что большинство полимеров не разлагается в природе, что приводит к устойчивому загрязнению окружающей среды. Решением данной проблемы стал синтез полимеров, которые обладают таким свойством, как биоразлагаемость. Биоразлагаемые (биodeградируемые) полимеры – это полимерные материалы, которые разлагаются в ходе естественных природных процессов. Продуктами полного разложения в основном являются углекислый газ, вода и гумус.

Также такие полимеры могут подвергаться вторичной переработке для снижения нагрузки на окружающую среду, сохранения ресурсов и получения новых продуктов. Один из самых распространённых биополимеров – полилактид.

Целью настоящей работы является получение лактида из полилактида методом термокаталитической деструкции, исследование его структуры и чистоты.

В случае разложения полилактида возможно образование различных продуктов: L- и/или D-молочная кислота, м-лактид, L, D-лактид, L- и/или D-лактид, олигомер молочной кислоты, вода. Экспериментальные данные показывают, что при использовании различных каталитиче-

ских систем (например, ZnO, SbO, SnO) мономер образуется с высоким выходом.

Деполимеризацию полилактида осуществляли с помощью установки для вакуумной перегонки при температуре 180–200 °С, разрежении 5–15 мбар и в присутствии катализатора ZnO. Опыт проводили параллельно с двумя образцами полилактида: прутик для 3D-печати и изделия из него, полученные при печати 3D-ручкой. Очистку полученного лактида-сырца проводили методом перекристаллизации из этилового эфира уксусной кислоты.

Содержание молочной кислоты в образцах анализировали титриметрическим методом. Структуру лактида определили методом ИК-спектроскопии.

Лактид – вещество, которое может существовать в виде трёх оптических изомеров: L-лактид, D-лактид и их смесь L, D-лактид. В зависимости от конфигурации вещество обладает различной температурой плавления. Полученные данные показали, что образец AN-1 состоит из смеси L- и D-лактидов ($t_{AN-1} = 104\text{ °C}$). Образец AN-2 обладает температурой плавления близкой к температуре плавления L-лактида, что говорит о большем содержании его в образце ($t_{AN-2} = 96\text{ °C}$). Следовательно, термическая обработка полилактида увеличивает выход чистого L-лактида при переработке отходов ПЛА.

Структура полученного мономера представлена на рисунке 1. Полосы поглощения в обла-

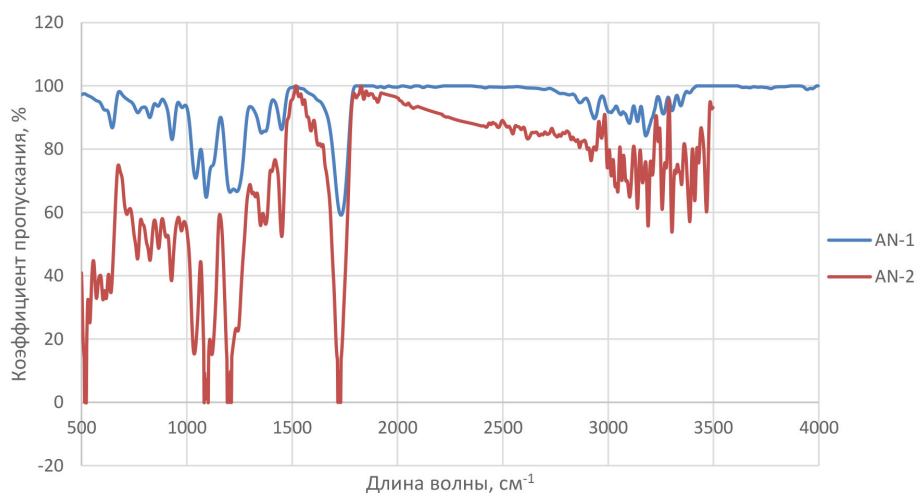


Рис. 1. ИК-спектр образцов AN-1 и AN-2

сти 3200–3000 см⁻¹ свидетельствует о наличии в образце связи С–Н. Интенсивные полосы поглощения в области 1700 см⁻¹ свидетельствует о наличии связи С=О. Наличие полос в области 1450–600 см⁻¹ характеризуют связь С–О–.

С помощью титриметрического метода определили, что содержание молочной кислоты в образце AN-1 больше, чем в образце AN-2, что говорит об уменьшении содержания молочной

кислоты после термической обработки полилактида.

Установлено, что в ходе термодеструкции полилактида была получена смесь лактидов и олигомеров. Определено, что термическая обработка полилактида затрудняет дальнейшую переработку его отходов и получение лактида.

ПРОДУКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, ИНИЦИИРОВАННОЙ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.Н. Павлюк, П.С. Соболев

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

alexey.zanin@gmail.com; sobolev07@mail.ru, ann172588@yandex.ru

В последнее время большой интерес уделяется созданию полимерной серы, которая в ряде случаев обеспечивает преимущества композиций на ее основе (нерастворимость в органических растворителях, высокая прочность, лучшая адгезия к минеральному наполнителю, стойкость к действию агрессивных сред) [1–2]. Однако многие используемые методы получения полимерной серы обладают существенными недостатками, в числе которых можно отметить высокую энергозатратность и низкие выходы. Поэтому возникает потребность в разработке альтернативного способа получения данного полимера, при котором возможно соблюдение ряда принципов зеленой химии и Целей устойчивого развития. К такому способу можно отнести процесс эмульсионной полимеризации с применением микроволнового нагрева.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение продуктов эмульсионной полимеризации при микроволновом нагреве серосодержащей гетерогенной системы.

Эмульсионная полимеризация представляет собой гетерогенный процесс свободнорадикальной полимеризации [3]. В простейшей системе компонентами являются вода, мономер с низкой растворимостью в воде, водорастворимый инициатор и поверхностно-активное вещество (ПАВ) [4].

Исходным реагентом для полимеризации служила элементная сера, наиболее устойчивой

аллотропной модификацией которой является ромбическое строение. В качестве органической фазы использовали бензол, являющийся неполярным растворителем. Для стабилизации эмульсионной системы использовалось ПАВ.

Неионогенные ПАВ обладают свойствами, отвечающими принципам зеленой химии. При выполнении работы в качестве стабилизатора был использован Тритон X-305, вследствие его способности образовывать наиболее устойчивые серосодержащие эмульсии [4].

В работе использовалось термическое иницирование процесса полимеризации, которое осуществлялось с помощью прибора Biotage Initiator+, позволяющего подбирать значения температуры и давления. Экспериментальным путем установлено, что оптимальными условиями процесса нагрева являются температура 448,15 К и давление $13 \cdot 10^5$ Па.

Результатом эксперимента являются серосодержащие осадки, которые были изучены с помощью метода рентгенофазового анализа (рис. 1).

Присутствие четко выраженных пиков на рентгенограмме серосодержащего образца говорит о его кристаллической структуре. Однако в областях от 0 до 10° отсутствует четко выраженный пик, что может говорить об аморфной структуре. Наблюдаемое рентгеноаморфное гало является признаком полимерной структуры продукта.

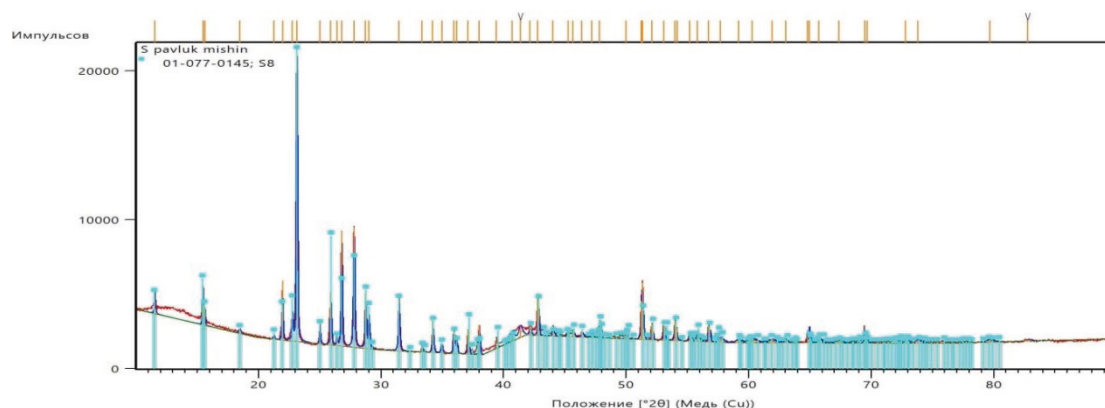


Рис. 1. Рентгенограмма серосодержащего образца, полученного в эмульсии

Список литературы

1. Середин Б.Н. и др. Производство и использование модифицированной серы в композиционных материалах // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. – Серия: Строительство и архитектура, 2016. – Т. 45. – №64.
2. Mark J.E., Erman B., Roland M. Recycling of rubber vulcanizates. *The Science and Technology of Rubber. Fourth Edition.* – Oxford: Academic Press, 2013. – P. 700.
3. Chern C.S. *Principles and applications of emulsion polymerization.* – John Wiley & Sons, 2008.
4. Занин А.А., Соболев П.С., Морозов А.Д., Таратутин Н.С. Устойчивость серосодержащих эмульсий, полученных с помощью поверхностно активных веществ различной природы // Успехи в химии и химической технологии, 2020. – Т. 34. – №2. – С. 43–44.

СИНТЕЗ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГООРГАНОФОСФАЗЕНФОСФОНИЛОВ

Е.И. Потавина, М.А. Никонов
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.С. Бредов

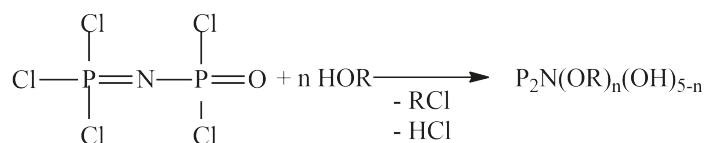
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская, 9, kr_rochta@mail.ru

Алкоксизамещенные линейных хлорфосфазенов могут быть использованы как экстрагенты редкоземельных элементов с улучшенными экстракционными свойствами по сравнению с имеющимися аналогами, такими как полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК) и ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [1]. Однако синтез олиго- и полиорганопосфазенов сопровождается большим числом побочных реакций, которые требуют изучения [2].

Синтез алкоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) проводили в присутствии избытка спиртов в среде диоксана по следующей схеме.

Особенностью линейных моно- и олигоорганопосфазенов является фосфазен-фофазановая перегруппировка (ФФП), которая возникает при температурах выше 65 °С (рис. 2) [3].

При проведении алкоголиза ТХДФ под действием трифторэтанола, 2-этилгексанола и изо-



где R: $-\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Рис. 1. Нуклеофильное замещение атомов хлора ТХДФ

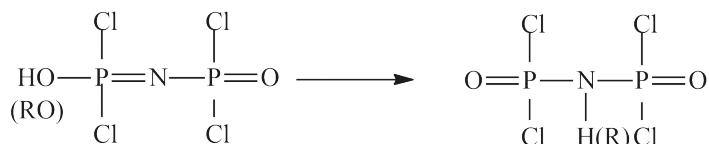


Рис. 2. Фосфазен-фофазановая перегруппировка

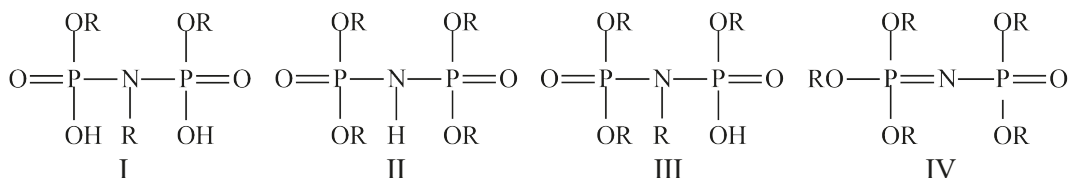


Схема 1.

Таблица 1. Характеристики продуктов алкоголиза ТХДФ в среде диоксана при 65 °С при проведении процесса в течение 24 ч

№	Реагенты и их мольное соотношение	Выход производных (%)				Данные ³¹ P ЯМР-анализа (CDCl ₃ , 25 °С), м.д.**
		общий	три-	тетра-	пента-	
1	ТХДФ+трифторэтанол 1:5	17	–	14,6	2,4	–1,4 (с, II); 1 ÷ –1 (два д, III); –5,6 ÷ –6,7 и –7,8 ÷ –8,3 (два д, IV)
2*	ТХДФ+2-этилгексанол 1:6	78	65	13	–	0 (с, I); 1 (с, II)
3	ТХДФ+изопропанол 1:5	75	–	64,9	10,1	–0,4 (с, II); 0,3 ÷ –0,3 (два д, III); –0,6 ÷ –0,7 и –0,9 ÷ –1,0 (два д, IV)

* Опыт проведен при 100 °С; ** ниже в скобках: с – синглет, д – дублет

пропанола было установлено, что продуктами этих реакций является смесь алкоксипроизводных ТХДФ с содержанием трех (I, трипроизводное), четырех (II и III, тетрапроизводное) и пяти (IV, пентапроизводное) органических радикалов в молекуле (таблица 1).

При реакции замещения ТХДФ с трифторэтанолом перегруппировки пентазамещенного

продукта не происходило. В реакции ТХДФ с 2-этилгексанолом тризамещенный продукт частично подвергся перегруппировке. При синтезе производного ТХДФ с изопропанолом происходила частичная перегруппировка тетразамещенного продукта.

Список литературы

1. Bredov N.S., Gorlov M.V., Esin A.S., Bykovskaya A.A., Kireev V.V., Sinegribova O.A., Ryabochenko M.D. // *Applied Sciences*, 2020. – V. 10. – I. 4. – P. 1229–1244.
2. Оллок Г.Р. *Фосфоразотистые соединения*. – М.: Мир, 1976. – 560 с.
3. Gleria M., Jaeger R. *Phosphazenes: A worldwide insight*. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2004. – 1047 p.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФТ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И СТИРОЛА

С.О. Савичева, Н.А. Саввина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Модификация полимеров – это направленное изменение структуры, при которой полимерам придается определенный комплекс физико-механических свойств. Объектом исследования является атактический полипропилен (АПП) производства Сибура.

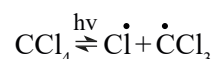
Графт полимеры – это разветвлённые структуры, полученные присоединением боковых цепей мономерных звеньев к основной цепи полимера. Для их получения необходимо создать в макромолекуле реакционные центры вдоль цепи полимера, к которым присоединяются мономерные звенья [1].

Для создания реакционных центров использовали облучение УФ-светом стирола в CCl_4 , взятых 1:1. При этом получали комплекс с переносом заряда, при распаде образовывались устойчивый трихлорметил радикал и радикал хлора. Обычно реакции теломеризации происходят в присутствии радикальных инициаторов. Поэтому нами были проведены исследования влияния перекиси бензоила (5%), концентрации телогена на процесс получения графт полимера на основе АПП и стирола.

Использование CCl_4 имеет ряд преимуществ по сравнению с бензоил пероксидом:

1. Мобильность радикала. Константа передачи цепи CCl_4 $k=90 \cdot 10^{-4}$
2. Высокая конверсия

При облучении ультрафиолетовым светом молекулы четыреххлористого углерода, поглотившие квант света, возбуждаются и распадаются на радикалы (активный радикал Cl и устойчивый CCl_3), способные инициировать полимеризацию.



Резонансные структуры радикала CCl_3 .

Для получения графт полимеров на основе АПП и стирола в качестве растворителя использовали гептан и ксилол. Массовое соотношение АПП:стирол взяли 1:1. Зависимость выхода графт полимера от присутствия перекиси бензоила и температура размягчения графт полимера представлена в таблице 1.

Полученный графт полимер высаживали в изопропиловый спирт, промывали гептаном, сушили и определяли выход и T размягчения.

Структура полученного графт полимера определялась методом инфракрасной спектроскопии. Результаты спектроскопии привитого сополимера свидетельствуют о наличии полос поглощения бензольного кольца стирола: $700-780 \text{ см}^{-1}$ и полос, характерных для АПП: $-CH_3$ (1457 см^{-1}), $-CH_2$ (1375 см^{-1}) и $-CH$ (2913 см^{-1}).

Таким образом, под действием УФ – света, комплекса с переносом заряда (четырёххлористый углерод) и инициатора (перекись бензоила)

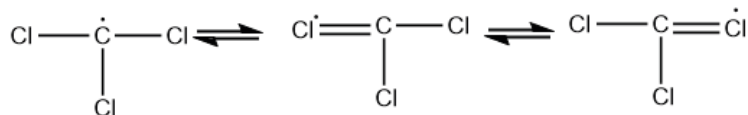


Схема 1.

Таблица 1. Зависимость выхода графт полимера от присутствия перекиси бензоила

№	Растворитель	Стирол C_8H_8 , мл (г)	Тетрахлорметан CCl_4 , мл(г)	Выход в пр. ПБ, %/Тразм., °С	Выход в пр. CCl_4 , %/Тразм., °С
1	Гептан	0,440 (0,4)	1,25 (1,988)	77,0/65	69,0/67
2	Гептан			85,0/65	69,5/67
3	Ксилол			52,0/68	68,7/70
4	Ксилол			47,0/68	72,0/70

получен графт полимер на основе АПП и стирола с высоким выходом и пониженной Т размягчения. В присутствии ПБ скорость реакции уве-

личивается, что ведет к повышению выхода в растворе гептана.

Список литературы

1. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*. – М.: Академия, 2005. – 367 с.
2. Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. и др. *Технология полимерных материалов*. – СПб.: Профессия, 2020. – 536 с.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ

А.А. Селезнев, С.И. Голубова, А.Ю. Рогожкин
 Научный руководитель – д.х.н., профессор В.А. Навроцкий
Волгоградский государственный технический университет
 400005, Россия, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, д. 28, aas1504@yandex.ru

Термическая деградация хлорангидридов алифатических и ароматических сульфокислот по мнению [1, 2] проходит по гипотетической схеме с обязательным выделением диоксида серы, соответствующего алкилхлорида или непредельного углеводорода и хлороводорода.

Однако в работе [3] впервые экспериментально доказали, что при термическом воздействии хлорангидриды сульфокислот претерпевают согласованный распад по связям углерод–сера и сера–хлор с выделением молекулы сернистого ангидрида, атома хлора (Cl) и углерод-центрированного макрорадикала (R_n).

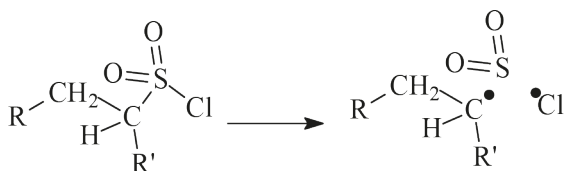


Схема 1.

Ранее было известно всего несколько молекул которые при термолитическом разложении претерпевают согласованный распад. Например азокумол, азоизобутиронитрил, а также эфиры *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот [4]. Анализ термолитического разложения упомянутых молекул, выявил [4] независимость константы скорости распада от вязкости среды. Однако как оказалось, это справедливо не всегда. В частности, было показано [4], что константа скорости термического разложения азоизобутиронитрила в системе ДМФА–глицерин уменьшалась в 4 раза при увеличении вязкости от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3}$ Па·с. То есть одного вяз-

костного теста для доказательства согласованного распада молекул при их термолитическом разложении оказалось недостаточно.

Для более убедительного доказательства согласованного распада возникла необходимость в дополнительных критериях, сформулированных Е.Т. Денисовым [5]. Одновременный разрыв двух связей с образованием молекулы и двух радикалов проходит, если такой разрыв энергетически выгоднее, чем разрыв только одной связи. Как правило, энергия активации при согласованном распаде двух связей заметно меньше энергии диссоциации одной связи, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса меньше, чем 10^{13} с^{-1} , а энтропия активации в этом случае уменьшается вплоть до отрицательных значений [5]. Для ХСПЭ энергия активации согласованного распада более чем в три раза меньше, чем энергия диссоциации связей углерод–сера, сера–хлор ($279,6$ и $285,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно), предэкспоненциальный множитель уменьшается на семь порядков, а энтропийный фактор составляет минус $134 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [3].

Цель работы – исследование особенностей (и условий) возникновения свободных радикалов (R_n , Cl) при согласованной деградации сульфохлоридных групп в ХСПЭ и оценка роли этих радикалов в реакциях структурирования макромолекул.

Хлорсульфированный полиэтилен подвергали термолитическому разложению в запаянных ампулах в массе в среде воздуха и под слоем воды и в растворе толуола при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем проводили кондуктометрический анализ продуктов термолитического разложения. Образцы ХСПЭ после термолитического

проверяли на возможность растворимости в толуоле. Для оценки роли радикалов в реакциях структурирования получали тройные термопластичные эластомеры на основе полиэтилена высокого давления, этиленпропиленового каучука и ХСПЭ.

Анализ особенностей превращения сульфохлоридных групп в ХСПЭ показал их двойственную реакционную способность. С нуклеофильными реагентами они взаимодействуют как классические хлорангидриды сульфокислот, а при термоллизе претерпевают согласованный распад по связям углерод–сера и сера–хлор с

образованием свободных радикалов. В зависимости от условий термоллиза образующиеся $Cl\cdot$ и $R_n\cdot$ могут и рекомбинировать, и диспропорционировать, и отрывать водород от соседних макромолекул, обеспечивая их структурирование. Неожиданным представляется высокая их чувствительность к давлению, которая, в соответствии с [5] может быть связана с уменьшением объема активированного комплекса и энтропийного фактора, по сравнению с исходной молекулой. Это может быть также связано с особенностями пространственного расположения атомов в сульфохлоридной группе.

Список литературы

1. Но Нии Т., Ино М., Матсуда М. // *J. Org. Chem.*, 1980. – V. 45. – P. 3626.
2. Knauber T., Tucker J. // *J. Org. Chem.*, 2016. – 81. – 13. – 5636–5648.
3. Навроцкий А.В., Степанов Г.В., Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Селезнев А.А., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // Доклады Академии наук, 2018. – Т. 480. – №3. – 297–299.
4. Pryor W.A., Smith K. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970. – V. 92. – №18. – 5403.
5. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1988. – 391 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ-ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ НА ПОЗДНИХ СТАДИЯХ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ

А.А. Серебрянников^{1,2}

Научный руководитель – д.т.н., профессор П.Н. Зятиков²

¹Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа
634027, Россия, г. Томск, пр. Мира, 72

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, serebriannikov.alexandr@yandex.ru

В настоящее время большинство нефтегазовых месторождений Томской области находятся на поздних стадиях разработки и характеризуются опережающей обводненностью продукции скважин и низкой степенью выработки запасов углеводородов. Падающие уровни добычи нефти в совокупности с ростом обводненности на нефтедобывающих промыслах все чаще становятся причиной поисков эффективных технологий увеличения нефтеотдачи с целью продления жизненного цикла месторождений.

Наибольшее распространение на месторождениях Томской области в последние годы получила технология модифицированных сшитых полимерных систем (МСПС). Принцип действия МСПС заключается в выравнивании фронта воды от нагнетательных скважин в результате коагуляции порового пространства коллектора

во время обработки скважин при возникновении химических реакций [1]. Состав закачиваемой смеси при использовании МСПС следующий: полимерный раствор (ПАА), раствор сшивателя, растворитель. Преимуществом технологии МСПС по сравнению с другими методами увеличения нефтеотдачи (МУН) является относительная дешевизна и отсутствие необходимости закупки дорогостоящего оборудования. Однако, несмотря на экономическую привлекательность, технологический эффект от проведения операций по закачке МСПС не превышает 0,26 тыс. т. нефти/скв.-оп.

С целью повышения эффективности технологий МУН на месторождениях Томской области была выполнена работа по оценке возможности применения ПАВ-полимерных составов на поздних стадиях разработки. В литературе

и научных журналах большое число работ уделено технологии ASP (англ. «alkaline-surfactant-polymer flooding» – щелочь-ПАВ-полимерное заводнение). Технология предполагает последовательную закачку в пласт поверхностно-активных веществ и щелочи, затем полимера и, наконец, воды. ПАВ способствует мобилизации остаточной нефти в пласте, щелочь помогает снизить потери дорогостоящего ПАВ, полимер вытесняет нефть и удерживает воду [2].

Для обоснования применения технологии ASP была построена аналитическая модель и на ее основе произведена оценка эффективности закачки ASP для участка опытно-промышленных работ (ОПР). Для моделирования выбрана залежь месторождения Томской области, геолого-физические особенности которого удовлетворяют границам применимости технологии ASP. Для участка ОПР и моделирования выбрана группа добывающих скважин, изолированных «кольцом» нагнетательных скважин – это позволяет повысить точность и надежность проводимой оценки, так как минимизирует воздействие текущих промысловых операций на исследуемые добывающие скважины. На рис. 1 представлен резуль-

тат расчетов предполагаемого прироста подвижных запасов в следствии снижения коэффициента остаточной нефтенасыщенности $K_{но}$ после закачки оторочки ASP.

Согласно расчетам, снижение $K_{но}$ на 25 % позволит мобилизовать и дополнительно добыть порядка 70 тыс. т остаточных запасов нефти на участке ОПР. Для подтверждения полученной эффективности технологии ASP в данных геолого-физических условиях необходим гидродинамический расчет на фильтрационной модели участка ОПР.

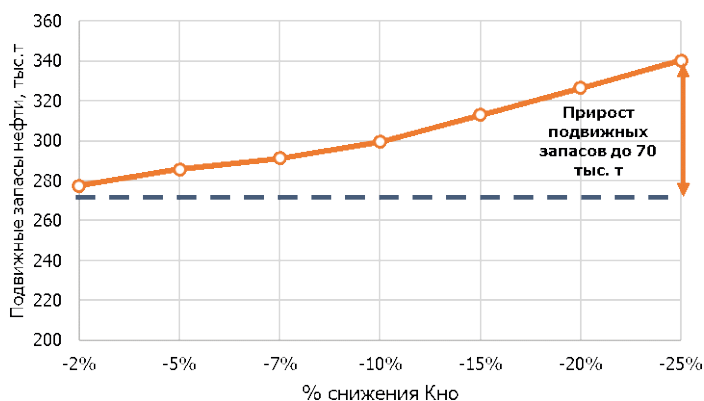


Рис. 1. Расчетная зависимость прироста подвижных запасов нефти от процента снижения коэффициента остаточной нефтенасыщенности

Список литературы

1. Ишков А.А., Мазитов Р.Ф., Хорюшин В.Ю. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2020. – №1. – С. 59–66.
2. Прочухан К.Ю. // Нефть. Газ. Новации, 2014. – №10. – С. 50–54.

ТЕРМООКСИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ДЕКАБРОМДИФЕНИЛОКСИДОМ

Та Куанг Кыонг

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

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

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – термореактивный полимер, обладающий высокой физико-механической прочностью, высокой термостабильностью, хорошей стойкостью к химическим агрессивным средам [1]. При производстве для снижения горючести ПДЦПД к нему часто добавляют различных антипиренов [2, 3].

В качестве антипирена для ПДЦПД широко применяется декабромдифенилоксид (ДБДФО) благодаря его высокой огнезащитной эффективности.

Целью данной работы является исследование влияния ДБДФО на термические характеристики композиции ПДЦПД.

Методика эксперимента. Для получения композиции ПДЦПД с ДБДФО необходимо повышать вязкость мономера так как используемый антипирен не растворяется в мономере. В качестве загустителя был использован каучук СКЭПТ-30 (в количестве 2%), который может вступать в сополимеризацию с мономером. ДБДФО добавлен к композиции с концентрацией 18%. Полимеризацию проводили при 180 °С в присутствии катализатора Граббса с концентрацией 0,01% (от массы мономера). Анализ проводили в воздухе с помощью термоанализатора SDT Q600. Скорость подачи воздуха 100 см³/мин. Скорость подъема температуры 5 °С/мин.

Тепловые эффекты и потери массы, фиксируемые при нагревании композиций ПДЦПД представлены в следующей таблице.

Результаты исследования показали, что потеря массы композиции ПДЦПД с СКЭПТ-30 начинается уже при температуре 90 °С, которая соответствует температуре начала деструкции СКЭПТ. Потеря массы образца без антипирена (31,02%) в этом интервале температур объясняется образованием низкомолекулярных продуктов при окислении двойных связей макромолекул каучука и ПДЦПД. Кроме этого потеря массы может быть связана с удалением циклопентадиена, образующегося при ретро-реакциях Дильса-Альдера. Масса образца с ДБДФО также немного уменьшается (5,98%) в результате раз-

ложения антипирена с образованием бромоводорода. Выделение бромоводорода разбавляет кислород воздуха, что замедляет процесс окисления. Это приводит к снижению теплового эффекта в этом температурном интервале (тепловой эффект для образца без антипирена: 3095,0 Дж/г; а для образца с ДБДФО: 570,8 Дж/г).

Деструкция основных цепей ПДЦПД для образца с ДБДФО начинается в области 425–485 °С с образованием низкомолекулярных углеводородных фрагментов. Тепловой эффект процесса их окисления составляет 299,3 Дж/г. Это значение в 4 раза больше у образца без антипирена (68,4 Дж/г), подвергнувшегося деструкции уже на предыдущей стадии. Деструкция ПДЦПД также подтверждается повышенной потерей массы образца с ДБДФО (29,32%).

Тепловой эффект и потеря массы обоих образцов в области температур от 485 до 561 °С соответствуют процессу полного сгорания. Можно отметить, что в этом температурном интервале величина теплового эффекта и потери массы практически не зависят от состава исследуемого образца.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что введение ДБДФО повышает термическую стойкость композиции ПДЦПД путем замедления процесса окисления двойных связей макромолекул ПДЦПД бромоводородом, образованным при разложении антипирена.

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/г) и потери массы (%) при деструкции композиции ПДЦПД

Композиция	Температурный интервал, °С		
	255–425	425–485	485–561
ПДЦПД+2% СКЭПТ-30	31,02%	15,94%	46,47%
	3095,0 Дж/г	68,4 Дж/г	3216,2 Дж/г
ПДЦПД+2% СКЭПТ-30+18% ДБДФО	5,98%	29,32%	50,82%
	570,8 Дж/г	299,3 Дж/г	6224,9 Дж/г

Список литературы

1. Ионова Е.И., Лялков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета, 2009. – Т. 314. – №3. – С. 106–111.
2. Zhang Yuqing. Flame-retardants, preparation method and modified polydicyclopentadiene composite material, preparation method // Патент КНР №104592301, 2016.
3. Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu и др. Flame-retardant polydicyclopentadiene composition, and thermosetting material and preparation method thereof // Патент КНР №102199252, 2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СОВМЕЩЕННОГО С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМ

С.А. Тапьев¹

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. А.А. Дьяконов^{1,2}

¹ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет» им. М.К. Аммосова
677013, Россия, Республика САХА (Якутия), г. Якутск, ул. Кулаковского, 46, tapuev97@mail.ru

²Институт физико-технических проблем Севера СО РАН
677000, Россия, Республика САХА (Якутия), г. Якутск, ул. Октябрьская, 1

Введение

Основными причинами поломок автотехники в зимний период эксплуатации является выход из строя резинотехнических изделий по причине низкой морозостойкости в сочетании с низкой агрессивностью к углеводородным средам. В связи с этим целью данной работы является исследование соотношения агрессивного бутадиен-нитрильного каучука и морозостойкого изопренового каучука в резиновой смеси на свойства эластомеров.

Теоретическая часть

Согласно литературному обзору [1], повышенной агрессивностью к углеводородным средам обладают резиновые смеси на основе фторкаучуков, эпихлоргидринового, бутадиен-нитрильного и поливинилхлоридного каучуков. Повышенной морозостойкостью [2] обладают эластомеры на основе силиконовых, бутадиеновых и изопреновых каучуков.

Для исследования свойств эластомеров на основе комбинации каучуков рассматривались сочетания бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 с изопреновым каучуком марки СКИ-3. Рецептура исследуемых резиновых смесей приведена в табл. 1.

В работе приводятся исследования упруго-прочностных свойств (ГОСТ 270-75), твердость по методу Шор А (ГОСТ 263-75), действие агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74) и остаточное деформационное сжатие (ГОСТ 9.029-74*).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования свойств эластомеров приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2 наибольшей прочностью обладает резиновая смесь на основе БНКС-18 – 16,5 МПа. По мере увеличения содержания каучука СКИ-3 в резиновой смеси происходит снижение прочностных свойств. Наибольшее значение относительного удлинения при разрыве наблюдается у резиновой смеси, имеющей соотношение каучуков БНКС-18 20 мас. ч. и СКИ-3 80 мас. ч. – 459%. С повышением содержания изопренового каучука в резиновой смеси происходит уменьшение твердости по Шор А, также с уменьшением содержания бутадиен-нитрильного каучука происходит снижение агрессивности эластомеров.

Установлено, что с повышением содержания СКИ-3 в резиновой смеси увеличивается относительное удлинение при разрыве, но понижается прочность, твердость, остаточное деформационное сжатие и агрессивность.

Таблица 1. Рецептура резиновых смесей на основе совмещения БНКС-18 с СКИ-3

№	Ингредиенты	Рецептуры					
		1	2	3	4	5	6
1	БНКС-18	100,0	80,0	60,0	40,0	20,0	–
2	СКИ-3	–	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
3	Стеариновая кислота	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
4	Каптакс	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
5	Дифенилгуанидин	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
7	Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
8	Технический углерод N550	50	50	50	50	50	50

Таблица 2. Свойства эластомеров на основе совмещения БНКС-18 с СКИ-3

Свойства вулканизатов	Рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
Er, %	241	214	192	301	459	425
fр, МПа	16,5	12,5	12,6	14,3	15,7	14,5
H, Шор А, усл. ед.	72,0	70,0	70,0	69,5	66,5	65,5
ΔQ, %	3,6	11,6	23,5	37,3	53,3	60,4
ОДС, %	58,4	51,8	55,5	61,6	64,2	62,3

Er, % – относительное удлинение при разрыве; fр, МПа – условная прочность при разрыве; H, Шор А, усл. ед. – твердость по Шору А; ΔQ, % – степень набухания в среде масла ВМГЗ; ОДС, % – остаточное деформационное сжатие.

Список литературы

1. Дик Дж.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 практических рекомендаций для решения проблем: Пер. с англ. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. – 352 с.
2. Мухин В.В., Петрова Н.Н., Капитонов Е.А., Афанасьев А.В. // Вестник СВФУ, 2016. – №6 (56). – С. 41–50.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТЕХНОГЕННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Тимерханов^{1,2}, Е.В. Елесин¹, П.Б. Дьяченко²
 Научный руководитель – к.т.н. П.Б. Дьяченко²

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

²ООО «Центр «Полимер» – РХТУ»
 125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская, 9, стр. 1

Совершенствование материалов и технологичной производства ремонтно-восстановительных работ на объектах транспортной инфраструктуры с высокой интенсивностью движения (автомобильные дороги, путепроводы, тоннели, взлетно-посадочные полосы и пр.), обеспечивающих бесперебойную эксплуатацию таких объектов и увеличение межремонтных сроков службы, является актуальной задачей, без решения которой невозможно полноценное использование транспортного потенциала.

Учитывая современные требования проведения текущих (плановых и аварийных) ремонтно-восстановительных работ (круглогодично при температурах вплоть до минус 30 °С, в максимально сжатые сроки) наиболее перспективным является разработка ремонтных составов на основе высоконаполненных полимерминеральных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпокси(мет)акриловых смол, отверждающихся в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем пероксид бен-

зоила – третичные амины в широком диапазоне температур без дополнительного нагрева [1–3].

При этом, учитывая всё возрастающие антропогенные нагрузки на окружающую среду, особое значение начинает приобретать рациональное использование природного и техногенного сырья. Причем наиболее перспективным является применение твердых мелкозернистых техногенных отходов (золы-уноса, пыли производства строительных материалов и т.п.), которые могут быть использованы наряду с традиционными кварцевыми песками в качестве наполнителей, общее количество которых составляет более 80% от общей массы высоконаполненных полимер-минеральных композиционных материалов.

В тоже время необходимо отметить, что природа и дисперсность наполнителей могут оказывать значительное влияние на процесс полимеризации и характеристики формирующейся в их присутствии полимерной матрицы, что обуславливает необходимость проведения комплексных исследований.

Цель настоящей работы – исследование влияния широко распространенных техногенных наполнителей (каменноугольная и бурогоугольная золы-уноса, керамзитовая пыль) на закономерности отверждения и процесса набора прочности высоконаполненных полимерминеральных композиционных материалов на основе эпокси(мет)акриловых смол в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы пероксид бензоила – третичные амины.

Прочность на сжатие ПКМ определяли по ГОСТ 10180 (пресс испытательный электрогидравлический ПИ-2000-ПИ-А) и по ГОСТ 22690 (ударно-импульсный измеритель прочности ОНИКС-2.5), сопоставление данных проводили по специально установленным градуировочным зависимостям.

Выявлено, что химический состав техногенных наполнителей оказывает существенное влияние на закономерности процесса набора проч-

ности высоконаполненных акриловых ПКМ. При этом использование зол-уноса в количестве до 20 мас. % может привести как к повышению прочности на сжатие высоконаполненных ПКМ более чем на 20% (в случае каменноугольной золы-уноса), так и к значительному ингибированию процесса радикальной полимеризации эпокси(мет)акриловых смол в присутствии редокс-системы пероксид бензоила – третичные амины, характерному для бурогоугольной золы-уноса и проявляющемуся в резком росте времени начала отверждения при значительном ухудшении физико-механических показателей ПКМ (снижение прочности на сжатие более чем в 1,5 раза). Аналогичный ингибирующий эффект, но в гораздо меньшей степени, проявляет и керамзитовая пыль: прочность на сжатие понижается на 14%, при одновременном увеличении времени начала отверждения и снижении эффективной константы скорости набора прочности.

Список литературы

1. Рыбалко В.П. и др. // Журн. прикл. химии, 2014. – Т. 87. – №9. – С. 1362–1367.
2. Дьяченко П.Б. Дисс. ... канд. техн. наук. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 269 с.
3. Тимерханов С.А. и др. Высоконаполненные полимерные композиты на основе эпокси(мет)

акриловых смол // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых / Томский политехнический университет. – Томск, 2019. – С. 575–576.

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Я.В. Третьяков, С.О. Савичева

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Объектом модификации является атактический полипропилен (АПП), в связи с низкой температурой размягчения и высокой вязкостью, имеющий малое место применения.

Для изменения структуры АПП проводят его модификацию. Модификация атактического полипропилена основана на внедрении в цепь полимера функциональных групп, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики. Одним из способов модификации является привитая сополимеризация.

Основной метод получения прививки сополимеров – свободно радикальная прививка, ко-

торая осуществляется путем реакции передачи цепи [1].

Образующийся макрорадикал АПП способен присоединять молекулы малеинового ангидрида (МА) в связи с тем, что МА является донором электронов. Прививка МА к АПП приводит к образованию карбоксильных и карбонильных групп в цепи АПП. Эти реакционные группы в составе макромолекулы АПП можно использовать для дальнейшей модификации АПП, что вероятно, может привести к получению материала с лучшими эксплуатационными характеристиками.

Исходный АПП, являющийся объектом исследования, имеет температуру размягчения 80 °С, молекулярную массу – 15000.

В данной работе в качестве инициаторов радикальной полимеризации использовали пероксид бензоила и лиладокс (дицетилпероксидкарбонат). Данные вещества способны распадаться на свободные радикалы, тем самым активируя третичный атом углерода в молекуле АПП.

Предварительно были подобраны два растворителя – гептан и ксилол. Данные по растворимости АПП и МА в используемых растворителях представлены в таблице 1.

Таблица 1. Растворимость реагентов в используемых растворителях

Растворитель	АПП, %	МА, %
Гептан	93	–
Ксилол	71	72

Методом инфракрасной спектроскопии определили структуру полученного сополимера.

Таблица 2. Зависимость выхода привитого сополимера от используемого инициатора

Инициатор	Растворитель	Выход, %	T _{раз} , °С	T _{пл} , °С	Мол. масса
Лиладокс	Ксилол	71,83	93	104	27000
	Гептан	52	92	97	25000
Перекись бензоила	Ксилол	78,16	93	97	20000
	Гептан	67,66	91	104	20000

Список литературы

1. Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. и др. *Технология полимерных материалов*. – СПб.: Профессия, 2020. – 536 с.

Результаты спектроскопии свидетельствуют о наличии полос поглощения групп, характерных для:

- АПП: –CH₃ (1457 см⁻¹), –CH₂ (1375 см⁻¹) и –СН (2913 см⁻¹);
- ангидридов карбоновых кислот –С–О–С группы: 972 и 1161 см⁻¹;
- ангидридов карбоновых кислот –С=О группы: 1706 см⁻¹;
- карбоксильных и гидроксильных групп: 3000–3200 см⁻¹;
- двойных связей: 1500–1600 см⁻¹.

На основании полученных данных спектра можно сделать вывод, что взаимодействие АПП с малеиновым ангидридом происходит, не затрагивая кратные связи.

Зависимость выхода привитого сополимера от используемого инициатора представлены в таблице 2.

Таким образом, модификация АПП малеиновым ангидридом позволила получить материалы, обладающие характеристиками отличительными от исходного полимера.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Г.Р. Фазылзянова, Е.С. Охотникова

Научные руководители – д.х.н., в.н.с. Т.Н. Юсупова; д.х.н., зав. лаб. Ю.М. Ганеева

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН

420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8, arbuzov@iopc.ru

Введение в битум термопластичных полимеров, среди которых наиболее эффективным для модификации битумов является полиэтилен (ПЭ), позволяет существенно улучшить их реологические характеристики [1]. В среде

битумных компонентов ПЭ формирует трехмерную сетку, жесткие сегменты которой образованы кристаллитами, а эластичная матрица – набухшей аморфной частью полимера [2]. Плавления кристаллитов ПЭ в битуме проис-

ходит в диапазоне температур 90–130 °С, а вид кривой теплового потока зависит от состава битума. Кроме того, термическое поведение системы ПЭ – битум определяет реологические свойства битум-полимерных вяжущих (БПВ) [2]. В связи с этим исследования, посвященные изучению термического поведения БПВ, в частности процессов кристаллизации ПЭ в углеводородных (УВ) средах различного состава, являются актуальными.

В данной работе представлены результаты исследования процессов кристаллизации трех вторичных ПЭ (R-ПЭ), содержащих преимущественно ПНД (R-ПЭ1), ЛПВД (R-ПЭ2) и ПВД (R-ПЭ3), в средах углеводородных растворителей (декана, декалина и ксилола). Показатель текучести расплава (ПТР) R-ПЭ1, R-ПЭ2 и R-ПЭ3 равен 0,36, 1,77 и 2,34, соответственно.

Измерения проводились на калориметре Setaram 80. 200 мг ПЭ помещали в 3 мл растворителя и нагревали до 150 °С со скоростью 10/мин, затем выдерживали в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1 °С/мин.

В ходе охлаждения на кривых теплового потока регистрировался экзотермический эффект кристаллизации полиэтилена в среде углеводородных растворителей. В случае R-ПЭ1 и R-ПЭ2 экзотермический эффект достаточно узкий (разница между температурой начала кристаллизации и минимумом составляет от 4 до 11 °С) и имеет один минимум. В случае R-ПЭ3 ширина эффекта плавления практически в два раза больше, и он имеет два минимума.

При этом высокотемпературный минимум эффекта кристаллизации по температурам совпадает с минимумом эффекта кристаллизации R-ПЭ2, который содержит преимущественно ЛПВД. Это доказывает, что в среде УВ растворителей вторичный ПЭ кристаллизуется в виде отдельных фаз.

Список литературы

1. Yu X., Burnham N.A., Granados-Focil S., Tao M. // *Fuel*, 2019. – V. 254. – P. 115509–115526.
2. Okhotnikova E.S., Ganeeva Yu. M., Frolov I.N., Yusupova T.N., Firsin A.A. // *Petroleum Science and Technology*, 2018. – V. 36(5). – P. 356–360.

Минимум эффекта кристаллизации ПЭ в среде углеводородов смещен в сторону более низких температур по сравнению с минимумом эффекта кристаллизации в воздушной среде. Величина данного сдвига зависит от состава среды: в случае декана сдвиг минимальный (22–25 °С), в случае декалина – максимальный (40–46 °С). Как известно, при кристаллизации в растворе молекулы полиэтилена адсорбируют молекулы растворителя, что приводит к смещению температуры кристаллизации в сторону более низких температур и к образованию дефектных кристаллов [3]. Обнаруженная тенденция смещения температур кристаллизации в углеводородных растворителях различной природы, по-видимому, связана с размером молекул растворителя. Адсорбция полиэтиленом молекул декалина, имеющего большие размеры, в большей степени увеличивает дефектность кристаллитов, чем адсорбция линейных молекул декана.

Таким образом, показано, что вторичные ПЭ, представляющие собой смесь ПНД, ЛПВД и ПВД, в УВ растворителях формируют отдельные фазы, образованные молекулами линейного и разветвленного строения. Установлено влияние молекул структуры растворителя на температуру кристаллизации вторичных ПЭ в растворе.

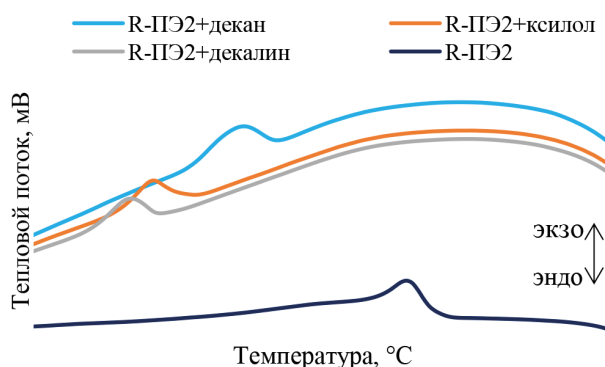


Рис. 1. Кривые теплового потока ПЭ в углеводородных растворителях

3. Вундерлих Б. *Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов.* – М: Мир, 1979. – 574 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Н.С. Худайбергенов, К.М. Сартбаева, Т.К. Искакова
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.М. Жунусбекова

Satbayev University

050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сапбаева, 22а, nur_kudaibergen@mail.ru

Особый интерес представляют взаимопроникающие сетки (ВПС), которые можно охарактеризовать как каркас, состоящий из комбинации двух сетчатых полимеров [1]. Принципиальное действие гидрофильного полимера при попадании в водную среду заключается в поглощении им большого количества воды и набухании благодаря его сетчатой структуре. Уникальное строение силикат содержащих ВПС позволяет улучшить водные и физические свойства почвы, повысить всхожесть семян, устойчивость растений к дефициту влаги и действию засухи, предотвратить смываемость плодородной части почвы [2].

Интеркаляционной полимеризацией синтетических мономеров синтезированы новые полимер-силикатные композиционные материалы на основе хитозана (ХТ) и 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА), модифицированные слоистыми силикатами содовой активации. В работе использована глина Дарбазинского месторождения, проведен анализ вещественного состава до активации. С целью увеличения содержания обменных подвижных катионов осуществлена активация глины раствором карбоната натрия, что обеспечило обогащение катионами более подвижного элемента [3]. Изучено влияние дисперсности полимерных композитов на сорбционную способность полимерных композитов. Данное исследование интересно с практической точки зрения с целью дальнейшего применения композитов в качестве влагосорбентов. Изучены

полимерные композиты различной массы и дисперсности ($d=0,3-0,5$ мм). Установлено, что степень набухания напрямую зависит от различных дисперсных состояний полимерного композита. Исследование механических характеристик показало, что гидрогель оказался механически прочным и его наружная поверхность не была подвержена изменениям. Однако эластические свойства относительно эффективной плотности сшивки становятся более низкими при использовании в качестве адсорбционного материала.

Методом ИК-спектроскопии установлено взаимодействие между ХТ-ГЭА и бентонитовым наполнителем (рисунок 1 а, б). В спектре б появляются интенсивные полосы поглощения при 1072 см^{-1} и $1157,29\text{ см}^{-1}$, характерные для связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ и валентным колебаниям мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$.

Полосы поглощения связанной ОН-группы обнаружены в спектрах образцов при 3251 см^{-1} соответственно, которые имеют среднюю интенсивность и характеризуются малой структурированностью. Полосы с частотами 1683 , 1703 и 1716 см^{-1} , обусловлены поглощением деформационных колебаний гидроксильной группы бентонитов. Все описанное позволяет предположить образование полимер-силикатных соединений, обеспечивающие формирование сшитой трехмерной структуры с химически встроенным в нее бентонитовым наполнителем. Снимки растрового электронного микроскопа указывают на наличие пористой и однородной структуры,

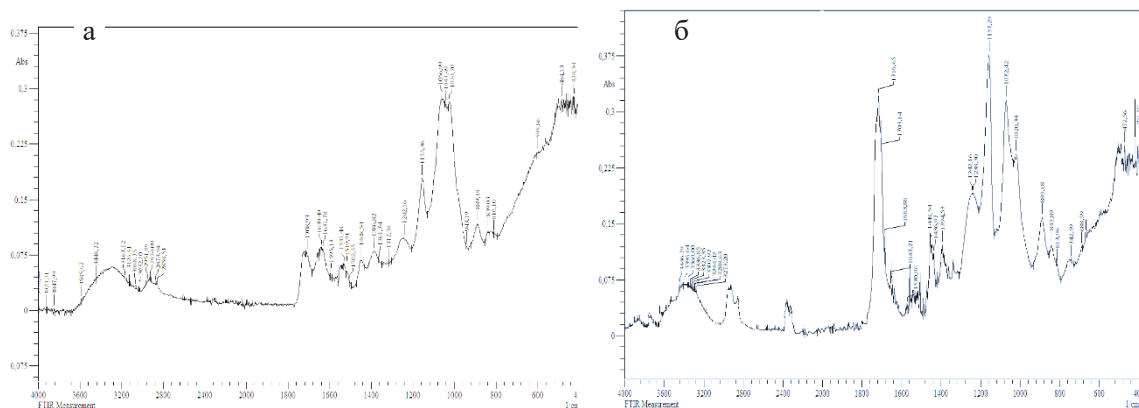


Рис. 1. ИК-спектры: а – исходный образец ВПС; б – полимер-силикатный композит

что свидетельствует о самодиспергации в процессе получения композиции.

Таким образом, синтезированные путем интракальционной полимеризации ВПС на основе природных и синтетических полимеров могут

быть предложены в качестве потенциальных влагосорбентов.

Работа выполнена при поддержке КН МОН РК, ИРН проекта AP08956439.

Список литературы

1. Будников В.И., Синкин В.В., Стрельников В.Н. // Журн. прикл. хим., 2010. – Т. 83. – №8. – С. 1233–1408.
2. Смагин А.В., Садовникова Н.Б. Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава. – М.: МАКС Пресс, 2009. – 208 с.
3. Ray S.S, Okamoto M. // Progress in Polymer Science, 2003. – V. 28. – P. 1539–1641.

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-МЕТИЛ АЦЕТАТА

Д.В. Чекменёва, Н.А. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ А.А. Ляпков

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

5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетат – перспективный мономер для синтеза полимеров методом ROMP (метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла) [1]. Кислородсодержащие мономеры на основе норборнена, в частности, 5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и её производные, играют значимую роль в качестве промежуточных соединений при получении биологически активных и фармацевтических веществ. Полимеры на основе норборнендикарбоксимидов обладают высокой теплостойкостью, превосходной оптической прозрачностью, эффективными пленкообразующими характеристиками, низким поглощением влаги и высокими механическими свойствами [2, 3].

Объектом исследования данной работы является 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетат, предметом исследования – условия его синтеза.

Способ получения исследуемого мономера заключался в проведении реакции между эндиновым ангидридом и гидрохлоридом метилового эфира аминокислоты в присутствии триэтиламина [3]. В рамках данной работы было исследовано влияние растворителя и времени синтеза на выход продукта.

Из таблицы 1 видно, что наибольший выход мономера был получен при использовании то-

луола, предварительно осушенного металлическим натрием.

Далее был проведен ряд экспериментов, различающихся продолжительностью по времени: от 1 до 15 часов (рис. 1).

Из рисунка 1 следует, что выход является максимальным в диапазоне 5–7 часов. Повторное проведение синтезов показало, что 5 часов достаточно для получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата высокой чистоты с выходом 89,9%. На рисунке 2 представлена хроматограмма очищенного мономера, полученная методом хроматомасс-спектрометрии.

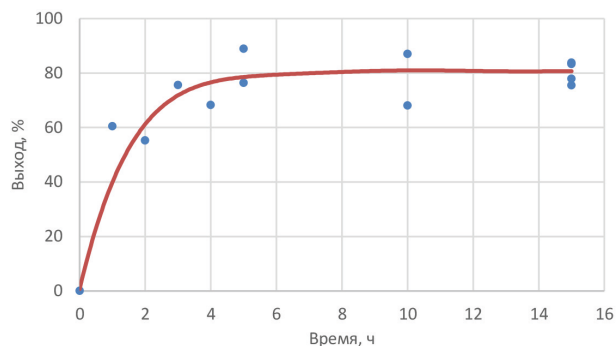


Рис. 1. Зависимость выхода продукта от времени синтеза

Таблица 1. Исследование влияния растворителя на выход продукта

№ п/п	Шифр	Растворитель	Время, ч	Температура, °С	Выход, %
1	SNA-110	Толуол	15	110	78,9
2	SNA-111	Нефрас	15	110	23,0
3	SNA-112	Хлороформ	15	110	72,4
4	SNA-113	О-ксилол	15	110	76,3
5	SNA-117	Толуол (осушен Na)	15	110	83,3

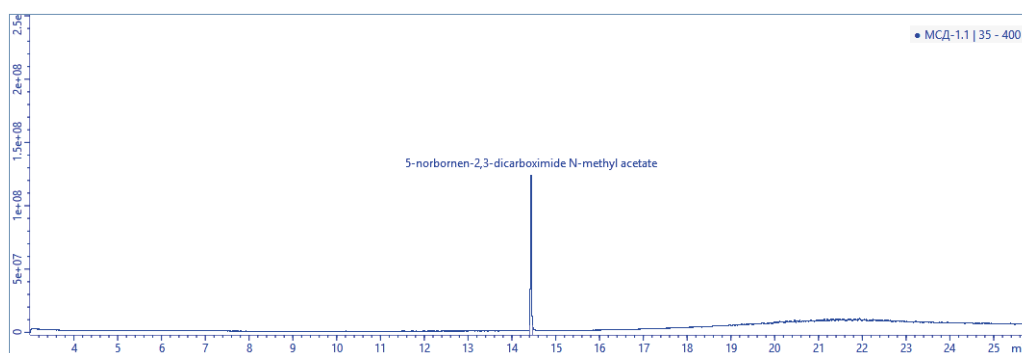


Рис. 2. Хроматограмма очищенного 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата

Список литературы

1. A.M. Spring, D. Maeda, M. Ozawa, K. Odoi. An analysis of the structural, thermal and optical characteristics as well as the electrical resistivity of tert-butylidiphenylsilyl substituted poly(norbornene-dicarboximide)s // *Polymer*, 2015. – 56. – P. 189–198.
2. O.T. Gunkara, I. Kulu, N. Ocal, D.E. Kaufmann. Synthesis of arylated norbornyl amino acid esters // *Monatsh Chem.*, 2010. – P. 1237–1243.
3. А.Р. Бейсенбаев, Н.А. Смирнова. Синтез и полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетата // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 29 мая 1 июня 2017 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – 141. – С. 456–457.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРА ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ДИ(1,1,7-ПЕРФТОРГЕПТИЛ) БИЦИКЛО[2.2.1] ГЕПТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОКСИЛАТОМ

В.М. Штекляйн

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

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

Постоянная потребность в различных материалах для трибосистем, которые должны иметь высокую надежность технических устройств, стимулирует поиски новых полимерных материалов, обеспечивающих создание изделий с высокими заданными эксплуатационными характеристиками [1].

Трибологические свойства характеризуют применимость полимерных материалов в узлах

трения [2]. Коэффициент трения является широко распространённой трибологической характеристикой, который по определению равен отношению силы трения к нормальной нагрузке.

Способов улучшения условий взаимодействия в парах трения «металл-полимер» является, как полимеризационная модификация уже существующих полимеров, так и наполнение полимеров антифрикционными добавками.

В настоящей работе был использован первый способ.

Целью настоящей работы является изучение трибологических характеристик сополимера дициклопентадиена с ди(1,1,7-перфторгептил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата методом «индентор-диск» при различных значениях нагрузки.

Исследования проводились в стандартных условиях при следующих значениях нагрузки: 1 Н, 3 Н, 6 Н, 8 Н, 10 Н; линейная скорость движения индентора – 50 см/с; длина пробега 600 м; температура 25 °С. Материал индентора – сталь ШХ-15. Содержание ди(1,1,7-перфторгептил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата в сополимере составляет 10%.

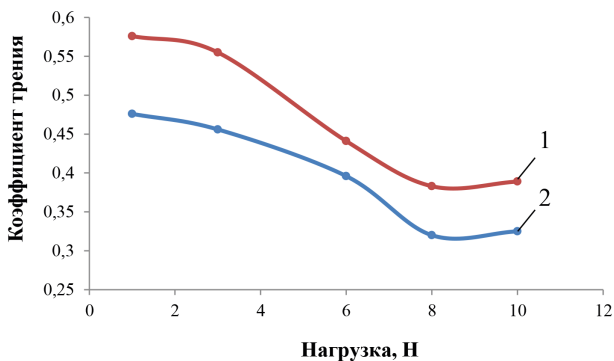


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от нагрузки: 1) – максимальный; 2) – средний

Зависимость коэффициентов и силы трения от нагрузки, приложенной к индентору, представлены на рисунках 1, 2.

Из рисунка 1 видно, что зависимость коэффициента трения от величины давления на индентор имеет минимум в области 8 Н. Дальнейшее увеличение коэффициента трения с увеличением приложенной нагрузки, свидетельствует о начале разрушений образца полимера.

Ранее, рядом авторов было установлено, что коэффициент трения пластиков не зависит от нагрузки [2]. Однако в данной работе наблюдаются изменения коэффициента трения при увеличении приложенной нагрузки к индентору (рис. 1), при этом одновременно с ростом нагрузки растет сила трения (рис. 2).

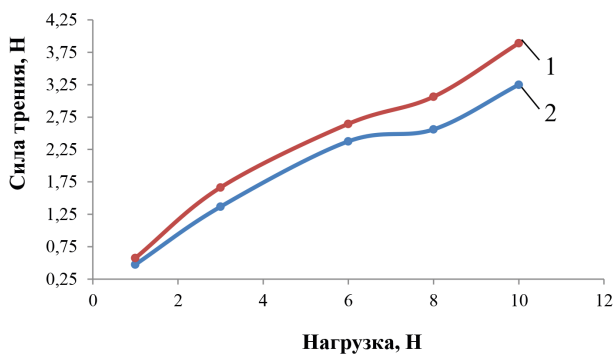


Рис. 2. Зависимость силы трения от нагрузки: 1) – максимальная; 2) – средняя

Список литературы

1. Трибофизика металлов и полимеров: монография / Ю.К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.
2. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

СОЗДАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ИХ СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Д.А. Ясен

Научные руководители – д.т.н., профессор Я.В. Казаков; к.т.н, доцент М.А. Холмова

ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»
Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д.17

В настоящее время ЦБП выпускает множество видов бумаги и картона. Многообразие выпускаемой продукции связано с существованием большого количества полуфабрикатов, обладающих различными свойствами. При выборе нужного вида волокнистого материала руковод-

ствуются его стоимостью и бумагообразующими свойствами, т.е. теми свойствами, которые определяют достижение требуемых свойств изготавливаемой бумаги. Поэтому знание бумагообразующих свойств полуфабрикатов приобретает всё большую значимость.

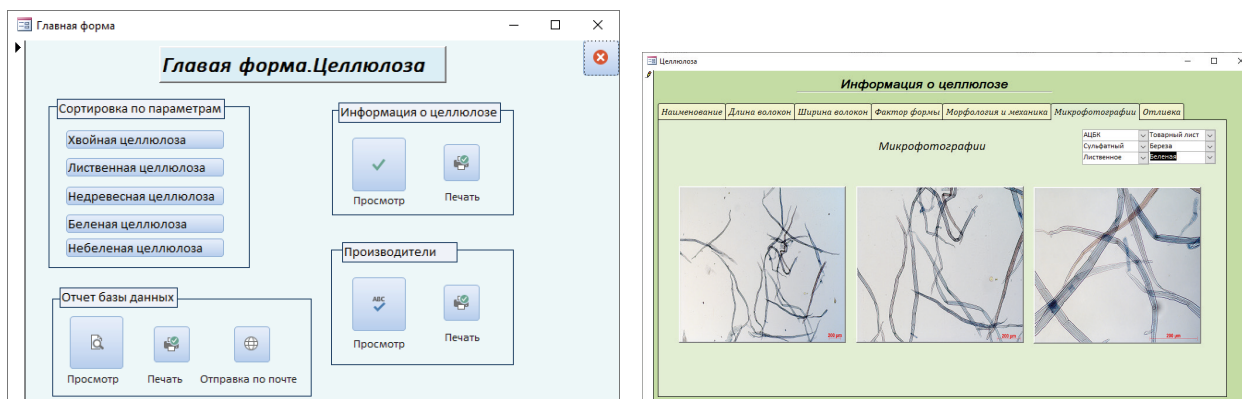


Рис. 1. Главная и основная формы базы данных

В России на данный момент отсутствует единая информационная система по бумагообразующим свойствам волокнистых полуфабрикатов российских производителей. Концепция баз данных предполагает использование интегрированных средств хранения информации, позволяющих обеспечить централизованное управление данными и обслуживание ими многих пользователей. Создание базы данных для хранения и использования информации о бумагообразующих свойствах является актуальной, т.к. позволяет выполнить отбор и сравнительный анализ полуфабрикатов по производителям, сырью, способу делигнификации, способу сушки.

В качестве объектов исследования выступили образцы целлюлозы и полуцеллюлозы, полученной в производственных и в лабораторных условиях. Свойства образцов были определены с использованием оборудования ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (САФУ имени М.В.Ломоносова, г. Архангельск).

У каждого из образцов измерены структурно-морфологические характеристики на анализаторе волокна FiberTester, сделаны цифровые снимки микроскопических препаратов в проходящем свете, снимки отливок целлюлозы в отраженном свете, определена способность к размолу, фундаментальные свойства волокна. Физико-механические свойства определены у лабораторных стандартных отливок.

База данных спроектирована и реализована в СУБД Microsoft Access.

Для работы с базой разработаны экранные формы, рисунок 1. Основная форма – отображе-

Россия АЦБК	Сульфатный	Лиственное	Беленая
	Средняя длина волокна, мм	0,948	
	Средняя ширина, мкм	22,00	
	Средний фактор формы, %	89,8	
Россия Учебная лаборатория	Сульфатный	Недревесное	Небеленая
	Средняя длина волокна, мм	0,763	
	Средняя ширина, мкм	20,13	
	Средний фактор формы, %	92,7	
Россия АЦБК	Сульфатный	Хвойное	Беленая
	Средняя длина волокна, мм	2,113	
	Средняя ширина, мкм	26,17	
	Средний фактор формы, %	83,0	

Рис. 2. Лист отчета базы данных

ние и ввод информации о волокнистых полуфабрикатах. Поскольку информации очень много, она разбита на группы и сгруппирована на отдельных вкладках формы.

Для поиска и вывода информации разработан набор запросов и отчетов. Фрагмент одного из вариантов отчета представлен на рисунке 2.

Представляемая база является основой для дальнейшего ее развития. В будущем предполагается ее расширение по перечню полуфабрикатов, дополнение информации по физико-механическим показателям и усовершенствование системы поиска, отбора и представления данных.

Созданная база данных будет полезна широкому кругу специалистов целлюлозно-бумажной промышленности, контрольных и исследовательских лабораториях и научно-исследовательских институтах отрасли, а также студентам и преподавателям соответствующих вузов.

Секция 9

Химия и химическая технология (для школьников)

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ПРОГРАММЫ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В СТАРШИХ КЛАССАХ В РАМКАХ ПОДГОТОВКИ К УЧАСТИЮ В ОЛИМПИАДАХ ВЫСОКОГО УРОВНЯ

П.В. Прасолов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pvp11@tpu.ru

В настоящее время наблюдается повышенный интерес со стороны школьников старшей возрастной параллели к участию в олимпиадах по химии. В первую очередь такой интерес вызван возможностью получения льгот при поступлении в ВУЗы. Наиболее актуальными в этом отношении являются олимпиады первого уровня перечня РСОШ и всероссийская олимпиада школьников.

По состоянию на 2020–2021 учебный год в перечень РСОШ входит 83 олимпиады [1]. Каждая из них имеет свои особенности проведения и различную структуру заданий, а уровень требуемых знаний и навыков часто существенно превышает школьную программу. Вследствие этого является актуальной разработка общего подхода к подготовке школьников к участию в таких мероприятиях.

Несмотря на обилие различных интернет ресурсов и нескольких печатных изданий [2, 3], содержащих материалы для олимпиадной подготовки, единого подхода по данному вопросу нет.

В ходе детального анализа данных двух крупнейших интернет порталов тематики олимпиадной подготовки [4, 5] мы смогли выявить основные темы и разделы химии, лежащие в основе олимпиадных заданий. В большинстве случаев уровень требуемых знаний и темы близ-

ки к материалу университетской программы, за исключением разделов, требующих знания математического анализа и умения решать дифференциальные уравнения.

С учетом вышесказанного нами было установлено, что по разделам общей, неорганической и физической химии наиболее оптимальными являются учебники Н.С. Ахметова [6] и М.Х. Карапетьянца [7], а органическую химию школьникам проще осваивать по учебнику [8].

В соответствии с содержанием приведённых учебных пособий мы разработали модульную учебную программу для подготовки школьников старших классов к участию в высокоуровневых олимпиадах. При составлении программы так же была учтена тенденция к использованию в качестве основ для задач по органической химии результатов недавних научных исследований, которая наблюдается наиболее явно в заключительном и региональном этапах ВсОШ. Поэтому в содержание программы были включены сведения из учебника по основам органического синтеза В.А. Смита и А.Д. Дильмана [9].

Таким образом, разработанная учебная программа представляет интерес как универсальная система, подходящая под содержание подавляющего большинства олимпиад школьников по химии.

Список литературы

1. Об утверждении перечня олимпиад школьников и их уровней на 2020/2021 учебный год: приказ Министерства науки и высшего об-

разования Российской Федерации от 27 августа 2020 г. №1125. – Доступ из справ.-правовой системы Гарант. – Текст: электронный

2. Еремин В.В. *Теоретическая и математическая химия для школьников. Подготовка к химическим олимпиадам.* – М.: МЦНМО, 2007. – 392 с.
3. *Химия: сборник олимпиадных задач. Школьный, муниципальный, региональный этапы. 9–11 классы : учебно-методическое пособие / Под ред. В.Н. Доронькина.* – Изд. 4-е. – Ростов н/Д: Легион, 2013. – 280 с. – (Готовимся к олимпиаде.)
4. *Школьные олимпиады по химии // Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.* – М., 1997–2021. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/> (дата обращения: 18.01.2021).
5. *Олимпиады для школьников [Электронный ресурс].* URL: <https://olimpiada.ru>. (дата обращения: 18.01.2021).
6. Ахметов Н.С. *Неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп.* – М., «Высшая школа», 1975. – 672 с. С ил.;
7. Карпетьянц М.Х., Дракин С.И. *Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов.* – 4-е изд., стер. – М.: Химия, 2000. – 592 с.: ил.;
8. Травень В.Ф. *Органическая химия: учебник для вузов; в 2 т. / В.Ф. Травень.* – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
9. Смит В.А. *Основы современного органического синтеза : учебное пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман.* – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.: ил.

РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Д.Е. Баянова¹, А.С. Перевощикова¹, А.А. Кирдяшкина¹,
Д.А. Костерина¹, Г.М. Добровольская¹, Н.А. Климов²
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор О.Н. Чайковская³
Наставники – м.н.с. В.С. Чайдонова⁴; ст., М.В. Ашмарина³

¹МБОУ «Школа №30»

655001, Россия, Республика Хакасия, г. Абакан, ул. Пушкина, 72, 10 класс, 8ktnlfif@mail.com

²МБОУ «Рыбаловская СОШ»

634518, Россия, Томская обл., Томский р-н, с. Рыбалово, ул. Пионерская, д. 3, 9 класс
n.a.klimov@yandex.ru

³Национальный исследовательский Томский Государственный Университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36, tchon@phys.tsu.ru

⁴ФБУЗ «Центр Гигиены и Эпидемиологии в Республике Хакасия»
655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 66, krayvlada0523@mail.ru

Работа направлена на разработку метода для определения антибиотиков при помощи флуоресценции, что может кардинально упростить обнаружение антибиотиков в продуктах, что является основной целью данной работы. Основными же задачами можно назвать максимальное упрощение и оптимизацию данной методики, чтобы ее можно было максимально качественно использовать на большинстве антибиотиках. Таким образом, данная работа имеет хорошие перспективы на полноценную работу и применение в сфере здравоохранения. Сегодня антибиотики являются важной частью жизни человека. Ведь мы используем их не только чтобы самим вылечиться от болезней, но также и в животноводстве, рыбоводстве, сельском хозяйстве. Антибиотики используются и для лечения животных,

и для стимуляции их роста, и для дальнейшей консервации продуктов.

Сам принцип работы антибиотиков скрыт в названии: «анти» – против, «биотик» – жизнь. Антибиотики убивают не только вредные бактерии, но и всю полезную микрофлору. Также они имеют свойство скапливаться в живых тканях организмов, поэтому часто в пищевых продуктах присутствуют остатки антибиотиков, которые влияют на человека. Если эти остатки превышают предельно допустимую концентрацию, то такие продукты нельзя допускать до полок магазинов. Поэтому важно найти быстрый и надежный способ определения количества антибиотиков в пищевых продуктах, чтобы контролировать их концентрацию. Метод флуоресцентного анализа может стать таким способом. Этот метод имеет возможность фиксировать

концентрацию веществ при низких концентрациях, не требует большого количества времени и средств. Флуоресценция - явление испускания света веществом при его облучении возбуждающим светом. Так как антибиотики в большинстве своем обладают очень слабой флуоресценцией, либо не обладают ею вовсе, мы собираемся использовать флуоресцентные зонды. Принцип их работы заключается в том, что при поглощении света зондом флуоресценция (длина волны и интенсивность флуоресценции) зависит от микроокружения. Поэтому по изменению флуоресцентных характеристик зондов можно определить наличие других соединений в окружении.

Метиленовый синий (МС) и метиленовый зеленый (МЗ) долгое время использовали для окраски хлопка, бумаги, кожи и т.д. Но также

известно, что они обладают флуоресценцией. А в нашем исследовании будут получены спектры испускания МС и МЗ в различных растворителях. Исследуемые образцы (антибиотик+флуоресцентный зонд) будут исследованы с помощью метода лазерно-индуцированной флуоресценции. Это метод, в котором молекула возбуждается, происходит переход электрона в системе электронно-возбужденных состояний до состояния с большей энергией, после чего происходит релаксация и молекула флуоресцирует. В таблице 1 приведены физико-химические свойства используемых растворителей. На рисунке 1 приведены структурные формулы МС и МЗ.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-32-90116.

Таблица 1. Свойства растворителей

Название растворителя	$\lambda_{\text{полл}}, \text{нм}$	n_D	ϵ_0	SA	SB	f(ϵ)
Этанол	210	1,3613	25,2	0,400	0,658	24,3
Вода	200	1,333	78,3	1,062	0,025	0,490
Хлороформ	245	1,4456	4,724	0,047	0,071	0,355

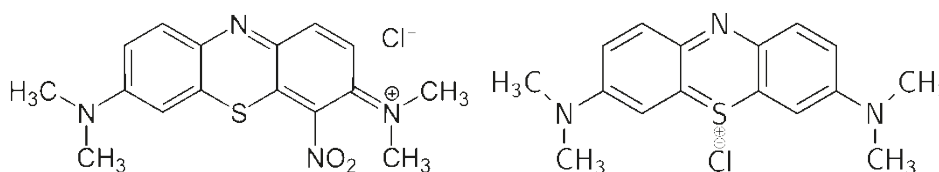


Рис. 1. Структурные формулы метиленового зеленого и метиленового синего

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ Г. УЛАН-УДЭ

Т.А. Бунаев, О.И. Панарек

Научный руководитель – учитель химии СОШ №63, О.И. Панарек

МАОУ СОШ №63

670031, Россия, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, 113 кв., д. 4, bunayev03@mail.ru

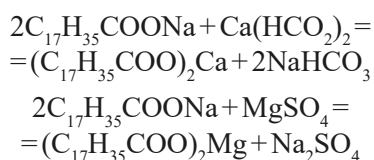
Вода является одним из основных компонентов жизни на Земле. С развитием науки и техники человек научился применять ее в разных видах своей деятельности. На гидроэлектростанциях течение воды позволяет получать энергию, в двигателях вода служит охлаждающим агентом, а в химии вода – один из главных растворителей [1]. Однако самым главным применением воды было и всегда остается потребление ее вместе с пищей в том или ином виде. Поэтому очень важно, чтобы вода была надлежащего качества, так как она выводит из организма

токсины, регулирует температуру тела, помогает пищеварению, а также влияет на многие другие процессы организма, поскольку человек в среднем состоит на 60% из воды [2].

Таким образом, представленная работа имела цель выяснить качество воды в Улан-Удэ, поставляемой по городскому трубопроводу. Для проведения эксперимента были взяты образцы из трех районов города: Октябрьского, Железнодорожного и Советского.

Использованный для определения жесткости воды способ основан на том, что хозяйствен-

ное мыло трудно вспенивается в жесткой воде. Поскольку мыло является натриевыми солями жирных органических кислот, в которых анионы придают раствору мылкость. То есть, пена появится только тогда, когда будут связаны все молекулы кальция и магния согласно реакциям [3]:



Данные реакции осуществимы, потому что сильный катион натрия связывается с катионами неорганических кислот более сильных, чем органическая [4]. В результате образуются нерастворимые соединения, оседающие на дне измерительного стакана и, таким образом, жирные анионы выводятся из раствора в виде пены.

На основании этого, можно измерить количество мыла, ушедшее на вспенивание и рассчитать жесткость воды.

Для проведения испытаний был взят измерительный стакан диаметром 60 мм, в который была налита дистиллированную воду до отметки в 70 мм. После чего в стакан был добавлен 1 грамм 72% хозяйственного мыла. Таким образом, в каждых 10 мм уровня мыльного раствора в стакане содержится то количество мыла, которое необходимо, чтобы связать кальциевые и магниевые соли жесткости, количество которых соответствует 0,4°Ж на 1 литр воды. Далее в другой сосуд было налито 0,5 литра исследуемой трубопроводной воды. Затем к исследуемому образцу был медленно добавлен мыльный раствор из измерительного стакана до появления устойчивой белой пены. При этом, для интенсификации реакции необходимо размешивать образец. Необходимо добиться появления

устойчивой пены на поверхности, что является качественным показателем завершения реакций связывания.

Для получения результатов необходимо определить количество мыльного раствора, вылитого в образец – то есть, измерить, насколько изменился его уровень в измерительном стакане. Так как объем образца равен 0,5 литров, то каждые 10 мм раствора связали количество солей, соответствующее 0,8°Ж.

Таблица 1. Результаты определения жесткости

Район города	Изменение уровня раствора, мм	Жесткость воды, °Ж
Железнодорожный	74	5,9
Советский	68	5,4
Октябрьский	79	6,3

Таким образом было установлено, что в Советском районе водопроводная вода соответствует стандартам СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГН 2.1.5.1315-03. Тем не менее, в Железнодорожном районе несмотря на то, что значение находится в пределах нормы, это максимальное значение согласно приведенным выше документам. В Октябрьском же районе вода не соответствует этим нормам и превышает их на 0,3°Ж. Поэтому нуждается в фильтрации с помощью угольных фильтров, которые смогут снизить ее жесткость за счет все тех же реакций связывания катионов жесткости. Если данная проблема будет на всей территории района, то необходимо будет поставить вопрос об удаленном источнике воды

Список литературы

1. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия. 9 класс. Учебник. – М.: Просвещение, 2016. – 208 с.
2. Аксенова М.Д. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. – М.: Аванта+, 2000. – 640 с.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
4. Блинов Л.Н., Перфилова И.Л., Юмашева Л.В., Чувиляев Р.Г. Справочник по химии. Учебное пособие. – М.: Проспект, 2021. – 160 с.

ДИЗАЙН ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ЦЕЛЕВОЙ И КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.О. Бутько

Научные руководители – аспирант ТПУ Е.В. Свиридова; к.х.н., доцент ТПУ П.С. Постников

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

МАОУ Гимназия №26
634062, Россия, г. Томск, ул. Беринга, 4, anna_tomsk98@mail.ru

В последнее время широкое распространение в биомедицине, а именно для контролируемой доставки лекарственных препаратов через кожу получили гидрогели [1], представляющие собой трехмерные пористые высоко-гидратированные структуры [2]. Использование систем на основе гидрогелей для высвобождения загруженного лекарственного препарата компенсирует недостатки применения традиционных лекарственных форм, обеспечивая возможность контроля времени высвобождения и количества активного вещества, дошедшего до нужного участка организма благодаря своевременному отклику дополнительных агентов, введенных в структуру гидрогеля на внешние воздействия (магнитное; электрическое поле; изменение pH среды; энергия видимого/УФ излучения и т.д.) [3].

Целью данного исследования является разработка системы на основе гидрогеля для фото-активируемого высвобождения загруженного лекарственного вещества с использованием в качестве светочувствительного агента плазмон-активных наночастиц золота (рис. 1).

Преимуществами светочувствительного высвобождения биологически активных молекул из различных носителей являются: быстрый отклик на действие лазера, строго направленная удаленная активация высвобождения. Для воз-

можности светом инициировать высвобождение препарата, в гидрогель необходимо загрузить фоточувствительные молекулы или плазмон-активные наноструктуры [4], среди которых особо распространено применение наночастиц золота, способных к проявлению эффекта поверхностного плазмонного резонанса в широком диапазоне спектра [5], что находит применение в различных областях биомедицины, включая доставку лекарств, фото-термальную терапию, биовизуализацию, создание различных сенсоров [6].

На данном этапе исследования получен гидрогель, состоящий из природных полисахаридов – альгината натрия и хитозана, образующих полиэлектролитный комплекс [7]. Дополнительно прочность структуре гидрогеля придает водный раствор хлорида кальция, катионы которого связывают полимерные цепи гидрогеля [8]. Подтверждение компонентного состава полученного гидрогеля осуществлялось методом ИК-спектроскопии.

Наночастицы золота были получены по реакции восстановления ионов Au^{3+} из раствора золотохлористоводородной кислоты, HAuCl_4 с использованием в качестве восстановителя цитрата натрия [9].

По предварительным спектрофотометрическим экспериментальным данным лекар-

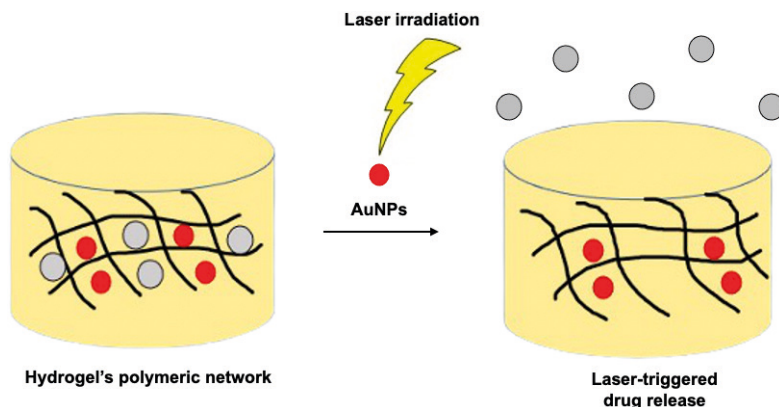


Рис. 1. Фото-активируемое высвобождение лекарственного препарата из гидрогеля

ственное вещество самопроизвольно не высвобождается из гидрогеля. Для аналитического определения лекарственного препарата в его

растворах и последующего анализа экспериментальных проб был выбран метод высоко-эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Список литературы

1. R. Jijie, A. Barras, R. Boukherroub, S. Szunerits, *J. Mater. Chem. B*, 2017. – V. 5. – №44. – P. 8653–8675.
2. E.M. Ahmed, *Journal of Advanced Research*, 2015. – V. 6. – №2. – P. 105–121. – 2015.
3. S. Mura, J. Nicolas, P. Couvreur, 2013. – *Nature Materials*. – V. 12. – №11. – P. 991–1003.
4. S. Shah, P. K. Sasmal, K.B. Lee, *J. Mater. Chem. B*, 2014. – V. 2. – №44. – P. 7685–7693.
5. P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, *Plasmonics*, 2007. – V. 2. – №3. – P. 107–118.
6. M. Kim, J. Lee, J. Nam, *Adv. Sci.*, 2019. – V. 6. – №17. – P. 1900471.
7. K.Y. Lee, W.H. Park, W.S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997. – V. 63. – №4. – P. 425–432.
8. K.Y. Lee, D.J. Mooney, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2012. – V. 37. – №1. – P. 106–126.
9. O. Guselnikova, P. Postnikov, J. Kosina, Z. Kolska, A. Trelin, V. Svorcik, O. Lyutakov, *J. Mater. Chem. A*, 2021. – Accepted Manuscript.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.Ю. Гончарук

Научные руководители – учитель химии Е.А. Крыгина¹, к.х.н., доцент кафедры Е.С. Ганиева¹

¹МБОУ «Школа № 23»

450097, Россия, г. Уфа, ул. Николая Дмитриева, 13

²ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ

450001, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 34, GanievaES@yandex.ru

Немногие химические элементы в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Большинство из них взаимодействуют между собой и в результате образуются более сложные частицы – молекулы, ионы, радикалы, основной причиной появления которых является возникновение химической связи между электронами, находящимися на внешних энергетических уровнях атомов. Вид химической связи зависит от природы атомов элементов, участвующих в образовании химической связи. Различают ковалентную неполярную и ковалентную полярную связь, образованную по обменному и донорно-акцепторному механизму, ионную связь и металлическую. К межмолекулярной связи относят водородную и Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия: ориентационные, индукционные и дисперсионные [1].

Цель данной работы доказать, что получение кисломолочного напитка из козьего молока сопровождается образованием новых химических связей.

Технология получения кисломолочного напитка включает в себя следующие этапы: 1) прием молока; 2) пастеризация молока; 3) гомогенизация молока; 4) охлаждение молока до температуры сквашивания и внесение закваски; 5) сквашивание молока; 6) гомогенизация кисломолочного продукта; 7) розлив [2].

В основе изготовления молочных продуктов лежат процессы глубокого распада молочного сахара под действием микроорганизмов. Начальным этапом брожения является расщепление молочного сахара на глюкозу и галактозу под влиянием фермента лактазы. Далее брожению подвергается глюкоза, в результате которого образуется молочная кислота, и это приводит к возрастанию титруемой кислотности кисломолочного продукта (рис. 2) [3]. При медленном подкислении молока наблюдается полное разрушение мицеллярной структуры казеина, наступает процесс структурообразования с формированием единой пространственной сетки, в петли которого захватывается дисперсионная среда с шариками жира и другими составными частями

молока. По данным П.А. Ребиндера частицы в коагуляционных структурах удерживаются межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса–Лондона), а дисперсионная среда придаёт структуре эластичность и пластичность. В связи с этим, наблюдается явное увеличение вязкости кисломолочного продукта (рис. 3) [4]

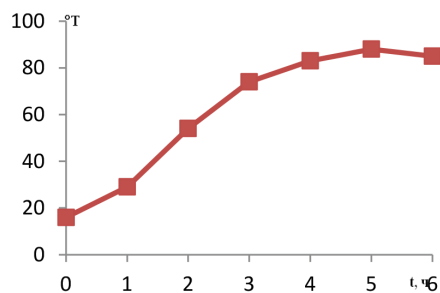


Рис. 2. Изменение титруемой кислотности при ферментации молока

Таким образом, о протекании физико-химических взаимодействий в ходе получения кисломолочного продукта свидетельствует возрастание плотности, титруемой кислотности продукта и условной вязкости, что приводит к изменению как органолептических свойств, так и физико-химических свойств кисломолочного продукта (таблица 1).

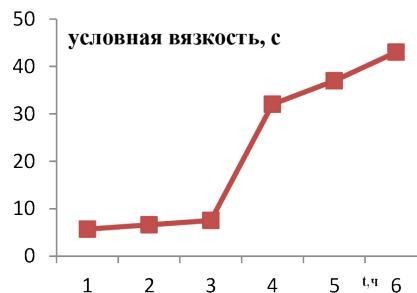


Рис. 3. Изменение условной вязкости при ферментации молока

Таблица 1. Органолептические и физико-химические свойства козьего молока и кисломолочного продукта

Показатель	Молоко козье	Кисломолочный продукт
Органолептика	непрозрачная жидкость, структура однородная, не тягучая , запах чистый, слабый привкус козьего молока , цвет молочно-белый	непрозрачная жидкость, структура однородная, вязкая , запах мягкий, вкус сливочный, кисловатый, без привкуса козьего молока , цвет молочно-белый
Плотность, кг/м ³	1028	1067
Кислотность, °Т	18	88
Условная вязкость, с	5	34

Список литературы

1. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. *Начала химии: для поступающих в вузы.* – М.: Лаборатория знаний, 2019. – 704 с.
2. Канарейкина С.Г., Савельев А.В. *Технология молока и молочных продуктов. Лабораторный практикум, часть 2.* – Уфа: Башкирский государственный аграрный университет, 2009. – 48 с.
3. ГОСТ Р 54669-2011. *Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности.* – М.: Стандартинформ, 2012. – 16 с.
4. Ганиева Е.С. Роль молочнокислого брожения в формировании структурно-механических свойств йогурта. В сборнике: *Наука молодых – инновационному развитию АПК. Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых.* – Башкирский государственный аграрный университет, 2017. – С. 80–85.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 1,6-ДИАМИНО-4-(ГЕТ)АРИЛ-2-ОКСО-1,2- ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

А.А. Долганов, А.А. Хадиятова, Е.Е. Корепанов, А.Г. Левченко,
Д.Д. Гузь, П.Г. Дахно, А.Р. Чикава

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Доценко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

350040, Россия, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, victor_dotsenko_@mail.ru

1,6-Диамино-4-(гет)арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбо-нитрилы **1** были впервые получены еще в начале 80-х годов XX века [1, 2], однако активно химия этих соединений стала развиваться только после 2000 г, особенно в последнее десятилетие. После выхода последней обзорной работы [3], затрагивающей, помимо прочих систем с мостиковым азотом, также и химию данных гетероциклических 1,2-диаминов, появился ряд новых исследований по химии соединений **1**. Продолжая наши исследования в этой области [4], мы синтезировали несколько новых диаминопиридинов **1** и ввели их в реакции конденсации с рядом электрофильных агентов. Соединения **1** были получены по известной методике [1] реакцией цианоацетгидразида **2** с арилметилмалонитрилами **3** (либо альдегидами и малонитрилом) в присутствии основания. В качестве побочного продукта выделены динитрилы **4**, что подтверждает механизм, предложенный Сото и соавторами [1, 2] (Схема 1):

Соединения **1** легко реагируют в кипящей АсОН с фталевым ангидридом с образованием

продуктов глубокой поликонденсации – полиазагетероциклов **5** (Схема 2). Обработка соединений **1** нитритом натрия в АсОН приводит к продуктам дезаминирования – пиридинам **6**. Как известно из литературных данных [5–7], такие соединения легко вступают в реакцию двойного аминометилирования под действием первичных аминов и избытка НСНО с образованием пиридо[1,2-а][1,3,5]триазинов **7**. Соединения **7** представляют интерес как агрохимикаты – антидоты гербицида 2,4-Д и регуляторы роста растений. Длительное выдерживание соединений **7** в кислой среде приводит к протеканию ретро-реакции Манниха и выделению исходных 6-аминопиридин-2-онов **6**.

Строение полученных соединений подтверждается комплексом спектральных данных (ЯМР ^1H и ^{13}C DEPTQ, FT-IR спектроскопия).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 20-43-235002 «р_Наставник_Краснодар».

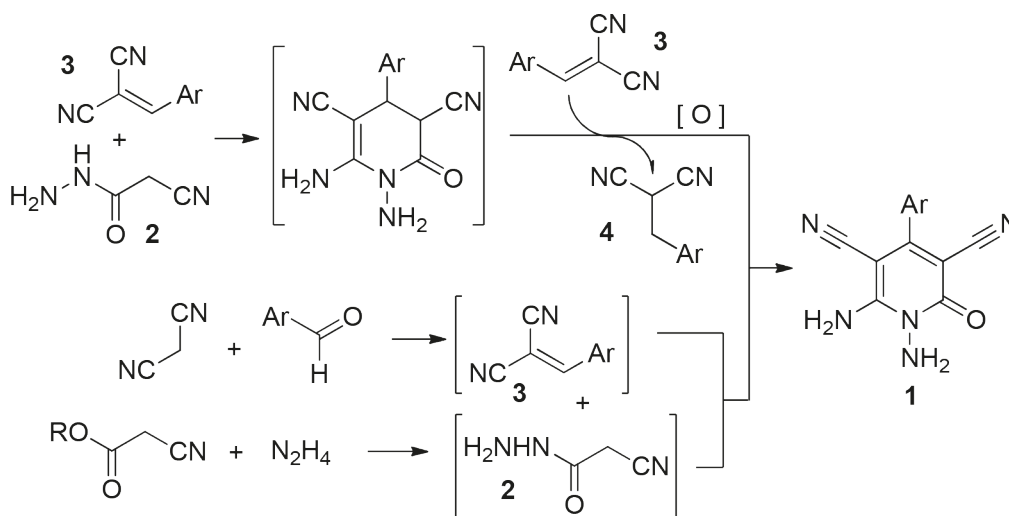


Схема 1.

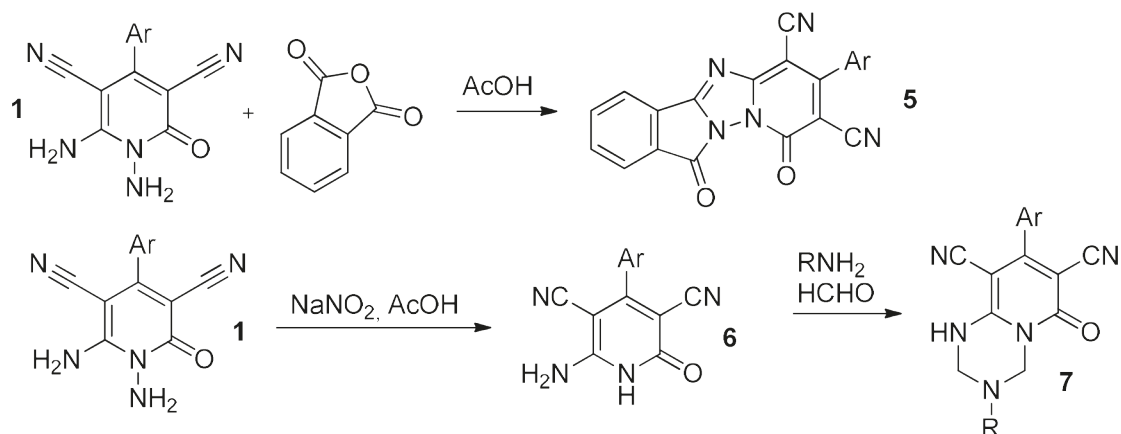


Схема 2.

Список литературы

1. Soto J.L., Seoane C., Zamorano P., Cuadrado F.J. // *Synthesis*, 1981. – №7. – P. 529–530.
2. Martin N., Seoane C., Soto J.L. // *Heterocycles*, 1985. – Vol. 23. – №8. – P. 2013–2017.
3. Ibrahim M.A., El-Gohary N.M. // *Heterocycles*, 2014. – Vol. 89. – №5. – P. 1125–1157.
4. Доценко В.В., Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Кривоколыско С.Г. // *Журн. общ. химии*, 2021. – Т. 91. – №1. – С. 54–67.
5. Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Доценко В.В., Дмитриенко А.О., Бушмаринов И.С., Кривоколыско С.Г. // *Химия гетероцикл. соед.*, 2014. – №1. – С. 52–58.
6. Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // *Журн. орган. химии*, 2014. – Т. 50. – №12. – С. 1823–1827.
7. Доценко В.В., Суйков С.Ю., Пехтерева Т.М., Кривоколыско С.Г. // *Химия гетероцикл. соед.*, 2013. – №7. – С. 1082–1097.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ ТЕЗИОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

К.Б. Ефремова

Научный руководитель – к.т.н., учитель химии Н.Т. Усова

МБОУ лицей при ТПУ
Россия, Томск

В последние десятилетия в медицине активно развивается метод диагностики различных патологических состояний – кристаллография биологических жидкостей. Тезиографический метод исследования вырос из кристаллографии и основан на изучении кристаллизации не самой биожидкости, а специального кристаллизующегося вещества. Суть метода состоит в том, что если в раствор кристаллизующегося вещества добавить другое вещество (биожидкость), то происходят изменения в процессе образования кристаллов [1]. При этом изучается изменение формы кристаллов кристаллообразующего вещества. Наиболее чувствительным кристаллообразующим веществом, реагирующим на присутствие биожидкости, оказался хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Иногда в качестве кристаллообразующего вещества используют NaCl .

Актуальность исследования состоит в том, что в научной литературе отсутствуют данные о применении метода тезиографии для оценки качества воды. Наличие подобного экспресс-метода обнаружения нефтепродуктов в воде позволило бы быстро принимать экстренные меры по недопущению ситуации угрожающей здоровью людей и судить о целесообразности проведения более точного инструментального метода анализа.

Цель работы: исследование возможности использования тезиографического метода анализа для определения содержания нефтепродуктов в воде как быстрого и недорогого экспресс-метода.

На первом этапе работы в качестве кристаллообразующего вещества был выбран кристаллогидрат хлорида меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наибо-

лее чувствительно реагирующий на присутствие биожидкостей.

Для исследования влияния водорастворимых нефтепродуктов на кристаллизацию хлорида меди(II) из ГСО нефтепродуктов в водорастворимой матрице были приготовлены модельные растворы, содержащие от 0,05 до 10 мг/дм³ нефтепродуктов. Исследуемую воду смешивали с 1 % раствором кристаллообразующего вещества в объемном отношении 1 : 1 и полученную смесь в виде капли наносили на предметное стекло с помощью шприца-дозатора в количестве 10 мкл. Число капель каждой пробы на предметном стекле составляло 5 штук. После высыхания, исследуемые капли изучали под микроскопом МБС-10 с максимальным увеличением $\times 100$. Было установлено, что воспроизводимость кристаллического рисунка соли низкая, что, по-видимому, связано со сложной структурой дендритов кристаллообразующей соли и ее высокой чувствительности к примесям. Поэтому было решено в качестве кристаллообразующего вещества использовать хлорид натрия, который кристаллизуется на поверхности подложки и кристаллограмма которого соответственно имеет более простое строение.

Изучение влияния водорастворимых нефтепродуктов модельных растворов на кристаллизацию NaCl показало хорошую сходимость результатов эксперимента и возможность выявления определенных закономерностей.

Апробирование метода тезиографии для определения содержания нефтепродуктов в природной воде проводили на образцах природной поверхностной воды, в которой на базе лаборатории ОГБУ «Облкомприрода» предварительно была определена концентрация нефтепродуктов. Были изучены 12 образцов воды, из которых 6 образцов содержали нефтепродукты с концентрацией от 0,39 до 2,6 мг/дм³.

Список литературы

1. Краевой С.А., Колтовой Н.А. *Диагностика по капле крови. Кристаллизация биожидкостей. Книга 3. Тезиография. Кристаллизация тестовых растворов.* – Москва:

Важным и интересным фактом было исследование образцов одной и той же воды, не содержащей нефтепродукты (после очистки на канализационных очистных сооружениях КОС) и содержащей нефтепродукты (до очистки на КОС). Исследование полученных кристаллограмм показало, что на кристаллограммах воды, содержание нефтепродуктов в которой на уровне ПДК и ниже, по краям капли на прозрачном фоне наблюдается «ожерелье» из достаточно крупных кристаллов соли пирамидальной формы (30–40 кристаллов), затем наблюдается матовая зона периферии (дендриты), в которой редкие кристаллы кубической формы имеют мелкокристаллическое обрамление, а центральная часть капли прозрачна и (или) заполнена очень мелкими кристаллами кубической формы.

Кристаллограммы воды, содержащей нефтепродукты, имеют значительные отличия. В случае концентрации нефтепродуктов 0,9 мг/дм³ и выше вся капля матовая – заполнена дендритами (полное отсутствие прозрачной, не затронутой кристаллизацией зоны), «ожерелье» по краю капли отсутствует, в зоне периферии наблюдаются игольчатые дендриты, направленные по радиусам от края капли, стремящиеся к центру.

В случае концентрации нефтепродуктов в воде от 0,4 до 0,7 мг/дм³ по краю капли наблюдается образование плотных бесформенных кристаллических наростов, затем матовая зона периферии с вкраплениями кристаллов кубической формы и прозрачная или заполненная очень мелкими кристаллами центральная часть капли.

Таким образом, тезиографический метод анализа может быть использован в качестве экспресс-метода для определения НП в воде. Данный метод не требует дорогостоящего оборудования и специальных реактивов. Для его применения достаточно наличие микроскопа, предметных стекол и шприца дозатора.

РТ-Биотехпром, 2013. [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.ikar.udm.ru/files/pdf/sb53-1-1.pdf>.

КВАЛИФИЦИРОВАННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ

Е.С. Змеева

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

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

На сегодняшний день углеводородное сырье применяется не только в качестве топлива, но и является основным источником для получения большого многообразия веществ и материалов. Поэтому вопросы рационального использования углеводородного сырья, разработка экономически выгодных технологий химического и нефтехимического производства, основанных на использовании побочных продуктов, в настоящее время актуальны [1].

При переработке углеводородного сырья пиролизом, образуются целевые газообразные продукты, а также побочные жидкие углеводороды C_5-C_{14} . Жидкие продукты пиролиза могут быть использованы для получения нефтеполимерных смол - низкомолекулярных полимерных продуктов [1]. Благодаря своим свойствам, нефтеполимерные смолы применяют при производстве строительных материалов: полимербетонов (улучшая их прочностные, эксплуатационные характеристики), мастик, покрытий для кровель; приготовления клеевых композиций; асфальтобетонов повышенной прочности [2].

Объектом исследования является фракция жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим».

Для определения фракционного состава жидких продуктов пиролиза в работе использовали метод фракционной дистилляции [1]. Установлено, что в исследуемой фракции содержатся ароматические вещества (бензол, толуол, ксилолы, мезителен), а также более 15% высококипящих непредельных углеводородов (дициклопентадиен, α -метилстирол, винилтолуол, стирол).

Синтез нефтеполимерных смол осуществляли при температуре 60°C в течение 180 минут в трехгорлой колбе при постоянном перемешивании. В качестве катализатора полимеризации использовали $TiCl_4$.

Далее проводили исследования, касающиеся возможного применения синтезированной нефтеполимерной смолы в лакокрасочных материалах в качестве пленкообразующего [3]. Из реакционных растворов методом налива на различные подложки были получены покрытия (ГОСТ 8832-76) и исследованы их эксплуатационные характеристики.

В результате получены ровные, гладкие покрытия толщиной 10 мкм, характеризующиеся адгезией в 2 балла, твердостью 0,2 кг, эластичностью 1–2 мм и не высокой прочностью при ударе – менее 5 см.

Список литературы

1. Волгина Т.Н., Мананкова А.А., Сорока Л.С. *Лабораторный практикум по промышленной органической химии*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 92 с.
2. Кузнециков О.А., Черепанов А.А., Авдеев С.А. *исследование синтеза нефтеполимерных смол в присутствии кислот Льюиса // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Политематическая сер., 2008. – Вып. 2 (7)*.
3. Бестужева Д.В., Власова Н.В., Мананкова А.А. *Применение нефтеполимерных смол в качестве пленкообразующих для получения лакокрасочных материалов // Труды XVIII Международного симпозиума им. ак. М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск 7–10 апреля 2014. – Т. 2. – С. 159–161*.
4. Думский Ю.В. *Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский. – М.: Химия, 1999. – 303 с.*

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА С ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫМ СВОЙСТВОМ

М.Н. Кузнецов, А.Т. Шелудякова

Научный руководитель – начальник центра коллективного пользования
«Физико-химические методы анализа ТПУ» А.А.Иванов

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
634034, Россия, г. Томск, пр-кт. Ленина, д. 43-А, misha264629@gmail.com

Результаты исследований, проведенные ВОЗ, показывают, что в России на 100000 человек приходится 1000 с заболеваниями мочевыводящих путей [1]. При лечении подобных заболеваний используют противовоспалительные препараты, как один из компонентов комплексной терапии, состоящей из мочегонных, антимикробных и, собственно, противовоспалительных препаратов. Последние в основном относятся к нестероидным противовоспалительным препаратам, одним из основных является – диклофенак натрия. Однако несмотря на распространенность, он имеет существенный недостаток, выражающийся в образовании дефектов слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, или же провоцирующее рецидивы уже имеющейся язвенной болезни. В качестве альтернативы противовоспалительным веществам используются растительные комплексные препараты, которые не приводят к образованию язв. Применение этой группы сопровождается следующими недостатками: низкой комплаентностью пациентов, сложностью дозирования, загрязнением препарата пестицидами, инсектицидами и другими химическими веществами.

Целью данной работы является синтез соединения, которое обладало бы противовоспалительной активностью, не имело бы серьезных побочных эффектов и недостатков в применении.

В процессе работы был синтезирован метиловый эфир 4-(α -D-глюкопиранозилокси)бензойной кислоты, обладающий противовоспалительной активностью благодаря наличию в его химической структуре фрагмента 4-гидроксибензойной кислоты.

Для синтеза была использована следующая методика [4]: в первую очередь была проведена реакция типичного гликозилирования: к смеси пента-О-ацетил- β -D-глюкопиранозы и метиловый эфир пара-гидроксибензойной кислоты в атмосфере аргона добавили триэтиламин в трихлорметане, а затем эфират трехфтористого бора в метиленхлориде.

После перемешивания к реакционной смеси добавляли насыщенный водный гидрокарбонат натрия, а уже после реакцию смесь экстрагировали этилацетатом. Органический слой оставили на 24 часа для сушки. В итоге получили смесь фенилгликозидного продукта и метилового эфира пара-гидроксибензойной кислоты, который впоследствии были разделены с помощью растворения в этаноле и последующими кристаллизацией и фильтрацией. Конечный продукт дезацетилировали, получив целевой.

Таким образом, на выходе получили противовоспалительный препарат – метиловый эфир 4-(α -D-глюкопиранозилокси)бензойной кислоты, который в отличие от аналогов (например, диклофенака натрия и аспирина) не обладает существенными побочными эффектами.

Список литературы

1. *Заболеваемость населения России в 2011 году. Статистические материалы*, Г.А. Александрова (ред.), Москва (2012).
2. N. Galvan et al., *Mutat. Res.*, 649(1–2), 54–61 (2008).
3. M. Li, S.M. Shandilya. Et al., *ACS Chem. Biol.*, 7(3), 506–517 (2012).
4. Yeon Soo Lee, Eun Suk Rho, Yong Ki Min, Bum Tae Kim & Ki Ho Kim // *Journal of Carbohydrate Chemistry* (2001) 503–506 *Practical β -stereoselective O-glycosylation of phenols with penta-oacetyl- β -D-glucopyranose*, *Journal of Carbohydrate Chemistry*.

МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТИ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО НЕТКАНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.М. Лихачева

Научный руководитель – к.т.н., учитель химии Н.Т. Усова

МБОУ лицей при ТПУ

Россия, Томск

Борьба с нефтяным загрязнением водных ресурсов продолжается уже не одно десятилетие. Известно, что наиболее эффективным и экологически приемлемым методом очистки водных ресурсов от нефтяных загрязнений в настоящее время является сорбционный метод. Лидирующие позиции по показателю нефтеемкости занимают сорбенты, производимые на основе синтетического органического сырья. Одним из таких материалов является спанбонд – нетканый материал на основе полипропилена.

Актуальность исследования состоит в том, что в условиях захлестнувшей мир коронавирусной инфекции объемы производства и использования одноразовых масок растут. В некоторых странах побережье уже завалено использованными одноразовыми масками, что особенно опасно для животных, так как маски делают из нетканых синтетических материалов, а морские обитатели принимают их за еду [1]. На сегодняшний день не существует технологии переработки одноразовых средств индивидуальной защиты, масса использованных масок может стать новой экологической проблемой.

Целью работы было получение магнитного нефтяного сорбента из синтетического нетканого волокна на основе полипропилена.

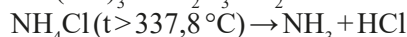
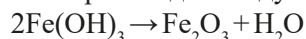
В качестве исходного сырья использовали медицинские маски из спанбонда, измельченные на фрагменты 5–10 мм. Для получения магнитного сорбента провели модификацию материала магнетитом (Fe_2O_3), синтез которого проводили двумя путями:

В первом случае материал обрабатывали гидроксидом железа (III), полученным при взаимодействии раствора хлорного железа с раствором аммиака: $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$.

Во втором случае к навеске измельченной полипропиленовой маски добавили водную суспензию железосодержащего шлама водоочистки Томского водозабора, основу которого составляет гетит.

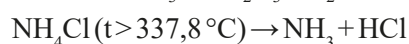
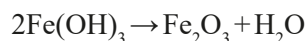
Высушенные образцы помещали в кварцевые стаканчики и нагревали в муфельной печи

при 450°C 30 минут. В первом случае при прокаливании происходят следующие реакции:

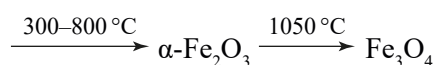
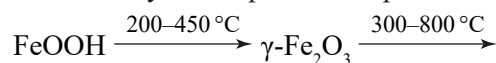


Во втором случае при прокаливании гетита протекают следующие фазовые переходы:

Высушенные образцы помещали в кварцевые стаканчики и нагревали в муфельной печи при 450°C 30 минут. В первом случае при прокаливании происходят следующие реакции:



Во втором случае при прокаливании гетита протекают следующие фазовые переходы:



Карбонизацию сырья проводили двумя способами: в открытой емкости и закрытой емкости. Таким образом, были получены четыре образца, отличающиеся способами химической активации (образцы 1, 2) и условиями проведения карбонизации (образцы А, Б).

Образцы, полученные по первому способу активации, имели более темный почти черный цвет. Все полученные сорбенты обладали магнитными свойствами.

Определение массовой доли выхода сорбента после карбонизации показало, что наибольший выход 21% получен для образца 2Б, полученного с использованием шлама водоподготовки в закрытом кварцевом стаканчике. Выход остальных сорбентов отличается незначительно (8–13%).

Определение плавучести показало, что образцы, полученные по способу карбонизации А не обладают гидрофобными свойствами и практически сразу тонут. Образцы, полученные по способу Б показали 100% плавучесть.

По показателям нефтеемкости все образцы продемонстрировали эффективность, соответ-

ствующую требованиям, предъявленным современным сорбционным материалам из неорганического сырья.

Для оценки эффективности применения полученных сорбентов для очистки воды от нефти было создано модельное нефтяное загрязнение водной поверхности, на которое насыпали сорбент. Визуальное наблюдение показало, что образцы 2А и 2Б более быстро и эффективно очищают воду от нефти, оставаясь при этом на плаву.

Таким образом, наиболее приемлемым для использования на практике является образец 2Б, полученный с использованием гетита. Несмотря на более низкое значение нефтеемкости по сравнению с образцом 2А, он не загрязняет воду ионами железа, при его получении не требуются химические реактивы, а наоборот дополнительно происходит вторичное использование отхода водоподготовки.

Таблица 1. Способы получения образцов

Способ активации	1. Получение Fe(OH) ₃	2. Обработка суспензией гетита (FeOOH)
Способ карбонизации		
А. Нагревание в открытой ёмкости	Образец 1А	Образец 2А
Б. нагревание в закрытой ёмкости	Образец 1Б	Образец 2Б

Список литературы

1. Эколог рассказал, как безопасно утилизировать использованную медицинскую маску. [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.kp.ru/daily/27116/4197235/>.

ВЛИЯНИЕ ГЛИНОГИПСА НА ФИЗИКОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ МАРКИ СЕМ I 52.5N

Дж.С. Мазманян¹, Г.Б. Папян², С.В. Мазманян³
 Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории
 ООО «Раздан Цемент Корпорейшн» С.В. Мазманян

¹№171 основная школа
 0001, Армения, г. Ереван, Аван

²0001, Армения, г. Ереван, Аван

³ООО «Раздан Цемент Корпорейшн»
 0308, Армения, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцаранаун, 1

В данной работе исследованы влияние глиногипса Астхикского месторождения Республики Армения на физикомеханические характеристики цементов типа СЕМ I 52.5N полученный из клинкера компании ООО «Раздан Цемент Корпорейшн» Республики Армении.

Для сравнения использовался двухводный гипс Иранской Исламской Республики. В нем содержание CaSO₄ • 2H₂O составляет около 95 %, а в глиногипсе оно колеблется от 37 до 70 %. В Нашем случае количество CaSO₄ • 2H₂O составляет 48 % [1–4].

В таблице 1 приведены начало и конец схватывания цементов типа СЕМ I 52.5N.

Чтобы обеспечить одинаковое количество SO₃ в двух пробах были взяты Гипс и глиногипс соответственно 4,94 % и 5,76 %. Уже с начало схватывания виднеется, что цемент где для корректирования процесса схватывания был применен глиногипс, начало дает позднее на 40 мин, а конец наступает на целых 140 минут позднее.

Чтобы понять, как оно влияет на прочностные характеристики полученных цементов, были получены балочки цементного камня, которые были исследования для получения марки полученных цементов. приведены прочности нажатия цементных балочек.

Как видно из рисунка 1 и из таблицы 1 Глиногипс очень погубно отразилась на физико-механические свойства портландцемент. По всей вероятности причиной этого является глина которое входит в состав глиногипса. На данный

момент исследованы только эти 2 параметра, исследование продолжают и мы думаем, что еще могут появиться те параметры на которые отрицательно может влиять глиногипс.

Таблица 1. Сроки схватывания цементов

№	Компоненты	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин
1	Клинкер + 4,94 % Гипс	90	150
2	Клинкер + 5,76 % Глиногипс	130	270

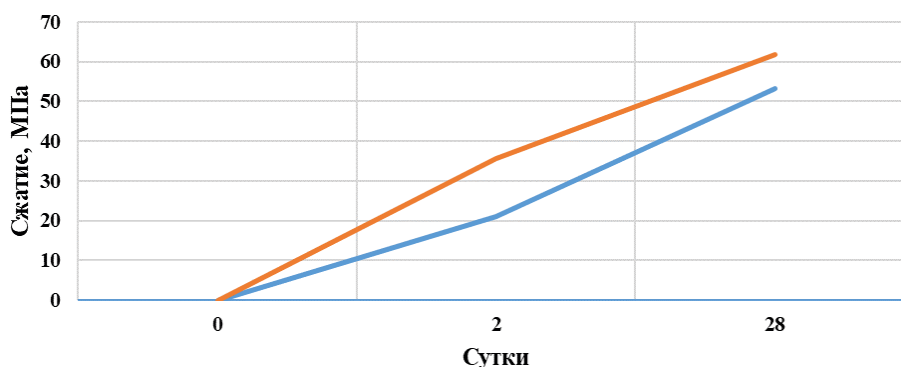


Рис. 1. Пределы прочности сжатия

Список литературы

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
2. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – М.: МНТСК, 2001. – 52 с.
3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
4. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с.

СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА СЕМ I 52.5N ДЛЯ ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ РАБОТ

Дж.С. Мазманян¹, А.А. Саргсян², Г.Б. Папян³, С.В. Мазманян⁴
 Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории
 ООО «Раздан Цемент Корпорейшн» С.В. Мазманян

¹№171 основная школа
 0001, Армения, г. Ереван, Аван

²Национальный университет архитектуры и строительства Армении
 0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, 105

³0001, Армения, г. Ереван, Аван

⁴ООО «Раздан Цемент Корпорейшн»
 0308, Армения, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцаранаин, 1

Совершенствование технологий в строительстве, обеспечение долговечности и надежности эксплуатации зданий и сооружений предъявляют повышенные требования к технологиям получения и эксплуатационным показателям ма-

териалов. На строительном рынке появляются новые эффективные материалы снижающие затраты труда на строительной площадке, приводящие к уменьшению расхода материалов, при этом не снижается качества выполняемых работ

[1–5]. К таким материалам относятся сухие строительные смеси, которые на сегодняшний день являются продуктом наукоемких технологий.

Исследования были направлены на изучение влияния цемента марки СЕМ I 52.5N компании ООО «Раздан Цемент Корпорейшн», вводимых в виде коллоидного раствора с гиперпластификатором.

На рисунке 1 приведены изменения прочности при сжатии цементных композитов от вида и количественного содержания добавок.

Из полученных результатов виднеется, что самое оптимальное количество Суперпластификатора СП-4 соответствует пробе №2.

Кроме прочности на сжатия исследованы прочность на изгиб, адгезионное способность, водаудерживаемость, в/ц соотношение, удобоукладываемость.

Все те параметры, которые были перечислены наверху, говорят о том, что полученный новый композиционный материал превосходит уже имеющимся материалам и может служить как новый состав сухой строительной смеси на основе цемента СЕМ I 52,5N производство компании ООО «Раздан Цемент Корпорейшн».

Таблица 1. Исследуемые составы

Номер состава	СЕМ I 52.5N, масс. ч.	Кварцевой песок кр. 0,1–0,2, масс. ч.	Суперпластификатор СП-4 в масс. ч. от цемента
1	100	300	0
2	100	300	3
3	100	300	6

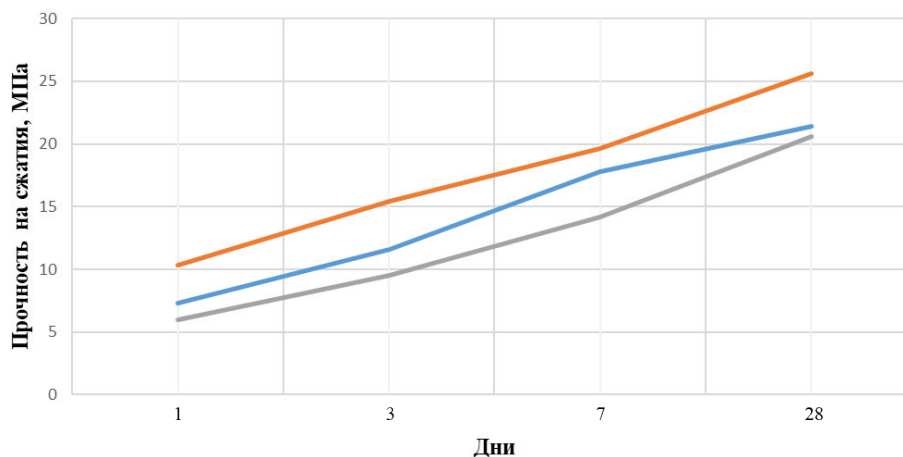


Рис. 1. Зависимость изменения прочности при сжатии цементных композитов

Список литературы

1. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н., Троянов И.Ю., Володин В.М., Суздальцев О.В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // *Строительные материалы*, 2014. – №5. – С. 88–91.
2. Мецгерин В., Катц М. Добавки и дополнительные компоненты в современной технологии производства // *CPI – Международное бетонное производство*, 2008. – №6. – С. 42–48.
3. Borman R., Fenling E. *Ultrahochfester Beton-Entwicklung und Verhalten // Leipziger Massivbauseminar*, 2000. – Bd. 1. S. 1083–1091.
4. Kleingelhöfer P. *Neue Betonverflüssiger auf Basis Polycarboxilat // Proc. 13. Ibausil Weimar*, 1997. – Bd. 1. S. 491–495.
5. Dallaire E., Bonneau O., Lachemi M., Aitsin P. *Mechanical Behavior of Confined Reactive Powder Concrete // American Society of Civil Engineers, Materials of the Engineering Conference. Washington DC. November 1996. – Vol. 1. – P. 555–563.*

МИНЕРАЛЫ As В ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ УЛЮК-БАР (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

В.С. Мичурина¹

Научные руководители – учитель химии Е.А. Крыгина²
младший научный сотрудник Г.М. Казбулатова³

¹МБОУ «ЦО» № 5

Россия, Уфа, ул. Николая Дмитриева, 13/1, vicka.michurina@gmail.com

²МБОУ «ЦО» №15

Россия, Уфа, ул. Николая Дмитриева, 13/1, e_l_e_n_a_2014@mail.ru

³ИГ УФИЦ РАН

Россия, Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2, kazbulatova@mail.ru

В Авзянском рудном районе в отложениях нижнего и среднего рифея известны рудопроявления и месторождения золото-сульфидно-кварцевого типа. Объектом исследования являлось месторождение Улюк-Бар, которое в настоящее время разрабатывается ООО «СтройТехИнвест». Месторождение локализовано в песчаниках, в которых золотоносные участки сопровождаются ореолами высокого содержания As. Ранее установлено [1], что на глубоких горизонтах месторождения As входит в арсенопирит (FeAsS), герсдорфит (NiAsS) и мышьяковистый пирит (FeS₂). Вместе с тем в приповерхностной части, где породы изменены процессами выветривания, геохимическое поведение As не изучено и актуальным остается вопрос о его минералах-носителях.

Данная работа является продолжением наших исследований [2]. Ранее мы предполагали, что в зоне окисления месторождения Улюк-Бар мышьяк может входить в арсенолит (As₂O₃). Кроме того, имеются сведения [3] о находках в кварцевых жилах из старого небольшого карьера месторождения кристаллов скородита (FeAsO₄•2H₂O) светло-зеленого цвета, покрытых тонкими корочками гётита (FeO(OH)). Гидроксиды железа, к которым относится гётит,

наиболее сильно влияют на поведение As в зонах окисления месторождений [4].

Известно, что арсенолит медленно растворяется в воде, а скородит и гётит легко растворяются в HCl. Нами предпринята попытка определения этих минералов, для чего проведено изучение растворимости соединений As и Fe в холодной (25 °С) и горячей (90–100 °С) деионизированной воде, а также в холодной (25 °С) и горячей (60–70 °С) 5–10 об.% HCl в истертых пробах песчаников. Было проведено два эксперимента – в течение 10 (5 об.% HCl) и 120 (10 об.% HCl) минут. В исходных и обработанных пробах определяли содержания As и Fe рентгенофлуоресцентным анализом. В пробах (рис.), обработанных холодной водой, содержания As уменьшаются слабо (на 0,3–11,0% по сравнению с его содержаниями в исходных пробах), после обработки горячей водой – сильнее (на 6,3–28,0%). Вероятно, более высокая растворимость соединений As в горячей воде связана с присутствием в песчаниках арсенолита.

В пробах, прошедших обработку холодной HCl, содержания As снижаются на 11,6–43,5%, горячей HCl – на 15,7–100,0%. При этом Fe ведет себя также и его содержания значительно снижаются (после обработки горячей HCl на 80%). Полученные результаты указывают на

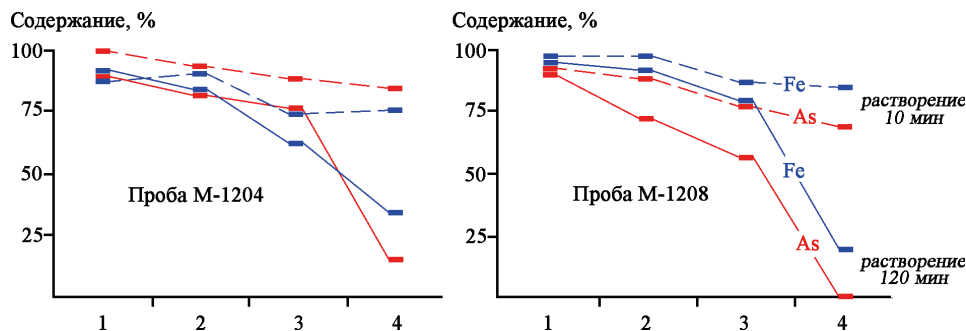


Рис. 1. Изменение относительных содержаний As и Fe в песчаниках месторождения Улюк-Бар после их обработки H₂O и HCl

1 – холодная H₂O; 2 – горячая H₂O; 3 – холодная HCl; 4 – горячая HCl

адсорбцию As на поверхности гетита, на которой мышьяк может образовывать комплексные

соединения [4]. Вместе с тем, вероятно, это не исключает присутствия в песчаниках скородита.

Список литературы

1. Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Горожанин В.М. Генезис сульфидов и сульфатов в нижнерифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена и Башкирского мегантиклинория / Уфа, 2009. – 192 с.
2. Казбулатова Г.М., Мичурина В.С., Мичурин С.В., Карамова А.М. Способ качественного определения мышьяка в горных породах, как элемента-спутника золота // Современные технологии композиционных материалов. Мат-лы V Всеросс. науч.-практ. молодежной конф. с междунар. участием. – Уфа, 2020. – С. 34–37.
3. Алексеев А.А. Скородит из золоторудного проявления Улюк-Бар на западном склоне Южного Урала // Геология и перспективы расширения сырьевой базы Башкортостана и сопредельных территорий. Мат-лы IV Респ. геол. конф. – Уфа, 2001. – Т. 2. – С.151–153.
4. Grossl P., Eick M., Sparks D., Goldberg S., Ainsworth C.C. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique // Environ. Sci. Technol., 1997. – V. 31. – №2. – P. 321–326.

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Е.В. Мотина¹

Научные руководители – учитель химии Л.Р. Полянская¹
к.х.н., доцент Е.С. Ганиева²

¹МБОУ «Лицей№96»

450005, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 7а

²ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ

450001, Россия, г. Уфа, ул.50-летия Октября, 34, GanievaES@yandex.ru

Даоский философ Лю Чжень Лян утверждал, что чай возвышает вкус и помогает достичь тончайшей воли. Ни для кого не секрет, чай обладает оздоровительными и целебными свойствами. В работе [1] установлено, что в состав чая входят полифенольные соединения, обладающие антиоксидантными свойствами: галловая кислота – 2,93 мг/г, катехины – 16,81 мг/г, эпигаллокатехин галлат – 8,83 мг/г, а кофеин – 36,71 мг/г – оказывает стимулирующее воздействие на нервную систему. Органолептическая оценка чайного напитка и определение содержания экстрактивных веществ позволяют выявить фальсификацию чая. К органолептическим показателям качества чая относят аромат, вкус, цвет (интенсивность, яркость) и прозрачность настоя после заваривания чая. И в этом случае вода может повлиять на данные показатели. Согласно нормативным документам питьевая вода – это прозрачная вода, в которой отсутствуют вредные химические примеси, болезнетворные бактерии и вирусы, с рН около 7 и жесткостью не выше 7 ммоль/л [2]. Жесткость воды опреде-

ляется присутствием в ней растворенных солей кальция и магния.

Целью данной работы является определение интенсивности окраски чайного напитка после заваривания чая в воде с разной жесткостью, колодезной (1), водопроводной (фильтрованной) (2) и дистиллированной воде (3). Для этого использовали физико – химические методы анализа: жесткость воды определяли комплексометрическим методом, рН воды – потенциометрическим методом, интенсивность окраски чайного напитка – спектрофотометрическим методом анализа [3].

Определив общую жесткость воды (таблица 1), установили, что колодезная вода жесткая, а водопроводная вода после фильтрования становится мягкой, дистиллированная вода, как и положено, не содержит растворенных солей кальция и магния. Затем приготовили чайный напиток. УФ – спектр поглощения водных растворов танина (1) и галловой (2) кислоты с максимумом поглощения при 277 нм приведен на рисунке 1 [4]. К сожалению, нам не удалось

зафиксировать оптическую плотность чая при данной длине волны, поэтому в своей работе мы сравнивали оптическую плотность при длине волны 420 нм (рисунок 2). Полученные результаты приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Из полученных данных видно, что чайный напиток, приготовленный в жесткой воде, обладает повышенным значением рН и более интенсивной окраской. Увеличение оптической плот-

ности, по всей вероятности, можно объяснить влиянием растворителя на полосу поглощения хромофоров, в данном случае наблюдается bathochromный сдвиг $\lambda_{\text{св}} \rightarrow \lambda^*$. Таким образом, при определении фальсификации чая необходимо учитывать тот факт, что вода содержит растворенные соли и это может повлиять на интенсивность окрашивания чайного напитка.

Таблица 1. Физико-химические показатели воды и чайного напитка

Параметр	Колодезная вода (1)	Вода водопроводная (отфильтрованная) (2)	Дистиллированная вода (3)
Ж, ммоль/л (до кипячения)	8,20±0,52	4,4±0,25	0
рН воды (до кипячения)	7,40±0,17	6,30±0,02	5,40±0,02
рН чая	6,5±0,21	5,93±0,05	5,42±0,07
A, 420нм	1,000	0,690	0,556

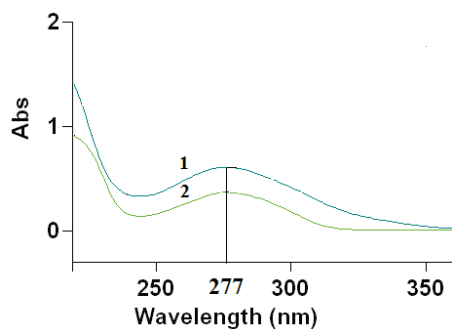


Рис. 1. УФ – спектр поглощения водных растворов танина (1) и галловой (2) кислоты [4]

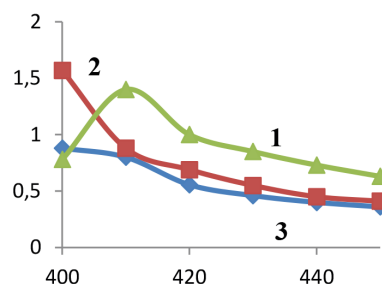


Рис. 2. Спектр поглощения чайного напитка в образцах воды разной жесткости

Список литературы

1. Коржнев Е.Н. Методы оценки качества чайного сырья и готовой продукции / Е.Н. Коржнев, М.Б. Мойсейяк, Н.Н. Котова, Д.Г. Титков // Пиво и напитки, 2013. – №4. – С. 69–71.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. / <http://ozpp.ru/standard/pravila/sanpin214107401/>.
3. Нурушев Р.А., Шабаева Г.Б. Практикум по неорганической химии. – Башкирский ГАУ, Уфа, 2013.
4. Гринько Е.Н. Требования российской и европейской фармакопей к методикам определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье. // Фармация, 2010. – №5. – С. 49–53.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ АНТИОКСИДАНТОВ РАСТЕНИЙ СУБТРОПИЧЕСКИХ КУЛЬТУР

П.Е. Олейникова, А.Т. Арасланова, К.В. Василенко, Р.В. Уразаев
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры органической химии ИХ ФГБОУ ВО СПбГУ Е.А. Бессонова

ОЦ «Сириус»

354349, Россия, Краснодарский край, г. Сочи, Олимпийский проспект, дом 40, nauka@sochisirius.ru

Одними из важнейших источников антиоксидантов (полифенолы и аминокислоты) являются субтропические культуры: чай и цитрусовые растения. Их содержание зависит от сорта растения, условий прорастания, сбора и обработки. Поэтому полифенолы и аминокислоты используются как маркеры при оценке качества продукции и выведении новых видов растений.

Однако применяемые методы предусматривают лишь определение интегральных показателей, что мало информативно. Актуальной задачей является разработка методик определения индивидуальных соединений, по содержанию которых можно было бы оценить качество продукта. Эта задача может быть решена с использованием ВЭТСХ.

Цель работы: разработка экспрессного варианта определения полифенолов и аминокислот в чае и цитрусовых культурах методом (ВЭТСХ) для получения хроматографических профилей анализов в селекционных сортах. Объекты исследования: сорта чая с разной степенью

ферментации, и селекционные сорта чая, предоставленные Всероссийским институтом цветоводства г. Сочи, цитрусовые культуры (мандарины).

В ходе проекта изучен состав выбранных растительных объектов, оптимизированы условия разделения полифенолов, галловой кислоты, кофеина и смеси аминокислот. Выявлены факторы, влияющие на параметры удерживания анализов, разработана пробоподготовка образцов. Количественное определение анализов проводили методом видеоденситометрии. Пределы обнаружения для катехинов составили 0,2–0,3 мкг/мл, для аминокислот – 0,01–0,1 мкг/мл.

Получены хроматографические профили полифенолов и аминокислот в образцах растений. Проведена хемометрическая обработка профилей методом главных компонент, выявлены доминирующие аналиты, определяющие различие между сортами чая – показана перспективность применения такого подхода.

Список литературы

1. Khan I., Sangwan P.L., Abdullah S.T., Gupta B.D., Dhar J.K., Manickavasagar R., & Koul S. «Ten marker compounds-based comparative study of green tea and guava leaf by HPTLC densitometry methods: Antioxidant activity profiling»: Наука, 2011. – 12 с.
2. О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев. – «Хемометрика в аналитической химии»: Наука, 2006. – 61 с.
3. Eike Reich, Anne Schibli, M.Pharm «High-Performance Thin-Layer Chromatography for the Analysis of Medicinal Plants»: Наука, 2007. – 280 с.

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Т.Д. Рафиков¹Научные руководители – учитель химии Л.Р. Полянская¹; к.х.н., доцент Е.С. Ганиева²¹МБОУ «Лицей №96»

450005, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 7а

²ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ

450001, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 34, GanievaES@yandex.ru

В пищевой промышленности вода имеет огромное значение, она может применяться в качестве ингредиента пищевого продукта, использоваться как теплоноситель и хладоагент, как участник технологического процесса и в хозяйственных нуждах при мойке и очистке сырья и оборудования, и производственных помещений [1]. Следовательно, в зависимости от выполняемой роли к воде предъявляются определенные требования [2] и это обуславливает выбор метода очистки природной воды, которая содержит растворенные в воде соли и различные примеси.

Цель данной работы на примере золя гидроксида железа изучить устойчивость дисперсных систем в воде с повышенным содержанием растворенных солей. В качестве изучаемых объектов были выбраны образцы минеральной воды «Красный ключ», «Аш-Тая», «Ессентуки №4», химический состав которых представлен в таблице 1. Общая жесткость воды определена комплексонометрическим методом [3], устойчивость дисперсной системы изучена спектрофотометрическим методом [4].

Как видно, изученные образцы воды содержат примерно одинаковое количество ионов

кальция и магния и незначительно отличаются по величине общей жесткости воды. Тем не менее, анализируя состав воды по содержанию гидрокарбонатов, представленные образцы можно расположить в ряд:

$$1 (70\text{--}350 \text{ мг/л}) < 2 (2200\text{--}4300 \text{ мг/л}) < 3 (3400\text{--}4850 \text{ мг/л})$$

Гранула золя гидроксида железа заряжена положительно $\{(mFe(OH)_3)_n FeO^+(n-x)Cl^-\}^{x+}xCl^-$,

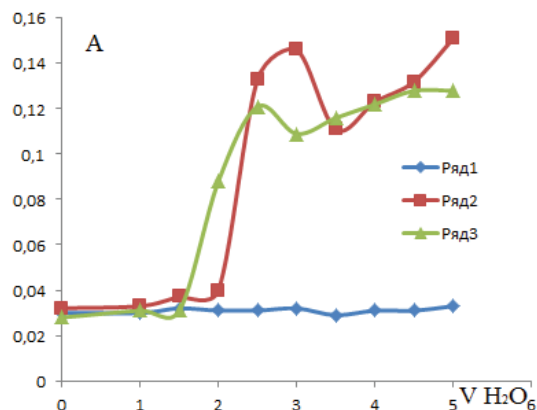


Рис. 1. Определение порогового объема минеральной воды по отношению к золю гидроксида железа: ряд 1 – «Красный ключ», ряд 2 – «Аш-Тая», ряд 3 – «Ессентуки №4»

Таблица 1. Химический состав минеральной воды

Вода
«Красный ключ» (1) Общая минерализация 100–500 мг/л Ca ²⁺ 15–70 мг/л; Mg ²⁺ 3–40 мг/л; SO ₄ ²⁻ 2–100 мг/л; Cl ⁻ 1–100 мг/л; HCO ₃ ⁻ 70–350 мг/л Общая жесткость 2,3±0,1 ммоль-экв/л [3]
«Аш-Тая» (2) Общая минерализация 3500–7800 мг/л Ca ²⁺ < 200 мг/л; Mg ²⁺ < 100 мг/л; Na ⁺ +K ⁺ 1000–3000 мг/л; SO ₄ ²⁻ 50–300 мг/л; Cl ⁻ 150–650 мг/л; HCO ₃ ⁻ 2200–4300 мг/л Общая жесткость 2,1±0,1 ммоль-экв/л [3]
«Ессентуки №4» (3) Общая минерализация 7000–10000 мг/л Ca ²⁺ 10–150 мг/л; Mg ²⁺ 5–65 мг/л; Na ⁺ +K ⁺ 2000–3000 мг/л; SO ₄ ²⁻ 0,5–30 мг/л; Cl ⁻ 1300–2000 мг/л; HCO ₃ ⁻ 3400–4850 мг/л; H ₃ BO ₃ 30–60 мг/л; H ₂ SiO ₃ 10–30 мг/л Общая жесткость 3,7±0,1 ммоль-экв/л [3]

значит, коагуляцию будут вызывать отрицательно заряженные ионы. Поэтому изучили устойчивость золя гидроксида железа в присутствии гидрокарбонат ионов, влияние хлорид и сульфат ионов незначительно. По методике, описанной в работе [3], определили порог коагуляции минеральной воды образцов 1–3 по отношению к золю гидроксида железа (рисунок 1).

Из рисунка 1 видно, что в присутствии воды 1 (содержание гидрокарбонат ионов минимально 70–350 мг/л) устойчивость дисперсной системы не изменилась, при добавлении воды

2 (2200–4300 мг/л) максимальная оптическая плотность наблюдалась при добавлении 3 мл воды, а воды 3 (3400–4850 мг/л) – 2,5 мл. Следовательно, произошла коагуляция золя гидроксида железа и минеральная вода 3 обладает большей коагулирующей способностью.

Значит, при водоподготовке воды можно использовать природную воду с высоким содержанием гидрокарбонат ионов в качестве коагулянта для золь с положительно заряженной коллоидной частицей.

Список литературы

1. Краснова Т.А. *Водоподготовка в пищевой промышленности // Техника и технология пищевых производств, 2018. – Т. 48. – №1. – С. 15–30.*
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качеств. / <http://ozpp.ru/standard/pravila/sanpin214107401/>.*
3. Нурушев Р.А., Шабаева Г.Б. *Практикум по неорганической химии. – Башкирский ГАУ, Уфа, 2013.*
4. Нигматуллин Н.Г., Ганиева Е.С. *Практикум по физической и коллоидной химии. – СПб: «Лань». 2018. – 116 с*

СИНТЕЗ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТАГОНИСТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К СТРУКТУРЕ АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ БЛЯШЕК

А.А. Румянцева, К.А. Никифорова
Научный руководитель – д.х.н., директор ИШХБМТ М.Е. Трусова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, dlyarobotanya231227@gmail.com*

Науке известно невероятно огромное количество органических соединений. Среди этого многообразия диазо-группа является «номер один» из всех изученных легко уходящих групп [1]. Это свойство характеризует диазониевые соли как практически основного из синтетических эквивалентов электрофилов и, следовательно, расширяет спектр областей, где их можно использовать, например, прививка органических молекул на различных поверхностях и дальнейшее получение современных органических наноматериалов [2].

Ароматические соли диазония обладают огромным потенциалом в прикладных задачах органической химии, например, в получении материалов с заданными функциями, в том числе в лечении такой проблемы как атеросклеротиче-

ские бляшки - отложение холестерина и других липопротеидов в сосудах, что сужает просвет и замедляет кровоток. Проблема лечения атеросклеротических поражений артерий является одной из самых острых в современной медицине, так как смертность от инсульта в экономически развитых странах составляет 12–20% [3].

Группой ученых ТПУ был разработан новый материал с программируемыми поверхностными свойствами на основе ароматических солей диазония, способный проникать в структуру бляшки и изменять ее свойства. Данный метод синтеза АСД эффективен и обладает высоким количественным выходом (рис. 1). Метод модификации основан на образовании новых С–С связей с углеродной поверхностью наноразмер-

ных частиц металлов в отсутствие палладиевых катализаторов в водном растворе (рис. 2) [4].

В настоящее время мы изучаем пределы синтетической применимости метода.

Таким образом, разработанный метод синтеза ароматических солей диазония, обладающих антагонистическими свойствами по отношению к структуре атеросклеротических бляшек, и дальнейшая модификация поверхности наночастиц, открывает новые возможности в дизайне материалов.

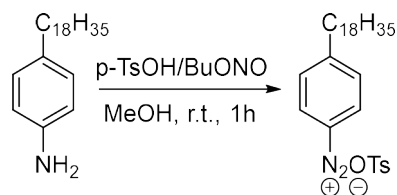


Рис. 1. Схема синтеза аренидiazоний тозилатов

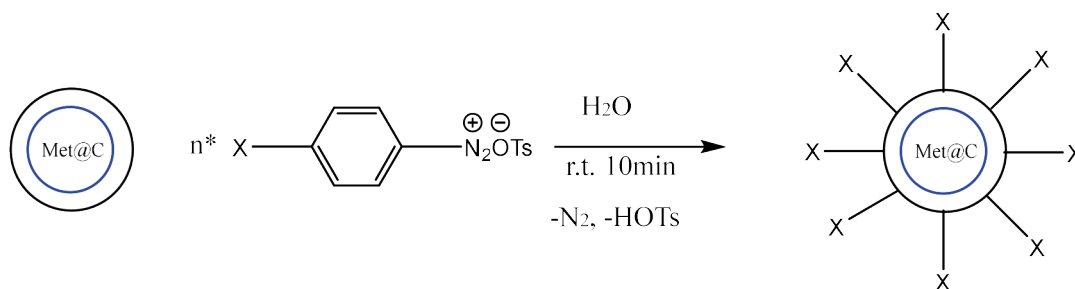


Рис. 2. Схема модификации наночастиц солями диазония

Список литературы

1. Smiths M.B., March J. March's. *Advanced Organic Chemistry*, 2007. – 6: 2357 by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
2. Robert N. Grass, Evagelos K. Athanassiou, Wendelin J. Stark. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. – 46: 4909–4912. DOI:10.1002/anie.200700613.
3. Научные ведомости БелГУ серия Медицина. Фармация, 2011: 4 (99) 13/1, 59–68. УДК 617.747:617.481 Учредитель: ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ» Издатель: Издательский дом «БелГУ».
4. Trusova M.E. Thesis, *Synthesis of arene diazonium salts of alkylbenzenesulfonic acids study of their structure and reactivity in major organic transformations*. – Tomsk, 2016.

РАЗРАБОТКА СРЕДСТВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОГО ПОТООТДЕЛЕНИЯ У ПОДРОСТКОВ

М.В. Сулова

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

МАОУ «Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского, д. 2, tomschool@mail.ru

Выделение пота организмом человека – физиологический процесс, один из этапов водно-солевого обмена и способов терморегуляции организма. Иногда может возникать усиление потоотделения – это явление носит название «повышенная потливость» или гипергидроз. Гипергидроз подмышечных впадин явление, достаточно распространённое в подростковом возрасте, вызывает определенный дискомфорт (неприятный запах, следы на одежде и т.д.). Большинство средств от пота (антиперспиранты

и дезодоранты), недостаточно эффективны для нейтрализации запаха и уменьшения потоотделения, а главное, не приносят пользу организму, так как закупоривают потовые железы.

Возникла идея проекта: разработать средство, которое должно быть доступным, недорогим и содержать полезные натуральные компоненты и дезинфицирующие средства, при этом должна сохраниться возможность изготовить его в домашних условиях.

Актуальность проекта подтверждена анкетированием подростков. Большинству подросткам повышенное потоотделение и неприятный запах приносит большие неудобства. Они считают существующие на рынке средства гигиены малоэффективными и очень дорогими.

Цель проекта: разработка доступного средства от гипергидроза.

Была изучена научная литература о причинах, вызывающих гипергидроз у подростков. Как оказалось, здесь причины не только в физиологических изменениях организма, но и изменения в нервной системе. Изучена литература о химическом составе пота. Сам по себе пот не имеет запаха. Но когда влага смешивается с частицами грязи, грибами и бактериями (которые чаще скапливаются на покрытых волосами участках), тело начинает «благоухать». Неприятный запах создаёт основную проблему людям, страдающим гипергидрозом.

Существует медицинское решение проблемы: 1) использование антиперспирантов с хлоридом алюминия – юношам и девушкам рекомендуют использовать средства с 15% содержанием вещества в составе; в отдельных случаях концентрация может достигать 20% (перед началом использования потребуется разрешение врача); 2) инъекции Ботокса – дорогой и действенный метод, который помогает бороться с очаговым гипергидрозом, эффективен для устранения потливости ног, ладоней, подмышек; имеет временный эффект; 3) ионофорез – простой и безболезненный способ устранения потливости стоп и ладоней; лечение может быть проведено в физиотерапевтическом кабинете или дома; 3) психотерапия – если подросток потеет при стрессе, необходимо снизить уровень волнения, в этом ему поможет психолог. Однако

для большинства сельских подростков эти способы практически недоступны.

В практической части работы с применением тест-систем определили рН пота одноклассников, наличие ионов хлора, магния, кальция и других. За консультацией по разработке доступных средств мы обратились к ученым СиБГМУ. Нам посоветовали проблему гипергидроза решать применением не только наружных средств, но и настоев трав. Мы получили рекомендации по составам сборов и способам приготовления настоев и отваров.

Были разработаны и протестированы на одноклассниках два созданных средства. Первое средство для внутреннего применения (нормализует работу нервной системы), представляет собой настой сбора полезных трав: валерианы, плоды шиповника, цветки липы, ромашки аптечной, корня лопуха, корня солодки. Настой готовили в школе и выдавали одноклассникам для вечернего применения в течение месяца. Второе средство для наружного применения состояло из отвара коры дуба и травы чистотела большого с небольшим содержанием хлорида алюминия. Этим средством обрабатывали подмышечные впадины, ладони, стопы ног перед уроками физической культуры.

С испытуемыми была проведена предварительная беседа, доведены сведения о цели эксперимента, составов средств. Только желающие ровесники приняли участие в эксперименте.

В течение месяца опрашивали испытуемых о состоянии потоотделения, после уроков физкультуры оценивали потоотделение. Одноклассники отметили, что стали более уравновешенными, нормализовался сон, потоотделение уменьшилось.

Список литературы

1. Батыршина С.В., Хаертдинова Л.А. // Гипергидроз: способ коррекции. Журн. Практическая медицина, 2014. – №8. – С. 16–23.
2. Болотная Л.А., Овчаренко Ю.С. // Гипергидроз: диагностика и лечение. Журн. Дерматологи, 2011. – №1. – С. 79–84.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО ХИРУРГИЧЕСКОГО ШОВНОГО МАТЕРИАЛА

Е.Н. Шевелева

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.В. Лузгарев

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»
650000, Россия, Кемерово, ул. Красная, 6, katya250804@gmail.com

Артериальный тромбоз является серьезной проблемой, которая может привести к инвалидности и смерти пациента. Причиной его развития может быть используемая при операциях на сосудах обычная хирургическая нить. Она находится в кровотоке длительное время, и на нее сорбируется большое количество белков крови, в том числе при повреждении сосудистой стенки происходит активация тромбоцитов. В дальнейшем это может вызвать тромбообразование, воспаление и развитие спаечного процесса в зоне анастомоза [Biran, 2017].

Для профилактики послеоперационных осложнений можно модифицировать поверхность шовного материала гепарином, т.к. он улучшает микроциркуляцию и активирует тканевой обмен, оказывает противовоспалительное и антитромботическое действие [Bae, 2018].

Цель исследования: модифицирование поверхности полипропиленовой нити биологически инертным силиконовым полимером и антикоагулянтом прямого действия с целью создания антитромботического покрытия.

Приготовление образцов для исследования

В работе были использованы полипропиленовые мононити 3/0. При вращении на поверхность нити наносили 10% раствор полидиметилсилоксанового каучука СКТ в толуоле, содержащего фотоинициатор – 2-метилантрахинон с концентрацией 0,01 моль/кг каучука. Полученный тонкий слой сушили на воздухе 30 минут при комнатной температуре, а затем облучали без дополнительного нагревания 1 час полным светом УФ лампы ДРТ-1000 на расстоянии 20 см при постоянном вращении. Модифицированные нити выдерживали 24 часа в 5% водном

растворе нефракционированного гепарина. Затем высушивали при комнатной температуре.

Результаты исследования

Проведенными исследованиями показано, что при облучении ультрафиолетовым светом происходит прочная прививка полидиметилсилоксанового каучука СКТ к полипропиленовой нити во внутреннем слое, на границе раздела.

Установлено, что на поверхности шовного материала образуется равномерный слой каучука толщиной 8 мкм, выступающий в качестве подложки, что подтверждено с помощью цифровой и оптической микроскопии.

Проведена оценка физико-механических свойств исходных и модифицированных образцов. Выявлено, УФ облучение не приводит к снижению прочности на разрыв.

Изучение поверхности модифицированной хирургической нити методом инфракрасной спектроскопии диффузного рассеяния подтвердило наличие гепарина. В спектре присутствуют пики, соответствующие колебаниям характеристических групп гепарина (гидроксильных, карбоксильных, карбоксилатных, сульфоксильных групп и др.).

Использование модифицированной гепарином нити позволяет уменьшить степень гемолиза эритроцитов, агрегацию тромбоцитов, адгезию белка, а также способствует снижению воспалительной реакции в зоне анастомоза и профилактике спаечного процесса.

Таким образом, создание на поверхности шовного материала покрытий с антитромботическим действием является социально-значимым и перспективным направлением в сосудистой хирургии.

Список литературы

1. Bae S., DiBalsi M.J., Meilinger N., Zhang C., Beal E., Korneva G., Brown R.O., Kornev K.G., Lee J.S. // *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018. – №10. – P. 8426–8435.
2. Biran R., Pond D. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. Volume 112, 2017. – P. 12–23.

ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-(α - β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИЛОКСИ) БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА НОРМАЛЬНЫХ И ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОЧНЫХ КУЛЬТУРАХ

А.Т. Шелудякова, М.Н. Кузнецов, М.С. Третьякова
 Научный руководитель – к.х.н., исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, доцент Е.В. Плотников

МБОУ Лицей при ТПУ
 634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, liceum@tpu.ru

Для лечения заболеваний мочевыводящих путей в настоящее время используют комплексную терапию, в состав которой входят мочегонные, противовоспалительные и антимикробные препараты. В качестве противовоспалительного могут применять диклофенак натрия. Однако, вследствие его применения происходит образование дефектов слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта или же провокация рецидивов уже имеющейся язвенной болезни [1].

Для решения этой проблемы был синтезирован метиловый эфир 4-(α - β -D-глюкопиранозилокси) бензойной кислоты, обладающий противовоспалительным действием. Целью данной работы была оценка представленного вещества на цитотоксичность на клеточных линиях (рака молочной железы SKBR-3 и фибробласты 3T3-L1).

Клетки засеивали в 96-луночный планшет в количестве 10000 клеток на лунку и культивировали при стандартных условиях. После 24 часов инкубации к культурам клеток было добавлено тестируемое вещество в различных концентрациях (10; 5; 2,5; 1,25; 0,6 и 0,3 мг/мл), и далее

клетки культивировали 24 часа с исследуемым веществом.

Цитотоксичность синтезированного соединения была определена с помощью МТТ-теста. В каждую лунку после инкубации с веществом добавляли 10 мкл МТТ в концентрации 5 мкг/мл (бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия) и инкубировали 4 часа. После этого от планшетов удаляли супернатант и добавляли по 100 мкл ДМСО. Далее с помощью микропланшетного ридера был проведен анализ зависимости выживаемости клеток от концентрации тестируемого вещества. Результаты представлены ниже на рис. 1 и 2 (длина волны 570 нм).

Таким образом, самая высокая концентрация вещества оказала токсичное воздействие и понизила количество SKBR-3 на 68% и фибробластов на 78% по сравнению с группой контроля. При понижении дозировки наблюдалась линейная зависимость выживаемости клеток от концентрации вещества. Полученные данные позволяют характеризовать исследуемое соединение как малотоксичное. Можно рекомендо-



Рис. 1. Зависимость выживаемости клеток рака молочной железы (SKBR-3) от концентрации тестируемого вещества (вертикальная ось – жизнеспособность, горизонтальная – концентрация)



Рис. 2. Зависимость выживаемости клеток нормальных фибробластов (3T3 L1) от концентрации тестируемого вещества (вертикальная ось – жизнеспособность, горизонтальная – концентрация)

вать дальнейшие исследования биологической активности в концентрациях от 0,3 мг/мл и ниже

в качестве противовоспалительного препарата, обладающего низкой токсичностью для клеток.

Список литературы

1. Мурашко Т.О., Смирнов И.В., Иванов А.А., Постников П.С., Немцев А.О., Бондарев А.А., Удут В.В., Присухин А.И., Корнаухов А.Н., Сергеев Т.С. Влияние на процесс язвобразования ЖКТ нового препарата,

предназначенного для лечения хронических воспалительных заболеваний почек и мочевыводящих путей // Журн. Экспериментальная и клиническая фармакология, 2016. – Т. 79. – С. 26–28.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА ОЗЕРА МАЛОЕ В АКАДЕМГОРОДКЕ Г. НОВОСИБИРСКА

О.С. Яровая

Научный руководитель – учитель биологии Н.Д. Горина

МБОУ Гимназия №3

Россия, Новосибирск, Академгородок, spartakovna.ol@gmail.com

Немногие знают, что в черте города Новосибирск, в Советском районе, находится уникальный природный объект – Шлюзовской лесоболотный комплекс обских террас Новосибирского Академгородка – Шлюзовские леса. Здесь большое биоразнообразие – произрастает более 500 видов растений. Довольно много видов, занесённых в Красные книги области и России. Редкие и краснокнижные растения произрастают не единичными экземплярами, а целыми полянками. Этот лесоболотный комплекс отделяет от дачных участков озеро, которое на картах Новосибирска отмечено как озеро Малое. Ранее это озеро было имело водное сообщение с небольшой речкой Ельцовкой, однако это не так. В последние годы озеро значительно обмелело и начало заболачиваться.

Целью представленного исследовательского проекта является изучение флоры и фауны озера, выявление причин заболачивания и выяснение способов решения экологической проблемы.

В соответствии с поставленной целью нами были поставлены следующие задачи:

- Наблюдение над животными и насекомыми, обитающими на озере в течение лета 2020 года, выяснение какие виды животных обитают на озере, наблюдение за насекомыми.
- Поиск изображений озера на картах Новосибирска, изучение изменений границ озера.
- Проведение социологического опроса
- Выяснение причин, по которым могло произойти заболачивание.

- Поиск путей решения экологической проблемы.

Для того чтобы понять в чем причина изменений, произошедших с озером Малое, расположенным в Советском районе г. Новосибирска, нам в первую очередь было важно посмотреть как это озеро было изображено раньше на картах Новосибирска и как изображено в настоящее время. Для поиска исторических карт мы пользовались ресурсом [1]. Изучение карт не дало нам понять, как именно было образовано озеро, однако, по рассказам соседей раньше оно действительно сообщалось с небольшой речкой, а потом этот перешеек специально закапали. Мы думаем, что озеро наполняется ключевой водой, однако уровень воды за последние года в озере стал гораздо ниже.

Нами был создан гугл опрос, в котором мы просили людей ответить на вопросы об этом озере. Ссылку на опрос мы разместили в социальных сетях. На этот опрос ответило 77 человек.

Мы изучили какие виды животных и растений существуют на озере Малом.

Мне кажется, что для решения той экологической проблемы, которая произошла с нашим озером, можно сделать следующее.

1. Силами дачников, у которых участки расположены вдоль озера, чистить водоросли, которыми зарастает озеро. Растение, которое растёт сверху на воде, называется телорез алоэвидный. Латинское название - *Stratiotes aloides*. Оно относится к семейству Водокрасовые (*Hydrocharitaceae*).

2. Надо выяснить причину обмеления. Возможно, дачники нарушили искусственными дамбами или забились дренажная труба. Надо найти источник подпитки озера.

3. Может имеет смысл привлечь внимание общественности и обратиться в министерство, занимающееся охраной природы.

4. Привлечь внимание экологов, специалистов для выявления первопричин, а также найти инвесторов, заинтересованных в восстановлении природного объекта.

Нам кажется, что без привлечения внимания общественности, экологов и администрации Новосибирской области решить экологическую проблему озера будет крайне сложно.

Список литературы

1. <http://www.etomesto.ru/>.

Секция 10 | Перспективные материалы и нанотехнологии

MIXED-DIMENSIONAL VAN DER WAALS HETEROINTERFACES

A. Matković

Institute of Physics, Montanuniversitaet Leoben, Franz Josef Strasse 18, 8700 Leoben, Austria

Two-dimensional (2D) materials have attracted wide attention by the research community in the past decades. Usually referred to as van der Waals (vdW) materials, they own many of their interesting properties and applications to their inherent 2D nature, *i.e.* the fact that their building blocks are 2D sheets. However, there are other vdW building blocks besides 2D sheets. One example are molecular crystals. Made out of individual molecules, effectively zero-dimensional (0D) building blocks, their 3D solids are held together in virtually all directions by vdW forces.

From another perspective, vdW interfaces are atomically abrupt and tend to preserve most of the intrinsic properties of their components. These facts have played a key role in creation of 2D vdW heterostructures, where various 2D materials have been stacked on top the others to create functional vertical heterojunctions. The benefits of vdW interfaces hold regardless of the inherent dimensionality of their building blocks. Therefore, combining crystalline organic nanostructures and 2D materials opens a pathway into mixed-dimensional vdW heterostructure.

This talk will focus on heterostructures between 2D materials – mainly graphene, hexagonal boron nitride, and molybdenum disulphide – with small rod-like molecules. The two main considered molecular species are parahexaphenyl (6P) and dihydrotetraazaheptacene (DHTA7), as representatives with phenylene (armchair-like) and acene (zigzag-like) backbones. The molecules are epitaxially grown on flakes and heterostructures of 2D materials via hot wall epitaxy. The chosen growth method keeps the growth conditions closer to the thermodynamic equilibrium, in comparison to thermal evaporation. Owing to their rod-like nature and close-to-equilibrium growth conditions, the

molecules form elongated crystalline needle-like nanostructures which retain epitaxial relation to 2D material substrates [1]. As a consequence, the molecular nanostructures grow only in several well-defined directions.

In one study of these heterostructures, we have examined charge transfer across the vdW interface between graphene and 6P molecules [2]. The experiments were done by growing sub monolayers of 6P on operational graphene field effect devices (FETs), allowing to observe the changes in graphene conductivity during the growth. The experiments have confirmed rather inert nature of vdW interfaces, detecting very small integer charge transfer.

Furthermore, organic molecules can be engineered with desired opto electronic properties. One such case is DHTA7. Electrical conductivity of DHTA7 organic crystals can be photo enhanced by more than two orders of magnitude [3]. However, their optical absorption is highly anisotropic. Due to their rod-like structure, the molecules (and consequently their crystallites) can absorb only the light component which is parallel to their molecular backbone. Both their photo conductivity and anisotropic optical response can be harnessed in mixed-dimensional vdW heterostructures. By growing elongated crystallites on hBN using multi-layer graphene as contacts light polarization can be used as “gate” signal in these hybrid devices.

Finally, the fact that organic nanostructures self assemble and self align with respect to their 2D material substrates, can be utilized to pattern 2D materials and 2D material based FETs into networks of nanoribbons. Such approach opens even more device design possibilities for mixed-dimensional vdW heterostructures, especially for opto electronics and sensing applications.

References

1. A. Matković, J. Genser, D. Lüftner, M. Kratzer, R. Gajić, P. Puschnig, C. Teichert, *Epitaxy of highly ordered organic semiconductor crystallite networks supported by hexagonal boron nitride*, *Scientific reports* 6, 38519, (2016).
2. A. Matković, M. Kratzer, B. Kaufmann, J. Vujin, R. Gajić, C. Teichert, *Probing charge transfer between molecular semiconductors and graphene*, *Scientific reports* 7, 9544, (2017).
3. A. Matković, J. Genser, M. Kratzer, D. Lüftner, Z. Chen, O. Siri, P. Puschnig, C. Becker, C. Teichert, *Light-Assisted Charge Propagation in Networks of Organic Semiconductor Crystallites on Hexagonal Boron Nitride*, *Advanced Functional Materials* 29, 1903816, (2019).

ВИБРАЦИОННЫЕ МАГНИТОМЕТРЫ: УСТРОЙСТВО И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Д.А. Великанов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38, dpona1@gmail.com

Доклад посвящён рассмотрению метода вибрационного магнитометра.

В докладе представлены:

- физические основы и краткая историография метода;
- схемы построения вибрационных магнитометров;
- особенности различных методов магнитных измерений;

- типы снимаемых зависимостей магнитного момента;
- аспекты автоматизации магнитных измерений;
- авторские патентованные технические решения.

Приведён ряд примеров магнитных измерений, выполненных на вибрационных магнитометрах, которые были разработаны и созданы автором доклада.

METAL CHALCOGENIDE NANOPARTICLE DOPED GRAPHENE OXIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND PHOTOCATALYTIC APPLICATION TO REDUCE METHYLENE BLUE TO LEUCO METHYLENE BLUE IN AQUEOUS MIXTURE

Sachin Dev¹, Man Singh²

¹Ph.D research scholar, school of Chemical Sciences
Central University of Gujarat
Gandhinagar, India, sachin.dev708@gmail.com

²Professor and Dean, school of Chemical Sciences
Central University of Gujarat
Gandhinagar, India, mansingh50@hotmail.com

Abstract

The graphite (Gt) was functionalized to graphene oxide (GO) through a green route in a highly controlled oxidation process using a non-explosive oxidizing mixture at 55 °C in high yield. The GO was doped with NiS, ZnS, and CdS transitional metal sulfide nanoparticles (TMS NPs) in a 1 : 1 ra-

tio respectively at 85 °C. TMS NPs were obtained by using chloride salts of Ni, Zn, and Cd metals with thiourea in 1 : 3 ratio in aqueous GO dispersion for *in situ* doping. The GO and TMS NPs doped GO (TMSNP-GO) were characterized with X-ray diffraction (XRD), FTIR, UV-Vis spectrophotometry, Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). The GO, NiS-GO, ZnS-GO and CdS-

GO had photocatalyzed the methylene blue (MB) reduction by 88%, 79.68%, 89.87% and 97% to leuco MB (LMB) colorless, in the aqueous medium (Figure 1). Contrary to NiS-GO, the CdS-GO and ZnS-GO both had increased MB reduction by 9 and 1.87% respectively by weakening intersheet van der Waals forces of GO for availing surface area. The Ni²⁺ with 3d⁸ catalyzed 10.19 and 17.32% less MB to LMB than Zn²⁺ with 3d¹⁰ and Cd²⁺ with 4d¹⁰ electrons respectively. MSNPs were uniformly doped with 2D GO sheets through a sulfide an-ion (S²⁻) releasing activity for a higher reduction from water and elec-tronically active solvents. MSNP-GO-MB-LMB ventures a novel host-guest chemistry as the MB with sp² along with sp²-sp³ hybridizations of GO are photocatalyzed to LMB. MSNP-GO-MB-LMB formulates a multifunctional nanocluster to absorb solar energy and heat contents due to

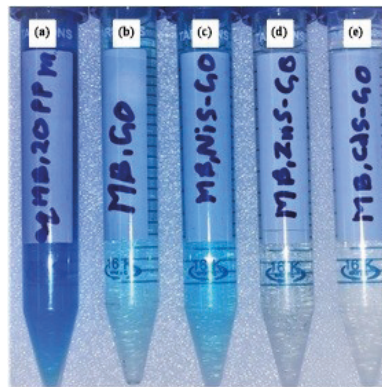


Fig. 1. Figure illustrates comparative adsorption of (a) methylene blue (20 ppm) in sunlight with (b) GO alone (c) NiS-GO (d) ZnS-GO and (e) CdS-GO NPs in aqueous mixtures

MSNPs-GO interfaces. Likewise, ethylene (EB) and propylene blue (PB) could be separated through selective reductions as per their hydrophobicity.

References:

1. Dev S., Singh. – M. (2020), *Journals of Physics and Chemistry of Solids.* – 139 109335.
2. Maktedar S.S., Avashthi G. (2017), *Ultrason. Sonochem.* 34 856–864.
3. Jenita Rani G., Jothi Rajan M.A., Gnana Kumar, G., (2017), *Res. Chem. Intermed.* 43 2669–2690.

АНТЕННЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ГРАФЕНА И ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЖИВЫХ ТКАНЕЙ

Е.Г. Абызова, Е. Догадина, Е. Больбасов, С.И. Твердохлебов, Р.Д. Родригес
 Научный руководитель – PhD, профессор ИШФВП Е.С. Шеремет

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, abyzoaeg@gmail.com

Современная клиническая медицина нуждается в послеоперационном наблюдении за пациентами для отслеживания заживления тканей, состояния установленных имплантов. В настоящее время широко используемые методы, такие как компьютерная томография, магнитно-резонансная томография или рентгенография показывают высокую эффективность, однако требуют от пациентов посещения специализированных центров, что исключает возможность непрерывного мониторинга состояния пациентов. В настоящее время развитие электроники предоставляет пользователям уникальную возможность непрерывного мониторинга состояния здоровья. Поэтому мониторинг состояния имплантата становится возможным, однако для этого необходимо использование электронных

элементов совместно с имплантатами для их мониторинга.

Идеальным для экологии и удобства пациентов и врачей было бы использование полностью биоразлагаемых материалов, которые не потребуют извлечения из организма [1].

Материалы на основе углерода широко рассматриваются в разных областях биомедицинских исследований, включая системы доставки лекарств, тканевые скаффолды и клеточные сенсоры [2]. Одним из новых материалов является оксид графена (ОГ), он обладает множеством преимуществ по сравнению с благородными металлами, которые чаще всего используются в имплантации. Он диспергируется в водных средах, что важно в биомедицинских применениях. Также оксид графена имеет низкую стоимость и позволяет создавать гибкие поверхно-

сти. Оксид графена обеспечивает повышенную плотность функциональных групп, что облегчает иммобилизацию ферментов и высокий контроль над свойствами поверхности. Оксид графена может быть возвращен в графитовую форму химическим, термическим или фотонным восстановлением. Этот процесс восстановления превращает диэлектрик в электропроводящий графеноподобный материал, известный как восстановленный оксид графена (ВОГ).

Мы предлагаем использовать восстановленный оксид графена /модифицированный графен и биоразлагаемые полимеры для создания антенн для беспроводного мониторинга восстановления тканей внутри человека.

Для проведения экспериментов были отобраны три полимера: поликапролактон (PCL), полимолочная кислота (PLA) и винилиденфторид с тетрафторэтиленом (VDF TeFE). На скаффолды полимеров была нанесена спиртовая дисперсия оксида графена. Высушенный слой ОГ облучался с помощью лазера с длиной волны 450 нм, для каждого полимера был подобран режим

восстановления, возможный для данного лазера и условий восстановления, который обеспечивал лучшую проводимость и равномерность слоя, путем подбора скорости перемещения и мощности лазера. Далее образцы были протестированы на механическую и химическую стабильность. Тест на механическую стабильность показал ухудшение в проводимости слоя ВОГ у PCL и PLA, и полном отсутствии проводимости у VDF-TeFE. Химическая стабильность образцов остается под сомнением, так как проведенные измерения обладают недостаточной точностью. Необходимы более точные измерения проводимости 4-зондовым методом с большей выборкой образцов.

Разрабатываемые биоразлагаемые антенны позволяют контролировать заживление тканей или приживаемость импланта в теле человека. Композиты биоразлагаемых полимеров PCL и PLA показывают неплохие результаты стабильности. Планируется повторение экспериментов с использованием модифицированного графена.

Список литературы

1. *El-Safty S.A., and Shenashen M.A. // Materials Today Bio, 2020. – Vol. 5. – 100044.*
2. *Harrison B.S., Atala A. // Biomaterials, 2007. – Vol. 28. – Issue 2. – P. 344–353.*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПЛАЗМОН-УПРАВЛЯЕМЫЙ ФОТОКАТАЛИЗ

А.А. Аверкиев, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ Р.Д. Родригес

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aaa75@tpu.ru*

Понимание точного физического механизма плазмонного фотокатализа имеет важное значение для устойчивой и высокоэффективной реализации фотохимических реакций. Для исследования фотокаталитической активности были использованы самоорганизующиеся монослои молекул 4-нитробензолтиола (4NBT) адсорбированные на плазмонных наночастицах. Полученные системы были исследованы с помощью гигантской спектроскопии комбинационного рассеяния (SERS) и гигантской спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного зондом (TERS).

Нами было установлено, что локализованный нагрев способствует плазмонному фотокатализу молекул 4NBT. Тем не менее, несмотря

на недавний прогресс в фотокатализе, условия, необходимые для превращения 4NBT в аминокбензолтиол (4ABT) и димеркаптоазонбензол (DMAВ), все еще обсуждаются [1, 2]. Считается, что механизмы, лежащие в основе реакции, зависят от каталитических активных центров металла атомного масштаба, длины волны возбуждения, материала (золото/серебро и т.д.), энергии LSPR, горячих точек, электронной плотности состояний, расстояния между молекулами субстрата и от температуры.

Методика TERS позволяет соотносить спектральные различия с усилением электрического поля (интенсивность комбинационного рассеяния) и каталитической активностью (отношения интенсивностей). Несмотря на неоднозначные

результаты исследований о роли плазмонного нагрева и электронного вклада в плазмонный фотокатализ [1, 2], нами установлено, что локализованный нагрев вносит значительный вклад для микро и наномасштаба, с использованием SERS и TERS соответственно. Тепловая энергия способствует плазмон-индуцированному фотокаталитическому преобразованию. Комбинация фототермического нагрева и переноса заряда активирует возбуждение молекул металла до состояния с ландшафтом поверхности потенциальной энергии (ППЭ), в котором фотохимическое преобразование усиливается. О данных изменениях ППЭ свидетельствует также нели-

нейное поведение реакции в зависимости от температуры.

Кроме того, когда преобладает тепловой вклад, эффективность реакции, определенная из спектров комбинационного рассеяния, не коррелирует с усилением электрического поля. Полученные результаты показывают, что наше текущее понимание плазмонного фотокатализа является неполным без учета взаимодействия между фототермическими и электронными факторами, которые предлагают ещё неисследованный путь для разработки нового класса фотокатализаторов с повышенными эффективностью и селективностью.

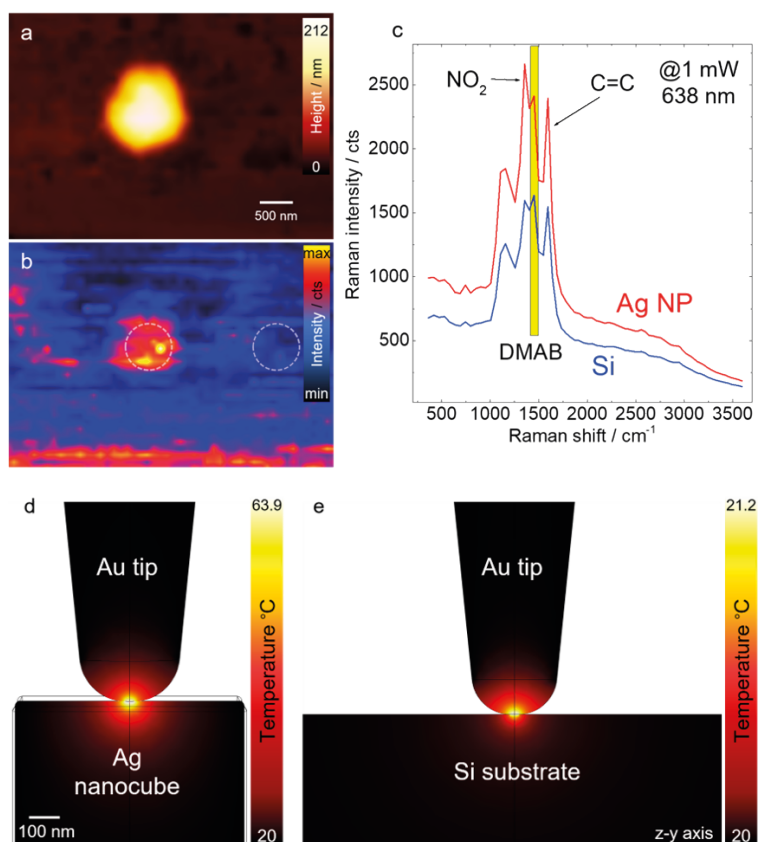


Рис. 1. (a) АСМ топография наночастицы, (b) TERS карта интенсивности, (c) интенсивность спектров, полученных из области на кремниевой подложке и от серебряной наночастицы покрытых монослоем молекулы 4NBT. Симуляция локализованной температуры для метода TERS с использованием золотого зонда в области (d) серебряной наночастицы, (e) кремниевой подложки

Список литературы

1. Keller E.L. & Frontiera R.R. Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis. *ACS Nano* vol. 12 5848–5855 (2018).
2. Kazuma E. & Kim Y. Mechanistic Studies of Plasmon Chemistry on Metal Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 58, 4800–4808 (2019).

ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННОГО СО-РАСПЫЛЕНИЯ ТИТАНОВОЙ И МЕДНОЙ МИШЕНЕЙ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ СКАФФОЛДОВ ИЗ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

А.Д. Бадараев

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, adb6@tpu.ru

Скаффолды, изготовленные методом электроспиннинга из поликапролактона (ПКЛ), находят применение в медицине для регенерации живых тканей организма. Плазменное модифицирование скаффолдов медью и титаном позволяет придавать им антибактериальные свойства и увеличивать их биосовместимость [1].

Целью работы являлось подбор режимов плазменного модифицирования ПКЛ скаффолдов путем магнетронного со-распыления мишеней из меди и титана и исследование воздействия плазмы на структуру и элементный состав скаффолдов.

Был приготовлен 8% ПКЛ раствор (Sigma-Aldrich, Великобритания) в трихлорметане (CHCl_3 , Fisher Scientific, Великобритания). ПКЛ скаффолды были изготовлены на установке электроспиннинга NANON 01A (MECC Co, Япония).

Модифицирование скаффолдов было проведено магнетронным со-распылением медной (Cu, 99,95%) и титановой (Ti, 99,95%) мишеней на установке, описанной в работе [2]. Режимы модифицирования представлены в таблице 1.

Элементный состав скаффолдов был оценен с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 Plus (Jeol, Япония) оснащенным спектрометром JED-2300 (Jeol, Япония).

На рисунке 1 представлены изображения внешнего вида контрольного (а) и Ti/Cu модифицированных (в–г) ПКЛ скаффолдов вместе с их ЭДРС спектрами.

Контрольный ПКЛ скаффолд имеет белый цвет и состоит в основном из углерода и кислорода. Поверхность Ti/Cu модифицированных образцов серая, при этом не наблюдается проплавлений и прожогов. На ЭДРС спектрах Ti/Cu образцов помимо пиков углерода и кислорода наблюдаются пики титана и меди. Наименьшей интенсивностью пиков Ti и Cu обладает образец Ti/Cu 1, наибольшей – Ti/Cu 3.

Таким образом, модифицирование ПКЛ скаффолдов при магнетронном со-распылении титановой и медной мишеней в подобранных режимах не приводит к деструкции скаффолдов, насыщая их поверхность медью и титаном.

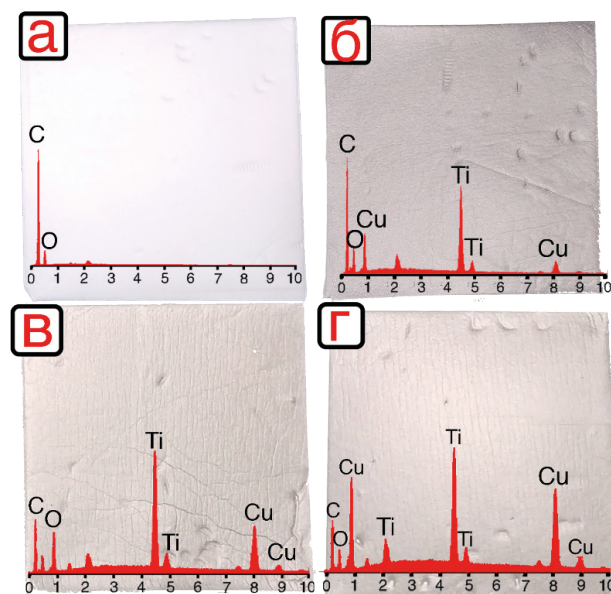


Рис. 1. Внешний вид контрольного и модифицированных ПКЛ скаффолдов и их ЭДРС спектры: а) Контроль, б) Ti/Cu 1, в) Ti/Cu 2, г) Ti/Cu 3

Таблица 1. Режимы модифицирования ПКЛ скаффолдов методом магнетронного со-распыления

Образцы	Режимы модифицирования				Время модифицирования, мин
	Мощность, Вт		Ток, А		
	Cu	Ti	Cu	Ti	
Ti/Cu 1	65	750	0,15	1,5	32,6
Ti/Cu 2	130	500	0,3	1,1	29,3
Ti/Cu 3	190	500	0,5	1,1	19,5

Список литературы

1. Badaraev A.D. et al. // *Applied Surface Science*, 2020. – V. 504. – P. 144068.
 2. Sidelev D.V. et al. // *Vacuum*, 2017. – V. 143. P. 479–485.

РЕЗИСТИВНЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПЕРЕЗАРЯДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.В. Белецкий, А.А. Федорова, Д.А. Лукьянов, А.Ю. Кальнин,
 В.А. Ершов, С.Е. Данилов, Д.В. Спиридонова, Е.В. Алексеева
 Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры электрохимии О.В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет
 Институт химии
 198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

Перезаряд литий-ионных аккумуляторов – одна из причин серьезных проблем с безопасностью. Несмотря на многочисленные усилия по

его предотвращению с помощью систем управления, химическая защита остается наиболее надежным решением. В данной работе описан

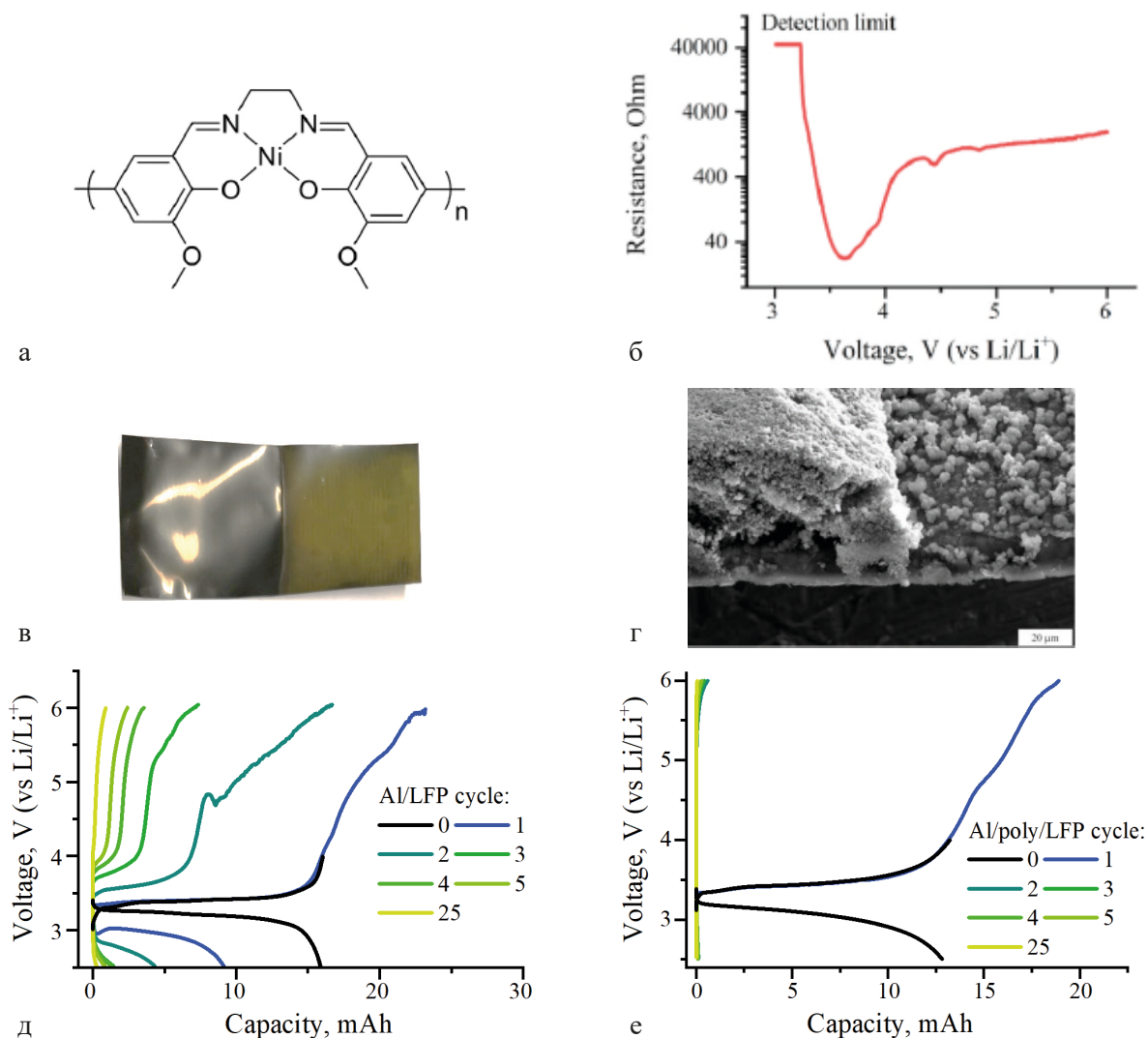


Рис. 1. Структурная формула полимера (а); зависимость сопротивления полимера от потенциала (б); намазка катодной массы LiFePO_4 на токовывод с полимером (в); микрофотография намазки (д); перезаряд аккумулятора в гибком корпусе для намазки Al/LFP (д) и Al/poly/LFP (е)

новый подход к защите от перезаряда при помощи электропроводящего полимера.

Полимер poly[Ni(CH₃OSalen)] (рис. 1а) становится проводящим при потенциалах выше 3 В, а его сопротивление достигает минимального значения при 3,6 В. Сопротивление полимера увеличивается более чем в 50 раз, когда потенциал полимера превышает 4,2 В (рис. 1б). Этот процесс обратим в нормальных условиях эксплуатации литий-ионных элементов и становится необратимым, когда полимер перезарядится выше 6,0 В.

В работе была продемонстрирована практическая реализация защиты от перезаряда с использованием слоя полимера poly[Ni(CH₃OSalen)], помещенного в катодную полосу между актив-

ным материалом и токоъемником (рис. 1в, г). Итогом стала большая устойчивость аккумулятора к перезаряду до 6,0 В.

Демонстрация защиты от перезаряда при помощи poly[Ni(CH₃OSalen)] представлена на рисунке 1 д, е. Видно, что после первого цикла перезаряда до 6,0 В образец Al/poly/LFP перестает заряжаться, в то время как в Al/LFP продолжают протекать неблагоприятные процессы, вызывая сильное газовыделение. После 25 циклов перезаряда объем выделившихся газов у Al/LFP оказался в 4 раза выше, чем у Al/poly/LFP.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00175).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОЛОВА

Т.А. Васильева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.Ф. Уваров

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

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, tanyushavasileva12@gmail.com*

В последнее время в литературе появились данные о синтезе мезопористых слоев оксида олова с использованием метода анодирования. Полученные материалы можно использовать в качестве носителей катализаторов, компонентов для газовых сенсоров, а также для изготовления активных анодных материалов для литиевых аккумуляторов [1–3]. Ранее нами были успешно синтезированы анодные пленки на поверхности олова с использованием растворов щавелевой кислоты [4]. Целью данной работы было исследование влияния условий и режима анодирования на качество и свойства мезопористых пленок олова.

Для синтеза анодных оксидов олова была сконструирована двухэлектродная горизонтальная ячейка, состоящая из Sn-фольги (спецификация О1, ГОСТ 2179-75) в качестве рабочего электрода и нержавеющей стали или графита в качестве противоиэлектрода. Объем электролита (1 М NaOH) и расстояние между электродами поддерживались постоянными. Синтез мезопористых оксидных слоев олова проводили как в потенциостатическом режиме при помощи источника питания постоянного напряжения DC

POWER SUPPLY HY3003D, так и в импульсном режиме анодирования в диапазоне напряжений 2–8 В с помощью генератора сигналов специальной формы АКПП-3409/1. Показания тока измеряли вольтметром В7-78/2 и записывали в файл. Удаление возможных химических загрязнений с поверхности Sn-фольги проводили промывкой и протиркой растворами этанола и дистиллированной воды. Морфология поверхности была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000.

Результаты исследования морфологии образцов, полученных в разных режимах анодирования, представлены на рисунке 1. Оказалось, что при использовании импульсного анодирования наблюдается неравномерный рост пленок, образуются макропоры и крупные дефекты. Обнаружено, что материал катода также влияет на морфологию анодных пленок, полученных в импульсном режиме. Образование пор наблюдалось только при использовании стального катода.

Анодирование в потенциостатическом режиме в щелочном электролите позволяет полу-

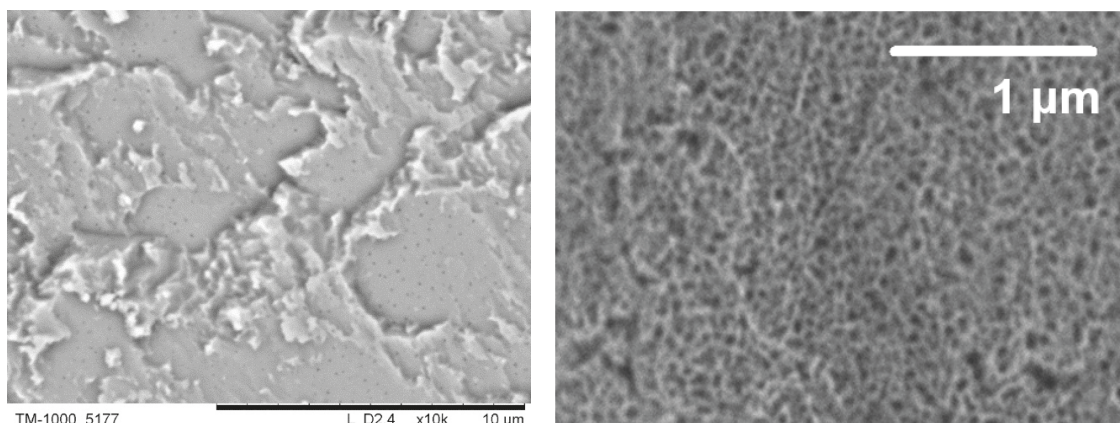


Рис. 1. СЭМ-изображения слоев олова, анодированных в течение 10 минут в (слева) в импульсном и (справа) в потенциостатическом режимах при напряжении 4 В с катодом из стали

чить наиболее однородные мезопористые пленки со средним размером пор 40 нм. Этот метод рекомендуется при синтезе мезопористых пле-

нок на поверхности олова методом анодирования.

Список литературы

1. Shinde D.V., Lee D.Y., Patil S.A., Lim I., Bhande S.S., Lee W., Sung M.M., Mane R.S., Shrestha N.K., Han S-H. // *Anodically fabricated self-organized nanoporous tin oxide film as a supercapacitor electrode material*, 2013. – *RSC Advances*. – V. 3. – Iss. 24. – P. 9431–9435.
2. Palacio-Padrós A., Altomare M., Tighineaanu A., Kirchgeorg R., Shrestha N.K., Díez-Pérez I., Caballero-Briones F., Sanz F., Schmuki P. // *Growth of ordered anodic SnO₂ nanochannel layers and their use for H₂ gas sensing*, 2014. – *Journal of Materials Chemistry A*. – V. 2. – Iss. 4. – P. 915–920.
3. Ortiz G.F., Lavela P., Knauth P., Djenizian T., Alcántara R., Tirado J.L. // *Tin-Based composite Materials Fabricated by Anodic Oxidation for the Negative Electrode of Li-Ion Batteries*, 2011. – *Journal of The Electrochemical Society*. – V. 158. – Iss. 10. – A1094–A1099.
4. Vasilieva T.A., Uvarov N.F., Bokhonov B.B. // *Preparation and study of morphology of mesoporous anodic films grown on tin foil*, 2019. – *Materials Today: Proceedings*. – V. 25. – P. 401–404.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА Re@МУНТ

И.В. Вилков, А.М. Объедков

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. С.Ю. Кетков

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603137, Россия, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, mr.vilkof@yandex.ru

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются перспективной подложкой для химического осаждения наночастиц из газовой фазы, в том числе методом МОСVD. Они обладают чрезвычайно большой удельной поверхностью, одновременно обеспечивают пространственную разделённость и доступность осаждённых на их наночастиц, что может быть полезным для некоторых применений. На осно-

ве углеродных нанотрубок в настоящее время получают гетерогенные каталитические системы, которые не уступают в своей эффективности мезопористому углероду.

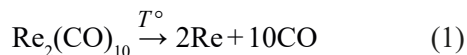
С развитием методик синтеза и исследований наночастицы различных металлов широко рассматриваются как относительно недорогая альтернатива катализаторам платиновой группы. Например, наночастицы рения демонстри-

руют каталитическую активность в восстановлении ароматических нитросоединений в водной среде [1], а также дегидроксилирование полиолов [2].

Таким образом, синтез гибридных наноматериалов на основе МУНТ, декорированных наночастицами рения является актуальной задачей прикладной химии.

В настоящей работе исследовалось осаждение наночастиц Re на поверхность МУНТ методом МОСVD с использованием декакарбонилдирения ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) в качестве прекурсора. МУНТ были синтезированы каталитическим методом с применением ферроцена и толуола в качестве прекурсоров [1].

Углеродные нанотрубки с навеской $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ помещались в ампулу из пирексового стекла, затем её откачивалась на форвакуумном насосе и запаивали. Пиролиз осуществляли при 420°C в течение 3 часов. Следует полагать, что термическое разложение $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ преимущественно протекало согласно (1):



Таким образом, были получены образцы гибридных наноматериалов $\text{Re}@$ МУНТ с исходными массовыми соотношениями МУНТ: $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 1:6. Полученные в результате синтеза образцы были исследованы методами РФА и электронной микроскопии.

РФА было показано, что основными кристаллическими фазами, входящими в состав ги-

бридных наноматериалов, являются фаза МУНТ и Re (ICDD PDF #00-005-0702). Исходя из уширения дифракционных пиков установлено, что средний размер кристаллитов ~ 6 нм, что говорит о кластерном строении наночастиц рения.

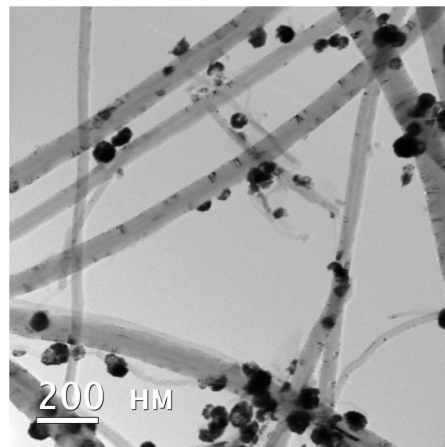


Рис. 1. Фотография просвечивающей электронной микроскопии гибридного наноматериала $\text{Re}@$ МУНТ, полученного при соотношении прекурсоров 1:5

При соотношении прекурсоров от 1:1 до 1:3 МУНТ декорированы каплевидными наночастицами рения размерами от 20 нм до 50 нм имеющими кластерное строение. Размеры частиц увеличиваются с ростом доли $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. С увеличением соотношения больше, чем 1:4 установлено формирование монокристаллических наночастиц Re, обладающих гексагональным габитусом.

Список литературы

1. Pitchaimani Veerakumar et. al. // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. – V. 506. – P. 271–282.
2. Jang Jun Hee et. al. // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019. – V. 7. – P. 11438–11447.
3. Каверин Б.С. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2018. – Т. 7. – С. 54–59.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-Nb-Zr-Ta

А.П. Волкова¹, Р.А. Сурменев¹, Д. Храпов¹, И.Ю. Грубова¹,
А.Д. Тересов², Н.Н. Коваль², А.В. Коптюг³, А.И. Тюрин⁴
Научный руководитель – к.ф.-м.н. М.А. Сурменева

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3

³Университет Центральной Швеции
Швеция, г.Остерсунд, Akademigatan, 1

⁴Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33, anastasiavolkova17298@gmail.com

В настоящее время разработанных низко-модульных титановых сплавов является перспективной задачей в области биомедицинских применений. На данный момент сплавы системы Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) обладают одним из самых низких модулей упругости, что определяет перспективность их использования для имплантатов для замещения костной ткани [1]. Помимо разработки нового четырехкомпонентного титанового сплава методом электронно-лучевого плавления, цель работы заключалась в проведении оценки влияния пост-обработки импульсным электронным пучком (ИЭП) на физико-механические свойства сплава титана TNZT и получении данных о фундаментальных механизмах влияния фазового состава и микроструктуры поверхности низко-модульных сплавов на их механические свойства.

Для изготовления сплавов Ti-35Nb-7Zr-5Ta (вес %) были использованы специально разработанные сферические порошки β-титанового сплава TNZT. Сплав TNZT изготавливался с помощью аддитивных технологий методом электронно-лучевого плавления (ЭЛП) на установке ARCAMA2 EBM® (Швеция), после чего подвергался пост-обработке ИЭП для модификации поверхности образцов с помощью генератора ИЭВ «СОЛО» (ИСЭ СО РАН, Томск, Россия). Морфология и элементный состав TNZT были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Quanta 200D и JSM-7000, JEOL, Токио, Япония). Шероховатость поверхности измерялась с помощью контактного профилометра Hommel Tester t1000. Нанотвердость и модуль Юнга поверхности определялись с помощью системы Hysitron Nanotriboindenter TI-950 (HysitronInc., США).

Пост-обработка поверхности титанового сплава TNZT с помощью ИЭП приводит к снижению значений параметров шероховатости поверхности в среднем в 2 раза (таблица 1). Результаты СЭМ также позволяют сделать вывод, что обработка ИЭП значительно снижает значения шероховатости и уменьшает пористость поверхностного слоя сплава титана. Исследование механических свойств образцов показало значения модуля Юнга (E) в диапазоне от 85 до 65 ГПа в зависимости от глубины индентирования. Твердость (T) при вдавливании для всех образцов находилась в диапазоне от 3,5 до 13 ГПа.

Таблица 1. Данные измерения шероховатости сплава TNZT, полученного ЭЛП, до и после обработки ИЭП

Титановый сплав TNZT	R_{max} (мкм)	R_z (мкм)	R_a (мкм)
TNZT до обработки ИЭП	65±10	45±7	12±2
TNZT после обработки ИЭП	42±3	25,4±0,3	8,7±0,1

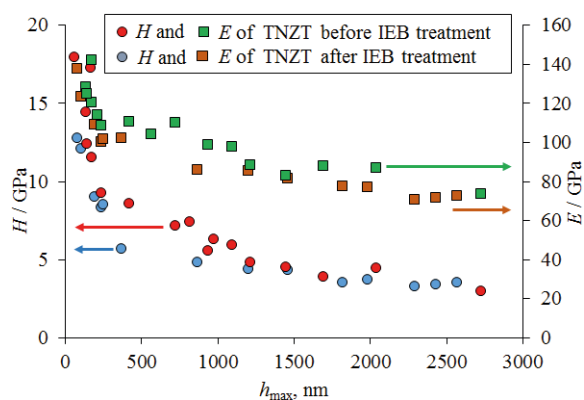


Рис. 1. График зависимости твердости (H) и значения модуля Юнга (E) от глубины индентирования (h)

Полученные значения E и T сплавов в зависимости от глубины индентирования были представлены на рисунке 1. Полученный E сплава TNZT (65 ГПа), измеренный с помощью метода наноиндентирования в 2–6 раз превышает таковой для человеческой кости (10–30 ГПа), но его значение меньше, чем у коммерческого

биомедицинского сплава Ti6Al4V (120 ГПа). Следовательно, TNZT можно рассматривать как сплав для биомедицинского применения. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ20-73-10223. Авторы благодарят Иванову Е. (Tosoh SMD Inc., GroveCity, Ohio, USA) за предоставленный порошок TNZT.

Список литературы

1. *Rechlin J. et al. Fabrication of titanium-niobium-zirconium-tantalum alloy (TNZT) bio-implant components with controllable porosity*

by spark plasma sintering // Materials, 2018. – Vol. 11. – №2. – P. 181.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ (Cu–Fe)O ПРОТИВ МОРСКОГО БИООБРАСТАНИЯ

Е.А. Ворнакова¹, О.В. Бакина², Л.Б. Наумова¹
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Б. Наумова¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, ovbakina@ispms.tsc.ru

Морское биообрастание судов и гидротехнических сооружений является мировой проблемой, которая до сих пор эффективно не решена. Для создания эффективных противообрастающих покрытий нужны материалы с низкой токсичностью и высокой эффективностью, которые бы не вызывали бы гибель сопутствующих морских организмов [1]. Основываясь на современных научных данных, можно сделать вывод, что материалы, способные к генерации активных форм кислорода (АФК), могут стать эффективной и экологически безопасной альтернативой покрытиям, содержащим токсичные для окружающей среды вещества [2]. АФК способны повреждать белковые структуры биологических объектов и вызывать их гибель только при непосредственном контакте. Перспективными могут стать сложного состава типа оксид металла-феррит металла, обладающие фотокаталитической активностью и соответственно способностью генерировать АФК [3]. Варьируя фазовый состав и морфологию наночастиц, можно регулировать их фотохимическую активность под действием электромагнитного излучения УФ и видимого диапазона.

В данной работе медом электрического взрыва двух скрученных проволок (ЭВП) железа и меди в кислородосодержащей атмосфере были получены наночастицы, феррит меди и оксид

меди (Cu–Fe)O, исследованы их свойства, антибактериальная и антиобрастающая активность. Наночастицы (Cu–Fe)O получали ЭВП двух скрученных между собой проволок железа и меди в кислородосодержащей атмосфере. Соотношение компонентов в порошках регулировали диаметром проволок. Массовые соотношения металлов Cu/Fe в диспергируемых проволоках составили: 70/30, 34/66, 50/50. Наночастицы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ, рентгено-фазового анализа, седиментационного анализа. Для оценки фотохимической активности наночастиц (Cu–Fe)O было исследовано разложение растворов модельного красителя Конго красного под действием видимого света ($\lambda = 500$ нм). Антиобрастающая активность наночастиц была определена при введении наночастиц в состав покрытия на основе эпоксидной смолы в отношении естественной морской микрофлоры в Чёрном море (бухта Старо-северная, глубина 2,0 м), время исследования – 46 дней.

При ЭВП образуются наночастицы (Cu–Fe)O, которые независимо от соотношения компонентов имеют близкую к сферической форму, размер частиц от 10 до 200 нм. Cu, Fe и O распределены в частицах равномерно (рис. 1).

Фазовый состав порошков представлен фазами CuO, Cu₂O, CuFeO₂ (CuFe₂O₄), Fe₃O₄, FeO.

С увеличением доли меди в скрутке содержание оксидов меди в наночастицах увеличивается. В образце $(\text{Cu}70\text{-Fe}30)\text{O}$, помимо фаз Cu_2O , CuO и CuFe_2O_4 обнаруживалась медь $\text{Cu}(0)$. Фотохимическая активность наночастиц $(\text{Cu}34\text{-Fe}66)\text{O}$ и $(\text{Cu}50\text{-Fe}50)\text{O}$ значительно превосходила активность образца $(\text{Cu}70\text{-Fe}30)\text{O}$ и образцов оксида меди и оксида железа. Разложение конго красного достигало 72% за 60 мин в присутствии наночастиц $(\text{Cu}34\text{-Fe}66)\text{O}$, содержащего наибольшее

количество феррита меди. Это подтверждает, что основной механизм действия наночастиц основан на генерации АФК, которая вызывает перекисное окисление липидов, разрушение или модификацию белков [4]. Натурные испытания покрытий, содержащих наночастицы $(\text{Cu-Fe})\text{O}$, показали, что количество выросших на них колоний в 10 раз меньше, чем на стандартных покрытиях на основе оксида меди (I).

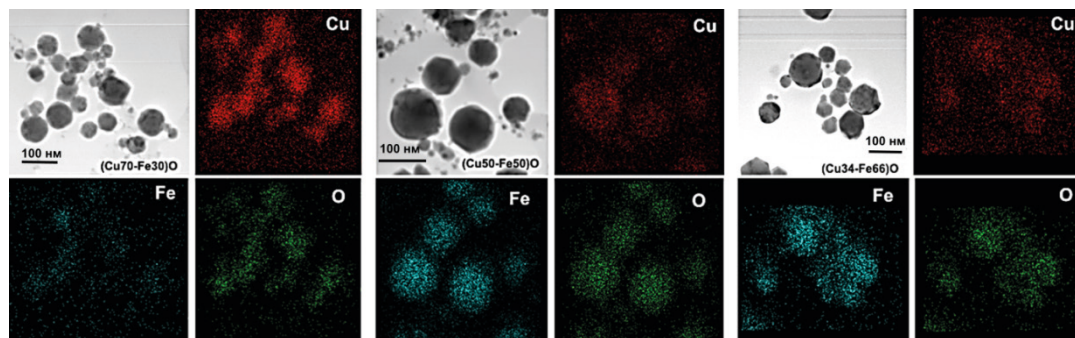


Рис. 1. ПЭМ-изображения и ЭДС анализ наночастиц

Список литературы

1. Callow M.E. // *Biologist*, 2002. – Vol. 49. – №1. – P. 10–14.
2. Sathe P. // *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2016. – Vol. 32. – №4. – P. 383–395.
3. Rashad M.M. // *Advanced powder technology*, 2012. – Vol. 23. – №3. – P. 315–323.
4. Новиков В.Е. // *Вестник смоленской государственной медицинской академии*, 2015. – Т. 14. – №2. – С. 13–21.

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Д.И. Гапич^{1,2}, В.А. Кузнецов^{1,2}, Б.Ч. Холхоев³

Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник В.А. Кузнецов^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, dmitry.gapich@mail.ru

Электронная промышленность нередко ассоциируется с полупроводниковой промышленностью. Однако, специфические требования к отдельным областям применения приводят к тому, что классические подходы к получению элементов электроники становятся неприменимы. В частности, полимерные композиционные материалы призваны составить основу тензорезистивных датчиков там, где классические по-

лупроводниковые или металлические датчики не могут применяться – в области повышенных деформаций.

Ранее, в работах [1, 2] были исследованы тензорезистивные свойства композитов на основе диэлектрической матрицы полибензимидазола (ПБИ) с добавлением электропроводящей фазы в виде графитовых нанопластин (ГНП) и малослойного графена (МСГ). ПБИ представля-

ет интерес благодаря выдающимся среди полимеров термомеханическим характеристикам. В настоящей работе представлено исследование тензорезистивных свойств композитов на основе ПБИ с углеродными нанотрубками в качестве наполнителя. В качестве нанотрубок использовались коммерческие одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Формирование композитов ПБИ с ОУНТ осуществлялось по методике, описанной в работе [3], отличающейся тем, что вместо ГНП были взяты ОУНТ. Концентрация ОУНТ в композитах составляла 0,5, 1 и 2% (масс.).

Образцы композитов имели вид с размерами 7×1 мм и толщиной порядка 50 мкм.

Для изучения тензорезистивного эффекта была использована установка с упругим элементом в виде балки равного сопротивления изгибу,

имеющая возможность в рамках одного эксперимента проводить измерения по циклу растяжение – сжатие. Поверхность балки покрывалась изоляционным слоем в виде клея типа ВС-10Т, используемого в тензометрии. Образец приклеивался с помощью цианакрилатного клея. В рамках эксперимента деформация образцов составляла от $-0,15\%$ до $+0,15\%$.

Электросопротивление экспериментальных образцов измерялось четырехконтактным методом. Электрические контакты были выполнены с помощью серебряной пасты, роль проводников выполняла медная проволока. Измерения проводились при комнатных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта №19-42-543018.

Список литературы

1. Кузнецов В.А. Дисс. ... канд. техн. наук. – Новосибирск: НГТУ, 2019. – 124 с.
2. Кузнецов В.А., Холхоев Б.Ч., Макошечко В.Г. [и др.] // *Наноиндустрия*, 2019. – №1. – С. 48–58.
3. Бальжинов С.А., Баторова Г.Н., Бурдуковский В.Ф. [и др.] // *Журнал прикладной химии*, 2016. – Т. 89. – №5. – С. 647–653.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МУЛЛИТА ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов

Научный руководитель – д.т.н., проректор по учебной работе О.Г. Волокитин

*Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, Сибирский федеральный округ, Томская область,
г. Томск, пл. Соляная, д. 2, GreexRayne@gmail.com*

Для выявления перспективы использования плазменных технологий при производстве муллита из различных тугоплавких материалов были проведены исследования по его синтезу из обогащенного каолина месторождения Журавлиный Лог. Химический состав каолина представлен в таблице 1.

Из данных, представленных в таблице, следует, что химический состав исходного сырья характеризуется высоким содержанием SiO_2 и Al_2O_3 . Однако для синтеза муллита общей формулы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, необходимо большее содержание Al_2O_3 , в связи с этим помолотый до фракции 2–5 мкм каолин был дополнительно смешан с порошком оксида алюминия [1–4].

Исследуемое сырье подвергалось плавлению в графитовом тигле с использованием плазменной установки [5] при следующих значениях режима работы: сила тока $I=210$ А, напряжение $U=200$ В и подача газа $q=1,5$ г/с. Формирование однородного расплава происходило за счет воздействия высококонцентрированного плазменного потока на подготовленное сырье.

Установлено, что полученный продукт плавления каолина представляет собой стеклообразный полупрозрачный материал с белыми прожилками. В процессе исследования продукта обнаружено его неоднородное микрогетерогенное строение, включающее как остаточный кварц, так и аморфные области. Элементы различной формы, частично спаянные друг с дру-

гом, хаотично распределены в стекловидной массе. В целом можно сказать, что продукт плавления каолина месторождения Журавлиный Лог, полученный с помощью энергии низкотемпературной плазмы, внешне характеризуется структурной неоднородностью.

На рисунке 1 показана рентгенограмма полученного продукта плавления на основе каолина.

Рентгенограмма измельчённого образца представлена ярко выраженными дифракционными максимумами, соответствующими мулли-

ту состава $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и в основном аморфной стеклофазой, что выражается в виде характерного гало.

Анализ данных позволяет сделать вывод о возможности получения качественного муллита на основе каолина с помощью энергии низкотемпературной плазмы и перспективе его дальнейшего применения в композиционных материалах.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 20-79-10102)

Таблица 1. Исходный химический состав обогащенного каолина

Содержание соединений, мас. %							
SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	п.п.п.
46–48	36–38	0,7–1,5	0,4–1,2	0,3–0,6	0,1–0,2	0,05–0,1	13–13,7

п.п.п. – потери при прокаливании.

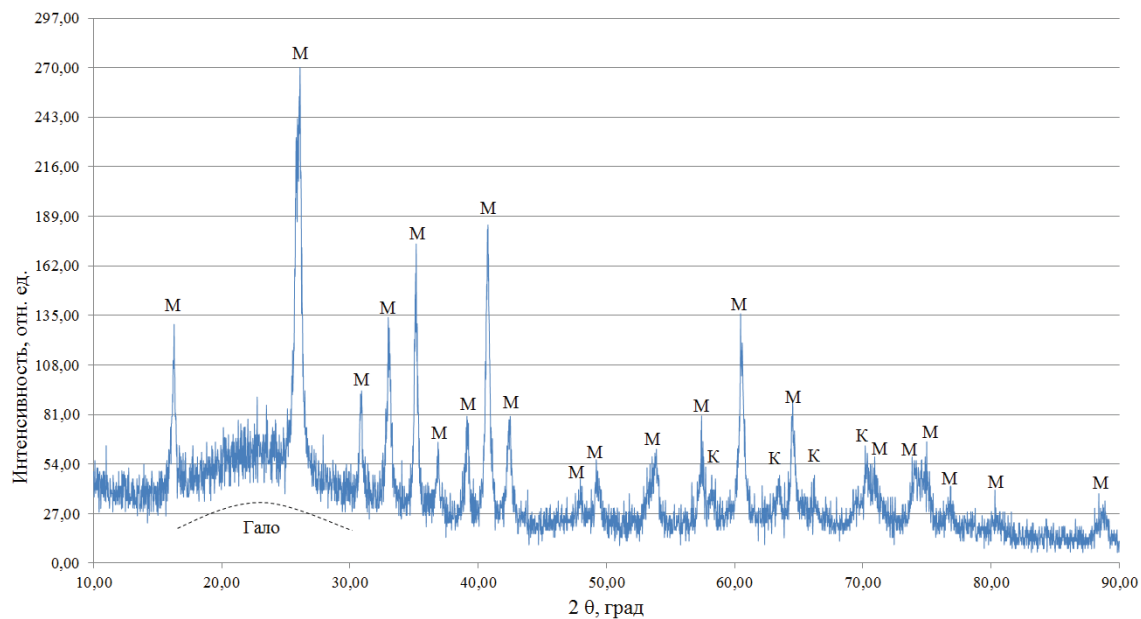


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр продукта плавления на основе каолина: М – муллит, К – кварц

Список литературы

1. Грошева В.М., Карпинос Д.М., Панасевич И.М. Синтетический муллит и материалы на его основе. – Киев: Техника, 1971. – 375 с.
2. Безухов К.А., Власов В.А., Клопотов А.А., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. // Новые материалы и технологии: сборник научных статей VIII Российско-Казахстанской молодежной конференции, 2020. – С. 4–11.
3. Яроцкая Е.Г., Федоров П.П. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2018. – Т. 20. – №4. – С. 537–544.
4. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. – М.: Наука, 2004. – 372 с.
5. Пат. 2503628 РФ. С03 В37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / Волокитин О.Г., Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К.. Опубликовано: 10.01.2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДАМИ

А.А. Гвозденко, А.В. Блинов, Д.Г. Маглакелидзе, А.Б. Голик
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.А. Блинова

*Северо-Кавказский федеральный университет
Россия, г.Ставрополь, пр. Кулакова, 2, gvozdenko.1999a@gmail.com*

Селен – эссенциальный микроэлемент, который является важным компонентом для полноценной и здоровой жизни людей и животных. Он выполняет многочисленные функции в организме живых существ: участвует в процессе регулирования образования антиоксидантов, необходим для поддержания иммунной системы, положительно влияет на подвижность сперматозоидов, активирует гормоны щитовидной железы, играет значительную роль в профилактике раковых заболеваний, способствует росту организма [1–4].

Цель данной работы – исследование дисперсионных характеристик наночастиц селена, стабилизированных следующими полисахаридами: гидроксипропилцеллюлоза, хитозан, мальтодекстрин, метилцеллюлоза, амилопектин и гиалуроновая кислота.

Образцы наночастиц селена получены методом химического восстановления [5]. В качестве прекурсора выступила селенистая кислота, в качестве стабилизатора – гидроксипропилцеллюлоза, хитозан, мальтодекстрин, метилцеллюлоза, амилопектин и гиалуроновая кислота. Для каждого образца получены данные о ζ -потенциале и гидродинамическом радиусе частиц (R). Для исследования использовали фотонно-корреляционную и электроакустическую спектроско-

пии [6]. Полученные данные представлены в таблице 1.

В результате анализа экспериментальных данных установлено, что в образцах, стабилизированных амилопектином, гиалуроновой кислотой и мальтодекстрином, наблюдается мономодальное распределение со средним гидродинамическим радиусом частиц 191,7; 529,1 и 109,1 нм соответственно. В остальных образцах наблюдается бимодальный характер распределения по размерам. Наименьшим гидродинамическим радиусом обладает образец, стабилизированный гидроксипропилцеллюлозой, в котором присутствуют две фракции: частицы первой фракции имеют гидродинамический радиус 11,40 нм (10,6%), частицы второй фракции – 94,05 нм (89,4%).

Исследование ζ -потенциала показало, что образец, стабилизированный гиалуроновой кислотой, имеет отрицательный заряд, остальные образцы – положительный заряд. Установлено, что наиболее стабильным является образец, стабилизированный гиалуроновой кислотой, значение ζ -потенциала которого является максимальным по модулю и составляет – 143,09 мВ.

В результате проведенных исследований показано, что на дисперсионные характеристики и стабильность наночастиц селена значимо влияет природа используемого стабилизатора.

Таблица 1. Результаты исследования наночастиц селена

№	Название полисахарида	ζ -потенциал, мВ	Количество фракций	Содержание фракции, %	R, нм
1	Амилопектин	+1,58	1	100,0	191,7
2	Метилцеллюлоза	+7,50	1	1,4	2,7
			2	98,6	331,2
3	Гиалуроновая кислота	–143,09	1	100,0	529,1
4	Гидроксипропилцеллюлоза	+5,49	1	10,6	11,4
			2	89,4	94,1
5	Мальтодекстрин	+36,25	1	100,0	109,1
6	Хитозан	+28,31	1	2,9	15,8
			2	97,1	468,0

Список литературы

1. Khurana A., Tekula S., Saifi M.A., Venkatesh P., Godugu C. // *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2019. – Vol. 111. – P. 802–812.
2. Skalickova S., Milosavljevic V., Cihalova K., Horky P., Richtera L., Adam V. // *Nutrition*, 2017. – Vol. 33. – P. 83–90.
3. Menon S., Devi S., Santhiya R., Rajeshkumar S., Kumar V. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018. – Vol. 170. – P. 280–292.
4. Forootanfar H., Adeli-Sardou M., Nikhoo M., Mehrabani M., Amir-Heidari B., Reze Shaverdi A., Shakibaie M. // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2014. – Vol. 28. – №1. – С. 75–79.
5. Копейкин В.В., Валуева С.В., Куннер А.И., Боровикова Л.Н., Филиппов А.П. // *Высокомолекулярные соединения*, 2003. – Т. 45. – №4.
6. Ясная М.А., Блинов А.В., Блинова А.А., Шевченко И.М., Маглакелидзе Д.Г., Сенкова А.Ф. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2020. – №12. – С. 232–242.

НОВЫЙ ПОДХОД К РЕГУЛИРОВАНИЮ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В.О. Главинская, Е.А. Сюккалова, Н.П. Бобрышева, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.М. Осмоловская

Санкт-Петербургский государственный университет

198504, Россия, Петергоф, Университетский проспект, д. 26, vladaglavinskaia@mail.ru

Гидроксиапатит – основной минеральный компонент костной ткани человека – широко применяется как «зеленый» катализатор органических реакций, сорбент для очистки сточных вод, в косметическом производстве в качестве пигментов и в инженерии костной ткани. Такие характеристики наночастиц гидроксиапатита как размер, форма, состав поверхности, степень кристалличности определяют его сорбционную и каталитическую активность, а также биорезорбируемость.

Для оптимального применения гидроксиапатита в конкретных практических областях необходимо использовать материалы с заданными характеристиками. При этом, несмотря на большое количество публикаций о гидроксиапатите, подходы к регулированию его характеристик достаточно ограничены.

Цель данной работы – изучение возможности варьирования морфологических параметров гидроксиапатита в гидротермальных условиях путем инициации срастания предварительно полученных наночастиц.

Для характеристики полученных образцов использовали методы рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния, термогравиметрии, удельную поверхность определяли методом БЭТ.

Для получения исходных структурных блоков применялся метод осаждения, который широко используется для получения наночастиц гидроксиапатита. Синтезированные три типа структурных блоков по фазовому составу и форме представляют собой наночастицы гидроксиапатита в виде стержней с соотношением сторон 1:4 и 1:6 и размерами кристаллитов от 13 до 18 нм. Значение дзета-потенциала полученных структурных блоков в составе реакционной среды близко к нулю, что указывает на возможность срастания частиц после термической инициации этого процесса.

Известно [1], что получение более крупных, чем в методе осаждения, частиц гидроксиапатита возможно в гидротермальных условиях. Поэтому с целью изучения влияния физико-химических параметров синтеза на морфологические характеристики материала, исходные структурные блоки далее выдерживали в гидротермальных условиях при температурах 180 °С и 240 °С в течение 2 и 5 часов. Предложенный подход является энергоэффективным, потому что, как нами было показано, длительность синтеза два часа достаточна для полного протекания процесса.

После гидротермальной обработки длина и толщина частиц увеличивается в 2 и 4 раза с ростом температуры обработки, при этом из-

менение соотношения осей не происходит. Это позволяет сделать вывод о том, что происходит процесс ориентационного присоединения, благодаря чему становится возможным получение частиц гидроксиапатита различного размера и формы путем регулирования характеристик исходных структурных блоков.

Изучение термических свойств полученных образцов различного размера и формы методом ТГА-ДСК показало, что указанные параметры оказывают значительное влияние на стабильность материала.

Список литературы

1. Syukkalova E.A., Sadetskaya A.V., Demidova N.D., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Voznesenskiy M.A., Osmolovskaya O.M. *The effect of reaction medium and hydrothermal*

Таким образом, нами был разработан и апробирован подход к варьированию характеристик наночастиц гидроксиапатита, показано их влияние на свойства материала и, следовательно, доказана применимость предложенного подхода.

Исследования были проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

synthesis conditions on morphological parameters and thermal behavior of calcium phosphate nanoparticles // Ceramics International, 2021. – Vol. 2. – №2. – P. 2809–2821.

ЗД И СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТИКИ И МЕДИЦИНЫ

А.О. Гончаренко¹, В.О. Нетеребская¹, А.Е. Мурзова¹, О.А. Кучур¹, В.Г. Никонорова², В.В. Криштоп¹, А.В. Виноградов¹, С.М. Морозова³
 Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник С.М. Морозова

¹SCAMT, университет ИТМО
 Россия, Санкт-Петербург, Ломоносова, 9

²Ивановская государственная медицинская академия
 Россия, Иваново, Шереметевский проспект, 8

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
 105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1
 goncharenko@scamt-itmo.ru, vneterebskaya@scamt-itmo.ru, murzova@scamt-itmo.ru,
 kuchur@scamt-itmo.ru, chrishtop@scamt-itmo.ru, avv@scamt-itmo.ru, sofiionova@yandex.ru

На сегодняшний день технология печати насчитывает множество различных вариантов. Известными примерами печати являются мягкая литография, офсетная и трафаретная печать, лазерная, светодиодная, струйная, 3 и 4Д печать и т.д. Различные технологии печати предусматривают применение специального оборудования, специфику процесса печати и реологию используемых чернил, – все это будет обуславливаться поставленными целями.

Струйная печать голографии – это перспективный метод изготовления устройств против подделок и полноцветной визуализации. Представлен способ получения многоцветной опаловой голографии с использованием фотонных коллоидных кристаллов. В данной работе методом суспензионной полимеризации был син-

тезирован сополимер полистирольных сфер (ПС) и акриловой кислоты, диаметром ПС-сфер 140 нм, на основе которого созданы чернила. В этом исследовании различные паттерны ПС-сфер были напечатаны на кремниевых и стеклянных подложках, с помощью струйного принтера – Dimatix Fujifilm 2851. Полученные данные реологии чернил: вязкость составляет 4,8 сП, поверхностное натяжение – 64,49 Н/м и значением ζ -потенциала равным –22,30 мВ. После покрытия напечатанного паттерна хитозаном образуется гидрогель чувствительный к влаге. Проявление цвета (рис. 1) наблюдается в результате увеличения расстояния между частицами ПС-сфер за счет набухания хитозана и появления Брэгговской дифракции.

Применение 3Д печати начинается от коммерческих строительных проектов, заканчивая мягкой робототехникой, гибкой электроникой и биомедициной.

Одно из перспективных направлений трехмерной печати является создание многофункциональной раневой повязки. Высокая индивидуальность аддитивных технологий обеспечивает персонализированность лечебной повязки (рис. 2А). В данной работе производилась печать пластыря ускоренного заживления. В качестве основы такого пластыря был выбран хитозан, благодаря его антимикробным свойствам, а также высоким показателям биосовместимости и гигроскопичности. Модифицируя данный полимер, метакриловой группой стала возможна УФ-фотосшивка (при добавлении фотоинициатора и фотокросслинкера). Добавление глицерина способствовало улучшению реологических параметров. После получения

полимерного паттерна внутрь «ячеек» закладываются компоненты, способствующие процессу восстановления кожного покрова (рис. 2В). Бемит алюминия и фактор роста фибробластов, распределенные по концентрационному градиенту, обеспечивают направленное движение роста клеток, тем самым провоцируя ускорение процесса заживления.

Работа была выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации МК-5116.2021.4

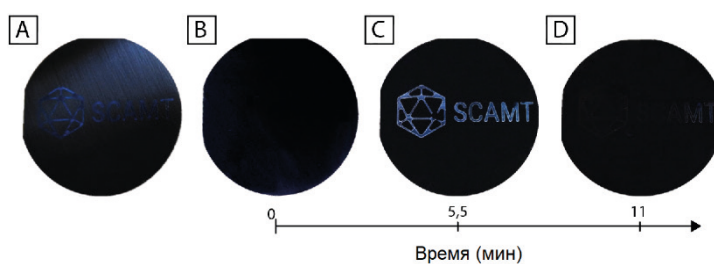


Рис. 1. Фотографии процесса создания и работы датчика. А) печать ПС, В) покрытие хитозаном, С) и D) проявление и исчезновение изображения после намокания

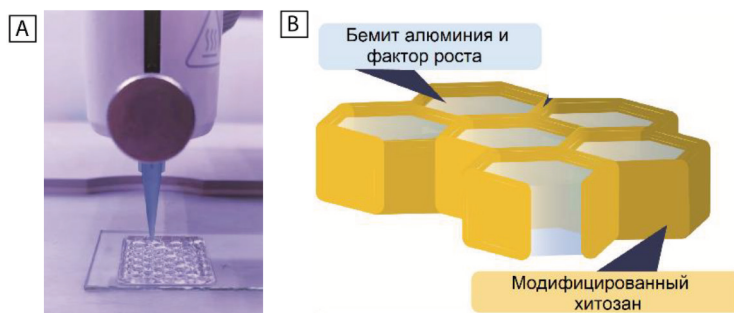


Рис. 2. А) Фотографии процесса создания гидрогелевого пластыря. В) Схема «ячеек» разрабатываемого пластыря

ВВЕДЕНИЕ МЕТАЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В СТРУКТУРУ ПЬЕЗО-ПОЛИМЕРОВ КАК ПУТЬ К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ

Р.О. Гуляев, О.В. Семенов, О.А. Гусельникова
Научный руководитель – к.х.н, доцент ТПУ ИШХБМТ П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, guliaev.g2016@yandex.ru

В настоящее время пьезоматериалы находят широкое применение в различных областях науки и технологии – от создания трибологических источников энергии до сенсоров и материалов для регенеративной медицины [1]. Вместе с тем, наиболее актуальные для практического применения полимеры (например, PVDF) обла-

дают относительно низкими пьезоконстантами, что препятствует их широкому распространению. На сегодняшний день разработан широкий спектр методик увеличения пьезоэлектрических свойств полимерных материалов, такие как использование растворителей с высокими дипольными моментами, разработка сополиме-

ров и введение наполнителей, однако часто повышение пьезоконстанта за счет последних может сопровождаться неомогенным распределением и негативными эффектами межфазного взаимодействия [2]. Наполнители с большой удельной поверхностью могут усилить пьезоответ и придать полимерам дополнительную функциональность. Такими наполнителями могут быть метал-органические каркасы, применяемые в медицине, разделения газов, в качестве селективных адсорбентов [3]. Недавно было показано, что UiO-66 как сам по себе, так и в комбинации с пьезополимерами дает пьезоэлектрический отклик. Однако, на сегодняшний день нет информации об оптимальных методах и подходах для получения подобных композитов с максимальными характеристиками [3]. Таким образом, целью проекта является – разработка композитного материала на основе PVDF и UiO-66, обладающего однородностью, кристалличностью, высокой удельной поверхностью, высокими значениями пьезоконстанта.

Для реализации поставленной цели мы апробировали введение различного количества UiO-66 в пленку PVDF с использованием двух

методов: (i) Диспергирование кристаллов UiO-66 в растворе PVDF и (ii) приготовление UiO-66 непосредственно в растворе PVDF. (Рис. 1А) с последующим формованием композита:

В ходе исследования образцов методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) определены содержания β фазы, отвечающей за пьезоэлектрические свойства. Исходная пленка PVDF имеет $\approx 50\%$, диспергирование кристаллов UiO-66 не приводит к увеличению содержания β фазы, тогда как приготовление UiO-66 непосредственно в вязком растворе PVDF увеличивает содержание β фазы до $\approx 60\%$. Микроскопия показала, что образцы, полученные новым методом имеют высокую однородность распределения кристаллов UiO-66 по объему материала относительно образца полученного методом смешивания UiO-66 в растворе PVDF.

Таким образом, можно сделать вывод – разработанный нами метод получения композитных материалов является более перспективным для получения и дальнейшего исследования композитов PVDF/UiO-66.

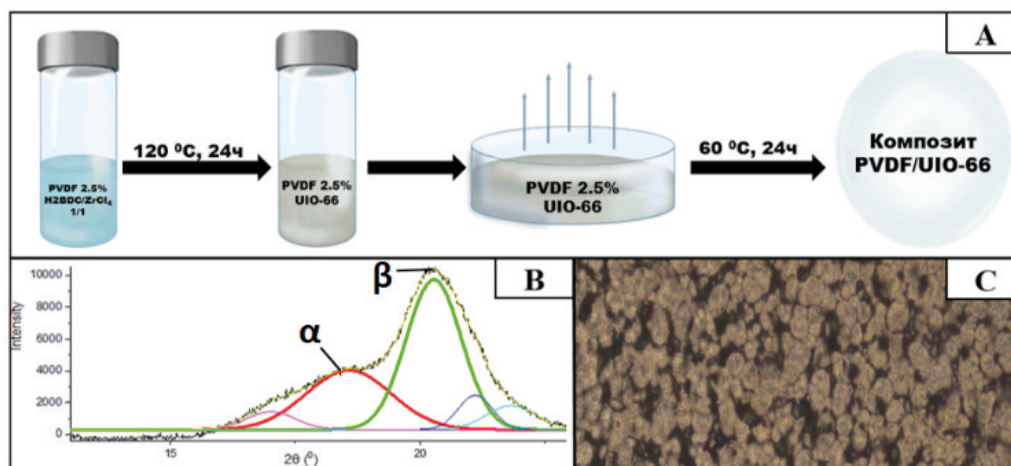


Рис. 1. (А) Схема получения гибридного материала на основе PVDF/UiO-66 разработанным нами методом (i); (В) РФА материала полученного разработанным методом (i); (С) микроскопия образца содержащего 10% исходных соединений для синтеза UiO-66 полученного разработанным нами методом, с увеличением $\times 10$ (i)

Список литературы

1. Seil J.T. // *Int. J. Nanomedicine*, 2008. – Vol. 37. – №11. – P. 347–3352.
2. Wang A. // *Nano Energy*, 2018. – Vol. 56. – №3. – P. 356–371.
3. Li G. // *Solid-Phase Extraction*, 2019. – Vol. 167. – №1. – P. 789–797.
4. Sun Y. // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2019. – Vol. 123. – №5. – P. 3122–3129.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ВОЛЛАСТОНИТА В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

С.Н. Данилова¹, С.Б. Ярусова², П.С. Гордиенко²
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Охлопкова

¹ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»
Россия, г. Якутск

²ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук»
Россия, г. Владивосток

В последнее время наблюдается тенденция роста количества исследований, посвященных разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ), где в качестве модификатора и армирующего компонента выступает волластонит. В работе исследовано влияние волластонита, синтезированного при автоклавном синтезе в многокомпонентной системе ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$) и из отходов борного производства (борогипса), на механические свойства композиционных материалов. Ранее авторами было показано [1], что введение синтетического волластонита в СВМПЭ способствует упрочнению полимерной матрицы: прочность повышается на 27%, а износостойкость увеличивается в 6 раз. Поверхностная энергия и игольчатая структура волокон предполагает высокую активность к структурированию полимерной матрицы. Однако существует проблема равномерного распределения частиц волластонита в объеме полимера, так как наноразмерные волокна подвержены агломерации, что связано с его высокой поверхностной энергией. Существует множество методов диспергирования агломератов, самыми распространенными и общепринятыми из которых являются механоактивация наполнителя в шаровой планетарной мельнице и УЗ-диспергирование [2–4], что обусловлено их низкой энергозатратностью и технологической простотой.

Полимерной матрицей в композите выступает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки Celanese GUR-4022 (Китай), а в качестве наполнителя – волластонит. Волластонит синтезировали гидротермальным методом при температуре 220 °С из отходов производства борной кислоты (волластонит из борогипса) и в многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} -$

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ (модельный волластонит). Образцы для исследования получали горячим прессованием.

Механоактивацию волластонита проводили в планетарной мельнице «Активатор» 2S (Россия) в течение 2 мин с центробежным ускорением 90 G и со скоростью вращения 3000 об/мин. В данной работе исследовали относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении согласно ГОСТ 11262-80 (скорость растяжения 50 мм/мин), и модуль упругости согласно ГОСТ 9550 (скорость растяжения 1 мм/мин) на разрывной машине «Shimadzu AGS-J» (Япония). Число параллельных испытаний образцов – 6. Установлено, что оптимальная концентрация активированного волластонита в СВМПЭ составляет 0,5 масс.%. При этом у композита с модельным волластонитом зафиксировано увеличение прочности при растяжении на 30% по сравнению с исходным СВМПЭ.

Далее проводили УЗ-диспергирование полимерной смеси, содержащей 0,5 и 1 масс.% наполнителя, в ультразвуковом генераторе И-10 (Россия) с частотой колебания 20 кГц в сухом виде. Было исследовано влияние продолжительности УЗ-диспергирования на прочностные свойства ПКМ. Выявлено, что оптимальное время УЗ-обработки оставляет 15 мин, где у композита, наполненного 0,5 масс.% волластонита из борогипса, отмечается повышение прочности при растяжении на 36%.

Таким образом, предварительная механоактивация волластонита и УЗ-диспергирование порошков полимерной смеси приводит к повышению прочностных показателей композита.

Работа выполнена при поддержке МНиВО РФ НИР № FSRG-2020-0017.

Список литературы

1. Danilova S.N., Yarusova S.B., Kulchin Y.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Y., Okhlopova A.A., Gordienko P.S., Subbotin E.P. UHMWPE /

CaSiO₃ Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties // Polymers, 2021. – Vol. 13. – №4. – P. 570.

- Охлопкова Т.А. Дисс. ... канд. тех. наук. – Томск: Институт проблем нефти и газа, 2018. – 160 с.
- Петрова П.Н., Охлопкова А.А., Соколова М.Д., Исакова Т.А. Влияние совместной механоактивации и ультразвуковой обработки на свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена // Физика и химия обработки материалов, 2015. – №3. – С. 57–63.
- Петрова П.Н., Охлопкова А.А., Соколова М.Д., Исакова Т.А. Влияние совместной механоактивации и ультразвуковой обработки на свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена // Физика и химия обработки материалов, 2015. – №3. – С. 57–63.
- Okhlopkova A.A., Nikiforov L.A., Okhlopkova T.A., Borisova R.V. Polymer Nanocomposites Exploited under The Arctic Conditions // KnE Materials Science, 2016. – P. 122–128.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИК СИСТЕМЫ $Y_2O_3-Al_2O_3$

Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОМ ИШНПТ О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ded5@tpu.ru

Активная разработка оптической керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) началась в середине 1990-х годов двадцатого века, с получения высокопрозрачного материала для лазерной техники на основе YAG, активированного Nd^{3+} . Такая керамика сочетает в себе высокие оптико-люминесцентные и приемлемые физико-механические свойства [1, 2].

В последние годы большое внимание привлекают люминесцентные поликристаллические материалы на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, что обусловлено их применением в технологии светозлучающих диодов [1].

В данной работе проведено исследование фазового состава микродисперсного порошка Ce:YAG и светопропускающей керамики на его основе, изготовленной различными методами.

В качестве исходного материала был использован микродисперсный порошок Ce:YAG, представляющий собой механическую оксидов иттрия и алюминия, полученный методом твердофазного синтеза в Чунцинском университета науки и искусств.

Керамику изготавливали двумя методами: холодным статическим одноосным прессованием при давлении 400 МПа на прессе ИП-500 Авто (Зипо, Россия) с последующим спеканием на воздухе при температуре 1650 °С в течение 8 часов и электроимпульсным плазменным спеканием в вакууме при температуре 1650 °С в течение 15 минут под давлением 40 МПа.

Рентгенофазовый анализ образцов (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре

XRD-7000 (Shidamzu, Япония). Анализ дифрактограмм проводили при помощи свободно распространяемого программного обеспечения Crystallographica Search-Match и международной кристаллографической базы данных «PDF-4».

На рисунке 1 представлены экспериментальные дифрактограммы исследуемых образцов: исходного порошка, образца изготовленного электроимпульсным плазменным спеканием и образца, полученного атмосферным спеканием.

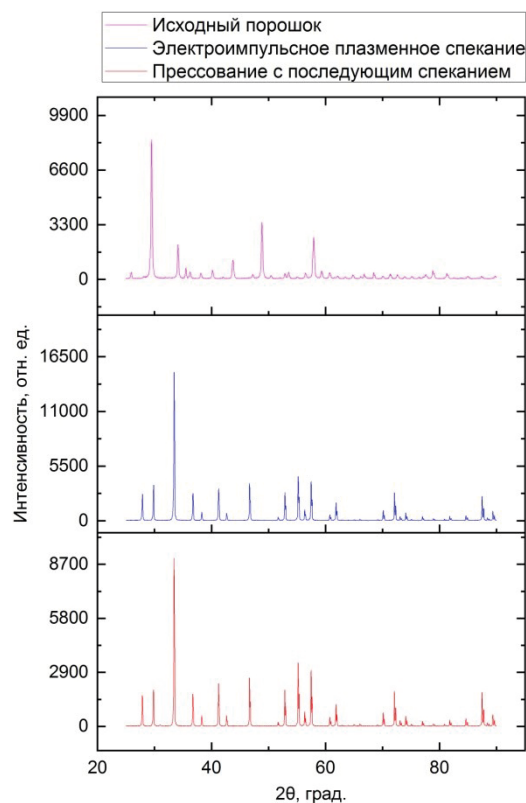


Рис. 1. Рентгенограммы образцов

Результаты РФА подтверждают, что исходный порошок из механической смеси оксидов иттрия и алюминия в соотношении 3:5. После спекания, вне зависимости от метода консолидации, фазовый состав образцов изменяется, механическая смесь исходных оксидов в результате термического воздействия переходит в YAG.

Таким образом, в результате работы получены образцы светопропускающей керамики

на основе иттрий алюминиевого граната, изготовленные различными методами. Проведен рентгенофазовый анализ, который подтвердил, что механическая смесь оксидов алюминия и иттрия, в результате термического воздействия, как в вакууме, так и на воздухе, переходит в иттрий-алюминиевый гранат.

Список литературы

1. *Опраина И.Б. Получение оптически прозрачной ударостойкой керамики методами порошковой металлургии (обзор) // Материаловедение, 2018. – №3.*
2. *Лукин Е.С. и др. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов, 2015. – №3.*

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МРТ-СИГНАЛ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

В.В. Желтова, А.А. Власова, Н.П. Бобрышева, И.Р. Абдуллин, В.Г. Семенов, М.А. Вознесенский, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.М. Осмоловская
*Санкт-Петербургский государственный университет
Институт Химии
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, пр-т Университетский, дом 26
vic.zhelтова@yandex.ru*

Магнитно-резонансная томография (МРТ) – это метод визуализации внутренних органов и тканей, позволяющий получать трехмерные анатомические изображения. Наиболее распространенными режимами съемки изображений МРТ являются T_1 и T_2 режимы. Основным материалом для производства контрастного вещества для T_2 -режима являются ферритмагнитные наночастицы Fe_3O_4 . Однако, они не нашли широкого применения в клинической практике, вероятно, из-за процесса окисления поверхности, приводящего к ухудшению магнитных и агрегативных свойств частиц. Гидроксиапатит был выбран в качестве материала для изготовления оболочки на поверхности наночастиц Fe_3O_4 благодаря его биосовместимости и широкому использованию в медицине.

Синтез наночастиц типа ядро-оболочка проводили методами осаждения и гидротермальным согласно изложенному в [1]. Для серии образцов, полученных при температурах 100, 140

и 200 °С, в оболочку из гидроксиапатита были введены допанты – ионы Cr^{3+} и Tb^{3+} .

Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ и Мессбауэровской спектроскопии. Показано, что ядро представляет собой магнетит с диаметром 12 нм, присутствуют фазы магнетита и гидроксиапатита. Образцы, полученные при 140 °С, были выбраны для дальнейших исследований, как обладающие линейной зависимостью толщины оболочки от мольного содержания HAp . Изменение состава поверхности после модификации продемонстрировано методом Мессбауэровской спектроскопии. Величины максимальной намагниченности линейно уменьшаются при увеличении мольного содержания HAp , так как вклад немагнитной оболочки в удельную величину магнитного момента становится всё более существенным. На основании кривых ZFC-FC определены температуры блокировки, установлено линейное уменьшение их значений при увеличении количества гидрок-

сиапатита. Компьютерное моделирование показало влияние толщины оболочки на константу анизотропии и, следовательно, на температуру блокировки.

На следующем этапе работы были проведены *in vitro* эксперименты по изучению возможности применения наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@NAr$ как контрастных агентов для МРТ. Для снятия томограмм использовали 1% агарозный гель, который является стандартной модельной системой для подобного рода исследований. Все полученные изображения демонстрировали негативный контраст. Для модифицированных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@NAr$ наблюдалось усиление интенсивности негативного контраста в 1,4 и 2,4 раза для режимов T_1 и T_2 , соответственно, по сравнению с сигналом от наночастиц магнетита без оболочки.

Список литературы

1. Zheltova V. et. al, Vlasova A., Bobrysheva N., Abdullin I., Semenov V., Osmolowsky M., Voznesenskiy M., Osmolovskaya O. // *Applied Surface Science*, 2020, 531, 147352.

Таким образом, синтезированы наночастицы состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@NAr$ с различной толщиной оболочки, проведена их характеристика различными методами, показано усиление негативного контраста МРТ по сравнению с немодифицированным магнетитом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № РФФИ 18-03-01066).

Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Нанотехнологии», «Магнитно-резонансные методы исследования»).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СФОРМИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ВНЕ ВАКУУМА СЛОЕВ Ti-Ta, Ti-Ta-Mo И ИХ ПАССИВНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Д.Д. Исаев¹, Д.С. Волков²

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. М.Г. Голковский³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, isaev@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, astrul@mail.ru

³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 11, M.G.Golkovski@inp.nsk.su

Создание коррозионно-стойких сплавов для химической и атомной промышленности является актуальной задачей материаловедения. В промышленности применяются и стойкие низкоуглеродистые легированные стали, и сплавы на основе титана. Последние в ряде случаев обладают более высокой стойкостью, например в кипящих растворах некоторых кислот при реализации химико-технологических процессов по переработке отработавшего ядерного топлива АЭС. Точное представление о наиболее общих принципах и законах протекания коррозионных

процессов на границе раздела «поверхность металла – раствор» позволит выработать рекомендации для промышленного производства стойких сплавов специального назначения. Данная работа посвящена исследованию структуры легированных танталом и молибденом слоев титана, а также их поверхности после обработки в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты.

В данной работе поверхностное легирование титана (VT1-0) производилось с использованием технологии электронно-лучевой на-

плавки в воздушной атмосфере одним и двумя слоями порошковых насыпок с использованием промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6М (ИЯФ СО РАН) [1]. Использовались порошки титана (99,7%, Sigma-Aldrich), тантала (99,97%), молибдена (99,9%, Sigma-Aldrich), составы для флюса CaF_2 (ч.), LiF (ч.д.а., Реахим). Режимы и концентрации наплавления использовались на основе результатов диссертационной работы [2]. После наплавления образцы слоев вырезались и механически подготавливались. Для проведения рентгеноструктурных и спектральных исследований сплавов и пассивных состояний в работе использовалось синхротронное излучение, полученное на оборудовании ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4-ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022 [3]. Образцы легированных слоев подвергались выдержке в кипящей концентрированной азотной кислоте в течение 10 ч и 200 ч, а после выдержки исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-3400N

SEM (ИЯФ СО РАН). Для получения фотоэлектронного спектра поверхности образцов с образцовыми пассивными пленками использовался спектрометр фирмы SPECS (ИК СО РАН) с использованием излучения AlK^* ($h^* = 1486,6$ эВ; 150 Вт).

В рамках проведенной работы установлены структуры твердых растворов титановых слоев, полученных электронно-лучевой наплавкой, проведены исследования пассивированных поверхностных слоев после коррозии в кипящей азотной кислоте – установлен послойный нестехиометрический характер их образования, который объясняет химические процессы, отвечающие за формирование стойких в кислоте слоев.

Авторы выражают глубокую признательность к.х.н. с.н.с. В.В. Кривенцову, к.х.н. с.н.с. И.П. Просвирину, д.ф.-м.н. в.н.с. А.Н. Шмакову, к.ф.-м.н. с.н.с. Н.В. Булиной, к.т.н. В.В. Самойленко.

Работа выполнена в рамках госзадания ИЯФ СО РАН (№ 0305-2016-0010) и программы СО РАН (V.45.2).

Список литературы

1. *Golkovski M.G. et al. // Materials Science and Engineering, 2013. – Vol. 578. – P. 310–317.*
2. *Самойленко В.В. Дисс. ... канд. техн. наук. – Новосибирск: Новосиб. гос. техн. ун-т, 2018. – 235 с.*
3. *Piminov P.A. et al. // Physics Procedia, 2016. – Vol. 84. – P. 19–26.*

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК А(II)В(VI), ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА (II), СВИНЦА (II) И МЕДИ (I, II)

А.А. Исаева

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.П. Смагин

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, 61, anastasya_isaeva_1993@mail.ru

Многослойные квантовые точки (МКТ) полупроводников обладают стабильной и яркой фотолюминесценцией (ФЛ) [1]. Легирование ионами переходных металлов существенно изменяет спектр и эффективность ФЛ. В качестве легирующих примесей используются ионы Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} . Целью данной работы являлось получение структур $\text{ZnS}/\text{CdS}/\text{ZnS}$, послойно легированных ионами марганца, меди и свинца в полимерной матрице, и изучение ФЛ композиций.

МКТ синтезированы методом возникающих реагентов при проведении коллоидного синтеза и далее в процессе полимеризации метилметакрилата. Состав МКТ представлен схемами $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{S}/(\text{Cd}, \text{Cu})\text{S}/(\text{Zn}, \text{Pb})\text{S}$ и $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{S}/(\text{Cd}, \text{Pb})\text{S}/(\text{Zn}, \text{Cu})\text{S}$, которые отражают последовательность введения компонентов при проведении синтеза. Концентрации соединений цинка и кадмия были равны $C_{\text{Zn}} = C_{\text{Cd}} = C_{\text{Zn}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л исходного раствора. Концентрации легирующих ионов равны $C_{\text{Mn}} = C_{\text{Pb}} = C_{\text{Cu}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$

моль/л исходного раствора. Методики синтеза, полимеризации и исследования композиций приведены в работах [2–4]. Длина волны возбуждающего излучения при регистрации спектров ФЛ составляла 320 нм.

Спектры ФЛ полимерных композиций приведены на рисунке. Отметим отсутствие интенсивной полосы ФЛ CdS в области 590–700 нм. Ее возникновение связывают с дефектами на поверхности слоя CdS. Также отсутствует полоса в области ~580 нм. Она связана с ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ переходами электронов в ионах Mn^{2+} [3]. ФЛ CdS проявляется неинтенсивной полосой в ИК области спектра. Значительный bathochromный сдвиг полосы объясняется образованием ионами меди «глубоких ловушек» в запрещенной зоне энергетической диаграммы полупроводниковой структуры, а относительно низкая интенсивность увеличением вероятности безызлучательных потерь энергии при усложнении состава композиций. Исчезновение марганцевой полосы может быть вызвано расположением ионов Mn^{2+} в глубоких слоях МКТ, эффективно экранированных от про-

никновения возбуждающего излучения внешней оболочкой. Возникновение интенсивной полосы с пологой ниспадающей ветвью в синей области спектра (рис.) обусловлено образованием однократно и двукратно заряженных вакансий ионов цинка, вакансиями ионов серы, ионами Pb^{2+} , Cu^+ и Cu^{2+} в узлах подрешеток цинка и кадмия, междоузельным расположением ионов меди [2, 5]. Ионы свинца и меди ответственны за появление плеча, продолжающегося вплоть до красной области спектра [2, 5]. Восстановление меди до одновалентного состояния является характерной чертой синтеза МКТ, легированных ионами меди [5].

Таким образом, послойное легирование структур различными катионами оказывает влияние на общий вид спектра ФЛ и интенсивности полос. Основной вклад в спектр ФЛ вносят собственные дефекты в слоях ZnS, а также дефекты, создаваемые ионами Pb^{2+} , Cu^+ и Cu^{2+} .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90023.

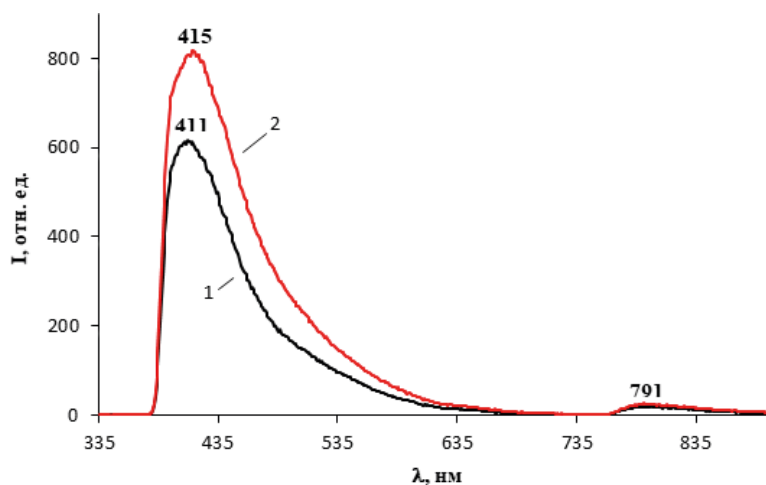


Рис. 1. Спектр фотolumинесценции композиций

1 – ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Cu)S/(Zn,Pb)S], 2 – ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Pb)S/(Zn,Cu)S]

Список литературы

1. Tong X., Kong X.-T., Wang C., et al. // *Adv. Sci.*, 2018. – V. 5. – №8. – P. 1800656.
2. Исаева А.А., Смагин В.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2020. – Т. 63. – Вып. 11. – С. 82–87.
3. Исаева А.А., Смагин В.П. // *ФТП*, 2020. – Т. 54. – Вып. 12. – С. 1321–1330.
4. Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015. – V. 88. – №6. – P. 1020–1025.
5. Srivastava B.B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. – №133. – P. 1007–1015.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗМЕРЫ НАНОЧАСТИЦ Re_2S_7 , ПОЛУЧЕННЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.А. Исаева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evisaeva89@gmail.com

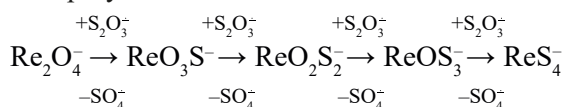
В системе рений-сульфид известно два устойчивых сульфида рения – ReS_2 и Re_2S_7 . Оба соединения могут использоваться в качестве катализатора для синтеза органических соединений. Кроме этого наночастицы Re_2S_7 применяются для приготовления радиофармпрепаратов [1, 2].

Существующие способы синтеза Re_2S_7 основаны на разложении серосодержащих соединений (тиоацетамид, тиомочевина, сульфиды и тиосульфаты щелочных металлов или аммония) в сильноокислотной среде в присутствии перренатов. После синтеза требуется тщательная очистка полученного Re_2S_7 от исходных соединений и компонентов среды, что приводит к снижению выхода наночастиц Re_2S_7 . Для осуществления процесса синтеза Re_2S_7 нами предложено использовать фотохимический способ, в котором водные растворы, содержащие перренаты и тиосульфаты натрия, облучают УФ-излучением с $\lambda_{\text{max}} = 222$ нм (эксимерная лампа KrCl).

Запись электронных спектров осуществляли на спектрофотометре Evolution 600. Исследование морфологии и формы наночастиц проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Размер и распределение частиц определяли с помощью анализатора DelsaMaxPro.

При облучении бесцветный раствор, содержащий тиосульфаты и перренаты, приобретает сначала желтый, а затем темно-коричневый цвет. Скорость окрашивания раствора зависит от типа используемых солей, их концентрации и времени фотолиза. Для фотолиза готовили смесь, содержащую 0,4 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,006 М NaReO_4 . После УФ-облучения смеси растворов в электронном спектре присутствуют поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 610$ нм, при $\lambda_{\text{max}} \sim 480$ нм, при $\lambda_{\text{max}} \sim 415$ нм, а также при $\lambda_{\text{max}} \sim 300$ нм.

Наблюдаемые поглощения в электронных спектрах были отнесены к тиоперренатам, которые образуются по схеме:



Поглощения при ~ 300 нм, при ~ 415 нм и при ~ 480 нм относятся соответственно к ионам ReO_3S^- , ReO_2S_2^- , ReOS_3^- и ReS_4^- . К какому иону(ам) относится поглощение при 610 нм на данный момент определить сложно, так как в литературе отсутствует об этом поглощении какая-либо информация, поэтому требуется проведение дополнительных исследований. Полученные коллоидные растворы Re_2S_7 (конус Тиндаля) устойчивы в течение ~ 14 дней. После коагуляции и седиментации дисперсной фазы в электронном спектре исчезают поглощения, отнесенные к ионам ReO_3S^- , ReO_2S_2^- и ReOS_3^- , но остается и становится более отчетливо регистрируемым поглощение при 480 нм, относящееся к иону ReS_4^- . Это указывает, что равновесие в растворе со временем смещается в сторону образования иона ReS_4^- , который согласно рентгеновской спектроскопии поглощения структурно тесно связан с Re_2S_7 [3] и является соединением, из которого формируется Re_2S_7 .

Согласно данным электронной микроскопии в начальный момент времени в растворе происходит образование тонких пленочных структур, в объеме которых, наблюдаются темные точки размером от 5 до 10 нм. С увеличением времени УФ-облучения пленки дробятся с образованием частиц от 20 до 50 нм, имеющих сферическую форму. Образующиеся частицы в дальнейшем коагулируют с образованием агрегатов, имеющих вид цепочечных структур. Как показало исследование размеров наночастиц Re_2S_7 в течение первых пяти минут в растворе происходит образование частиц со средними размерами от 20 до 100 нм.

Таким образом, полученные результаты указывают на возможность синтеза наночастиц Re_2S_7 , пригодных для приготовления радиофармпрепаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90217.

Список литературы

1. Manuilov B.M., Ermakov A.V. // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2017. – V. 53. – №8. – P. 823–826.
2. Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutsky M.R., Sledge C.B. // *International Journal of Nuclear Medicine and Biology*, 1990. – V. 17. – P. 357–362.
3. Бююк-заде Н.И. Сборник тезисов XII Международной (XXI Всероссийской) Пироговской научной медицинской конференции студентов и молодых ученых. – Москва, 2017. – С. 275.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ И РУТИЛА НА СИНТЕЗ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Йе Ко Ко Хтун

Научные руководители – к.х.н, доцент А.В. Жуков; д.х.н., профессор С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, a.zhukov@mustr.ru

Пентатитатанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) со структурой шпинели является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), поскольку он имеет высокую термостабильность и нулевую деформацию при цикловании [1].

Электрохимические характеристики электродного материала в значительной степени зависят от метода его синтеза. Наиболее широко для получения порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ применяют твердофазный метод, включающий термообработку смеси TiO_2 и карбоната (гидроксида) лития при $\geq 800^\circ\text{C}$ в течение 12–24 ч. Полученные образцы зачастую являются немногофазными, имеют широкое распределение частиц по размерам и низкую удельную поверхность. В работе [2] показано, что механическая активация (МА) в планетарной мельнице Pulverisette-7 в течение

16 ч смеси Li_2CO_3 и TiO_2 (анатаз) позволяет синтезировать монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при 850°C [2].

Цель настоящей работы – установить возможность интенсификации твердофазного синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из смеси Li_2CO_3 и TiO_2 (рутил).

Механическую активацию (МА) смеси карбоната лития и рутила (х.ч.) проводили в планетарной мельнице Pulverisette-5 в течение от 1 до 120 мин. Активированные порошки подвергали термообработке при $650\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Синтезированные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker).

На рис. 1. представлено влияние длительности механоактивации и температуры термообработки образцов на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При 650°C содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах не превышает 4% независимо от длительности механообработки смесей. Увеличение длитель-

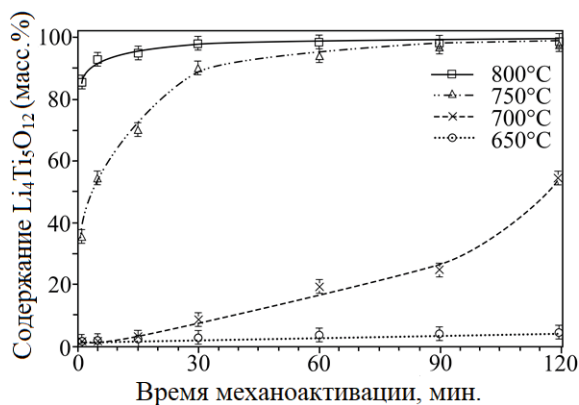


Рис. 1. Влияние длительности механоактивации смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (масс. %)

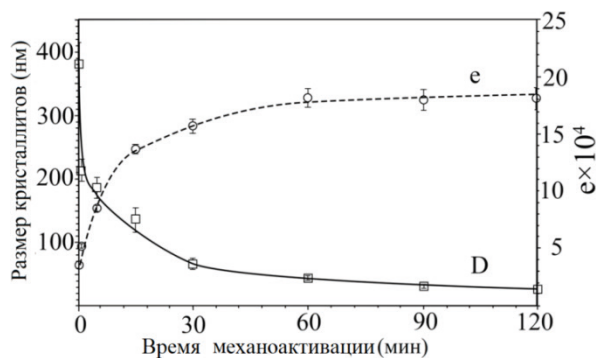


Рис. 2. Влияние длительности механоактивации смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на размер кристаллитов (нм)

ности МА до 120 мин и температуры до 700 °С приводит к увеличению содержания фазы LTO до 55 %.

Наиболее заметно влияние МА проявляется при 750 °С: с увеличением длительности механообработки от 1 до 60 мин содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ возрастает с 35 % до 94 %.

Монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ получен при 800 °С из смеси, механоактивированной в течение 60 мин.

Нами установлено, что интенсификация синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ происходит за счет уменьше-

ния размеров кристаллитов фазы одного из компонентов смеси – рутила и накопления дефектов в его структуре (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механоактивация исходной смеси в Pulverisette-5 в воздушной среде в течение 60 мин в выбранных режимах позволяет существенно интенсифицировать твердофазный синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из смеси карбоната лития и рутила.

Список литературы

1. Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Styuf E.A., and Ye Ko Ko Htun // *Inorganic Materials*, 2020. – Vol. 56. – №8. – P. 820–827.
2. Berbenni V., Milanese C., Bruni G., Marini A. // *Zeitschrift für Naturforschung B.*, 2010. – Vol. 65. – Issue 1. – P. 23–26.

СОРБЦИОННЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ОКИСЛЕНИЕМ ВОДОЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Al/Ag В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

С.О. Казанцев

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией нано-биоинженерии ИФПМ СО РАН А.С. Ложкомоев

ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук

634055, Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, kzsso@ispms.tsc.ru

В настоящее время нерациональное использование антибиотиков привело к образованию новых резистентных штаммов микроорганизмов. В связи с чем активно ведется разработка новых антимикробных агентов, способных частично заменить антибиотики. Наиболее перспективными антимикробными агентами считаются препараты на основе наночастиц серебра [1–3], эффективность которых может быть по-

вышена путем их иммобилизации на поверхности положительно заряженных частиц. Положительный заряд обеспечивает более эффективное взаимодействие с отрицательно заряженной поверхностью бактериальной клетки, обеспечивая транспортировку серебра к ее поверхности.

В нашей работе исследован процесс окисления водой бикомпонентных наночастиц Al/Ag (90/10 ат. %), полученных совместным электри-

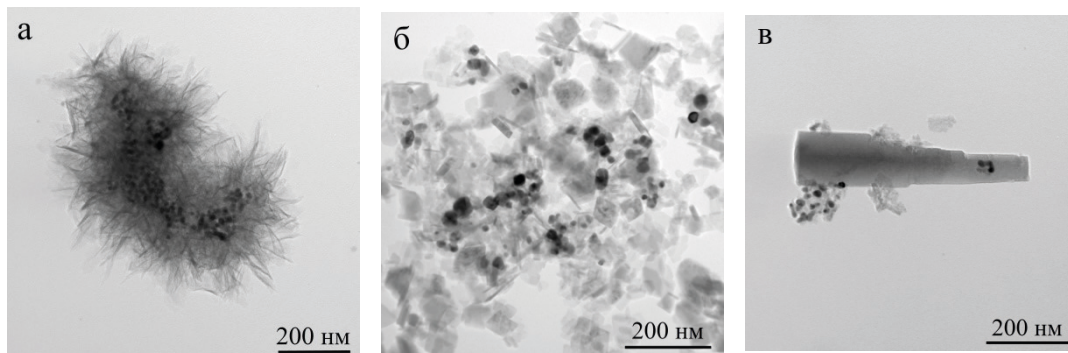


Рис. 1. ПЭМ изображения продуктов окисления наночастиц Al/Ag: а – в воде ($\text{AlAg}_{10}\text{OH}$); б – в ГТО ($\text{H}_2\text{PA}_{10}\text{OH}$); в – во влажном воздухе ($\text{GSA}_1(\text{OH})_2$)

ческим взрывом Al и Ag проволок и исследованы физико-химические и антимикробные свойства продуктов реакции.

В зависимости от условий окисления могут быть получены наноструктурные частицы 3 морфологий, содержащие наночастицы серебра: агломераты наноллистов псевдобемита (AGAIOOH) (рис. 1 а); нанопластинки бемита (HPIAIOOH) (рис. 1 б) и гексагональные стержни байерита ($\text{GSAI}(\text{OH})_3$) (рис. 1 в).

Было показано, что синтезированные наноструктуры в области pH от 3 до 8 имеют ζ -потенциал выше +30 мВ и имеют $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ в области pH 9–9,3 (рис. 2). Синтезированные образцы преимущественно адсорбируют анионные красители. Максимальная адсорбционная емкость по эозину для AGAIOOH составила 17 мг/г, для HPIAIOOH – 3 мг/г и для $\text{GSAI}(\text{OH})_3$ – 12 мг/г.

Наноструктуры с высокой эффективностью осаждают бактериальные клетки и проявляют бактерицидный эффект. Минимальная ингибирующая концентрация (МИК) наноструктур AGAIOOH по отношению к *E. coli* и *S. aureus* составила 1,25 мг/г. МИК HPIAIOOH и $\text{GSAI}(\text{OH})_3$ по отношению к *E. coli* составила 2,5 мг/г. МИК HPIAIOOH по отношению к *S. aureus* составила 2,5 мг/г, а $\text{GSAI}(\text{OH})_3$ – 5 мг/г.

Список литературы

1. Lozhkomoev A., Pervikov A., Bakina O., Kazantsev S., Gotman I. // *RSC Advances*, 2018. – Vol. 8. – №63. – P. 36239–36244.
2. Jastrzębska A.M., Kunicki A.R., Olszyna A.R., Karwowska E. // *Advances in Applied Ceram-*

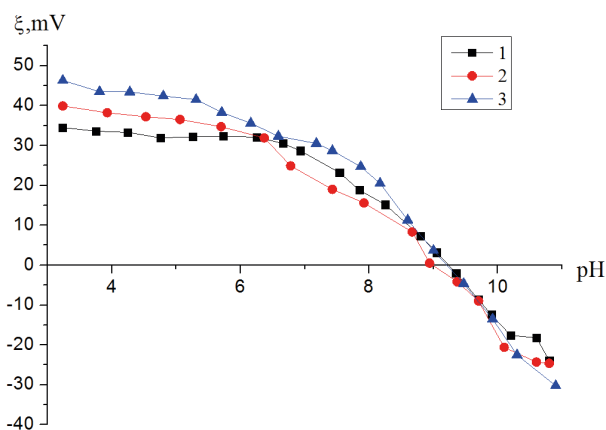


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала от pH среды: 1 – AGAIOOH ; 2 – HPIAIOOH ; 3 – $\text{GSAI}(\text{OH})_3$

Таким образом, полученные наноструктуры обладают мембранотропными свойствами и проявляют выраженную антимикробную активность за счет наночастиц серебра, иммобилизованных на их поверхности, что делает такие наноструктуры перспективными для разработки новых антимикробных агентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2019-0033.

ics, 2011. – №2. – Vol. 110. – P. 108–113.

3. Jastrzębska A.M., Karwowska E., Olszyna A.R., & Kunicki A. // *Surface and Coatings Technology*, 2015. – Vol. 271. – P. 225–233.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСИОННОГО REMIX-ТОПЛИВА

А.А. Каренгин, И.Ю. Новоселов, В.И. Расторгуев
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А.Г. Каренгин

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

Дальнейшее развитие ядерной энергетики в России связано с использованием REMIX-топлива в виде сложных оксидных композиций (СОК), получаемых из неразделенных смесей водных нитратных растворов урана и плутония, образующихся при переработке ОЯТ, с добавлением растворов урана, обогащенных по изотопу уран-235 [1]. Это позволит повторно использо-

вать уран в виде изотопов уран-235 и уран-238, а также наработанный плутоний-239, что снизит потребление природного урана в ядерной энергетике. Однако у этого REMIX-топлива остается существенный недостаток – низкая теплопроводность.

К преимуществам плазмохимического синтеза СОК в воздушно-плазменном потоке из дис-

пергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих органический компонент (спирты, кетоны), водные нитратные растворы и имеющих низшую теплотворную способность $\geq 8,4$ МДж/кг, следует отнести: одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, равномерное распределение и требуемый состав получаемых фаз без дополнительного водородного восстановления, низкие энерготрудозатраты [2].

Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза СОК «оксид самария–оксид неодима–оксид магния/оксид иттрия», имитирующих дисперсионное REMIX-топливо, проводились на плазменном модуле на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» (рабочая частота 13,56 МГц, колебательная мощность до 60 кВт) на растворах ВОНР, включающих ацетон, водные нитратные растворы металла матрицы (магний, иттрий), а также самария (вместо плутония) и неодима (вместо урана), имеющих близкие физико-химические свойства с делящимися металлами.

Предварительно подготовленные растворы ВОНР подавались в диспергатор (300 л/ч) и далее в диспергированном виде в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся плазмохимический синтез СОК «оксид самария–оксид неодима–оксид магния/оксид иттрия» при температуре $T_p = (1100 \pm 50)^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (ИРЕ 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора пыле-парогазовая смесь поступала в узел «мокрой» очистки для резкого охлаждения («закалки») с получением водных суспензий СОК, которые отстаивали, полученные осадки отде-

ляли, фильтровали и прокаливали 30 минут при температуре 150°C .

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) от нуля до 50% в составе СОК « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ » приводит при расходе оборотной воды на «закалку» СОК ($Q_{\text{ов}} = 2,8$ кг/с), частоте вращения ротора диспергатора ($f_d = 35$ Гц) и $\alpha = \text{Sm}_2\text{O}_3 / (\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,1$ к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 13,5 мкм до 4,3 мкм (лазерная дифракция). При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 10,4 м²/г до 21,0 м²/г, а размер кристаллитов в их составе снижается с 79 нм до 38 нм (БЭТ-анализ). При повышении частоты f_d с 35 Гц до 50 Гц увеличение массовой доли матрицы (MgO) в составе СОК от 10% до 30% (при $Q_{\text{ов}} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,1$) приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 9,4 мкм до 5,9 мкм, что позволяет утверждать, что полученные порошки также состоят из наноразмерных кристаллитов.

При увеличении массовой доли матрицы (Y_2O_3) от 10% до 30% в составе СОК « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ » (при $Q_{\text{ов}} = 2,8$ кг/с, $f_d = 50$ Гц, $\alpha = 0,1$) приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 12,1 мкм до 11,2 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 5,5 м²/г до 7,8 м²/г, а размер кристаллитов в их составе снижается с 147 нм до 115 нм.

Результаты исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для дисперсионного REMIX-топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

Список литературы

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. *Дисперсионное ядерное топливо*. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
2. Ivan Yu. Novoselov, Alexander G. Karengin, Renat G. Babaev. *Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings, 2018. – Vol. 1938, Article number 020016. – P. 1–5.*

БЕЗВАКУУМНЫЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

А.И. Кокорина, А.А. Гумовская

Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник
научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0» А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, aik48@tpu.ru, ayarak@tpu.ru

Карбиды вольфрама обладают рядом перспективных физических и физико-химических свойств (высокие электро- и теплопроводность, высокая температура плавления, высокие твердость и износостойкость, химическое сопротивление коррозии, инертность к воздействию кислот и щелочей), поэтому их применяют в ряде областей: катализ реакций, создание абразивных материалов, режущих инструментов и штампов, обрабатывающая промышленность и т.д [1]. С ростом экономики происходит увеличение потребления карбида вольфрама, соответственно, растет актуальность проблемы поиска наиболее эффективного метода синтеза карбида вольфрама.

В данной работе была применена перспективная модификация электродугового синтеза, отличительной особенностью которой являет-

ся отсутствие вакуума или защитной газовой среды, что возможно благодаря эффекту самоэкранирования реакционного объема угарным и углекислым газами CO и CO₂, интенсивно выделяющимися в процессе синтеза [2–3]. Исходные материалы засыпали в графитовый катод, выполненный в форме тигля. В процессе горения дугового разряда, согласно известной диаграмме состояний «вольфрам-углерод», достигаются условия для формирования карбида вольфрама WC, так как температура в плазменном факеле достигает нескольких тысяч градусов.

Были проведены серии экспериментов, в которых изменялись различные параметры синтеза: время синтеза, исходные материалы, соотношение масс графита и порошка вольфрама, длина и диаметр катода, сила тока. Фазы карбидов вольфрама в продуктах синтеза были

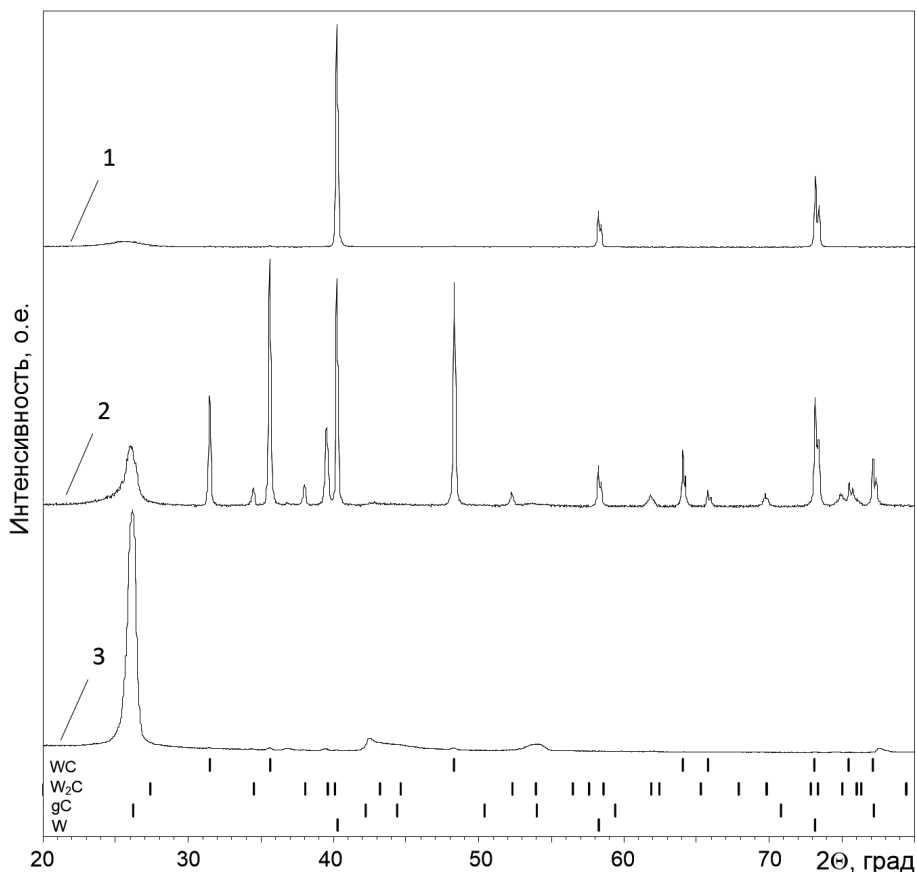


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифракции полученных образцов

идентифицированы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

По данным рентгенофазового анализа видно, что с увеличением времени синтеза снижается доля вольфрама W и увеличивается доля карбидов вольфрама WC и W_2C , причем при

увеличении времени синтеза снижается доля карбида вольфрама W_2C и возрастает доля карбида вольфрама WC. Также помимо карбидов вольфрама WC и W_2C в продукте идентифицируется фаза графита C, что ожидаемо в связи с известным явлением электроэрозии анода.

Список литературы

1. Kuz'michev E.N., Nikolenko S.V., Balakhonov D.I. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2018. – Vol. 52. – №4. – P. 619–623.
2. Arora N., Sharma N.N. // *Diamond and Related Materials*, 2014. – Vol. 50. – P. 135–150.
3. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2020. – Vol. 93. – P. 105343.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

Е.С. Копытова, Е.В. Свиридова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kopytova.2001@list.ru

Современное развитие науки и технологии можно бесспорно назвать веком функциональных наноматериалов. Любая повседневная область нашей жизнедеятельности неразрывно связана с непосредственным применением различных функциональных наноматериалов: углеродные и графеновые наноматериалы являются неотъемлемой частью нано- и микроэлектрони-

ки; применение различных наночастиц металлов стало прорывом в области сенсорики, катализа и биоматериалов и т.д. [1].

Однако современные проблемы научно-технического развития ставят перед собой новые вызовы. Так, совершенно очевидным становится необходимость в создании новых наноматериалов с заданными свойствами и методов для

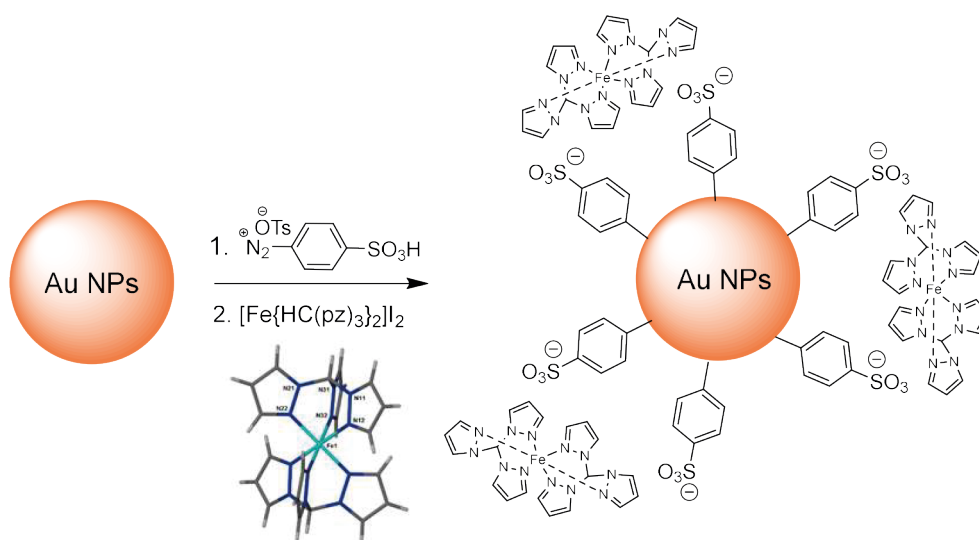


Рис. 1. Схема синтеза функционального материала на основе AuNPs и пиразольного комплекса иодида железа (II)

дизайна и функционализации данных материалов, которые позволят тонко их манипулировать свойствами.

Целью данного проекта является получение и изучение свойств функционального наноматериала на основе золотых наночастиц и комплекса иодида железа (II).

Наночастицы золота были синтезированы по методике [2]. Далее наночастицы золота были промодифицированы диазониевыми солями 4-сульфобензолдиазоний тозилатами по методике [3]. Высокая реакционная способность солей диазония позволяет ковалентно прививать орга-

нические функциональные группы на поверхности широкого спектра наноматериалов [4].

Пиразольный комплекс иодида железа (II) (рисунок 1), полученный ранее коллективом ученых [5], был привит на поверхность наночастиц золота через ионное взаимодействие сульфогруппы на поверхности наночастиц с ионами комплекса железа (II) (рисунок 1).

Полученный материал на каждом этапе функционализации был охарактеризован с использованием таких методов, как ультрафиолетовой/видимой спектроскопией (UV-Vis), Фурье-ИК спектроскопии и Рамановской спектроскопии.

Список литературы

1. Ferreira do Nascimento R., Neto V. de O.S., Fechine P.B.A., Freire P. de. *Nanomaterials and Nanotechnology*. – Singapore: Springer, 2021. – 471 p.
2. Turkevich J., Stevenson P.S., Hiller J. // *Discuss. Faraday Soc.*, 1955. – №11. – P. 55–75.
3. Guselnikova O.A., Galanov A.I., Gutakovskii A.K., Postnikov P.S. // *Beilstein journal of nanotechnology*, 2015. – Vol. 6. – №1. – P. 1192–1198.
4. Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.-W. // *Organic Letters*, 2008. – Vol. 10. – №18. – P. 3961–3964.
5. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // *Crystals*, 2020. – Vol. 10. – №9. – C. 1–19.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НЕВОДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ СУПЕРКНОДЕНСАТОРОВ С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНО НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И.И. Кочетов

Научный руководитель – к.х.н., заведующая кафедрой аналитической химии РХТУ им. Менделеева С.В. Стаханова

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»
119049, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 4

Задача и накопления электрической энергии является одной из важнейших на сегодняшний день для человечества. Электрохимическое хранение электроэнергии осуществляется в батареях и суперконденсаторах (СК). Суперконденсатор – это электрохимическое устройство, способное накапливать заряд. По своим параметрам СК занимают промежуточное положение между аккумуляторными батареями с высокой плотностью энергии и электролитическими конденсаторами с большой плотностью мощности. Таким образом, суперконденсаторы обладают значительно большей ёмкостью, чем обычные электролитические конденсаторы, однако уступают им в удельной мощности, но при этом СК

выигрывают в значении удельной мощности у аккумуляторных батарей, проигрывая им в ёмкости.

Двумя основными направлениями в разработке суперконденсаторов являются изготовление электродов с нужной удельной площадью поверхности и подбор оптимальных электролитов. Электроды СК выполнены из высокопористых материалов с большой площадью поверхности, как правило из активированных углеродных материалов, что в свою очередь дает резкое увеличение ёмкости по сравнению с обычными конденсаторами. В качестве электролитов чаще всего выступают неводные электролиты, поскольку они обладают большим

электрохимическим окном (около 2,7 В), по сравнению с водными, электрохимическое окно которых составляет примерно 1,23 В. Большое значение электрохимического окна электролита суперконденсатора влечёт за собой повышение его мощности и энергии, что несомненно является плюсом. Правильное сочетание двух этих направлений в результате приводит к созданию качественных суперконденсаторов с оптимальными параметрами функционирования.

Цель настоящей работы заключалась в создании многокомпонентных неводных электролитов, обеспечивающих высокие ёмкостные и эксплуатационные характеристики двойнослойных симметричных суперконденсаторов, предназначенных для эксплуатации при экстремально низких температурах – до минус 60 °С.

Органические электролиты для суперконденсаторов имеют 3 составляющие: растворитель, ионоген и, как правило, соразтворитель, который позволяет улучшить свойства электролита в зависимости от условий эксплуатации. В качестве растворителя для электролита был использован ацетонитрил, который широко используется в качестве растворителя для суперконденсаторов, работающих при температурах от минус 40 °С до 60 °С.

В качестве ионогенов в данной работе были использованы соли диметилпирролидиния тетрафторборат (DMP-BF₄) и тетрафторборат спиро-(1,10)-бипирролидиния (SBP-BF₄). Данные соли имеют хорошую растворимость в ацетонитриле (4,17 М и 4,40 М соответственно). Для понижения нижнего температурного интервала работы суперконденсатора было решено ввести в электролит на основе ацетонитрила и представленных ионогенов соразтворитель. В качестве соразтворителя были выбраны: метилциклопентиловый эфир, этилацетат, толуол и

1,3-диоксолан. Все эти химические соединения обладают широким температурным интервалом существования жидкой фазы. Было приготовлено несколько растворов с различной концентрацией ионогенов и различными объемными долями растворителя (от 15 % до 50 %).

Для исследования температуры кристаллизации электролитов был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Он показал, что многокомпонентные электролиты, разработанные в ходе данной работы, имеют температуру кристаллизации приблизительно минус 65 °С, что позволяет им работать при экстремально низких температурах.

Испытания ячеек суперконденсатора проводились при помощи методов гальваностатического заряда-разряда в диапазоне напряжений от 1,35 до 2,7 В. Ячейки прошли 1500 циклов, при этом их емкость упала лишь на 8–12 %. Также, с помощью метода гальваностатического заряда-разряда была посчитана ёмкость суперконденсаторов. Максимальное значение ёмкости одной из ячеек составило 3,35 Ф.

Для определения стабильности работы СК с разработанным электролитом использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исследование показало, что все компоненты электролита электрохимически стабильны; фарадеевских реакций на поверхности электродов не наблюдается.

Таким образом, в результате данной работы были получены электролиты, которые способны обеспечить работоспособность СК при экстремально низких температурах (до минус 65 °С) с высокой емкостью и электрохимической стабильностью, что дает возможность их эксплуатации в суровых климатических условиях, например, в Арктике или в аэрокосмических применениях.

НАНОЗИМЫ ИЗ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ ДЛЯ ИММУНОДИАГНОСТИКИ

М.Д. Кропанева, П.В. Храмцов, М.Б. Раев

Научный руководитель – д.б.н., в.н.с, профессор М.Б. Раев

ФГБУН ФИЦ УрО РАН «Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН»
614081, Россия, г. Пермь, ул. Голева, 13, kromanemasha@gmail.com

В настоящее время все больший интерес проявляется к нанозимам берлинской лазури как к потенциальной альтернативе ферментным меткам, используемым в иммуноанализах, в

частности, в иммуноферментном анализе. Недостатком традиционного метода синтеза нанозимов берлинской лазури является низкая каталитическая активность получаемых реагентов

в сравнении с ферментными метками [1]. Российскими учеными был предложен метод синтеза нанозимов берлинской лазури на основе восстановления перекисью водорода смеси солей трехвалентного железа (FeCl_3 и $\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$), проявляющих более высокую каталитическую активность [2]. Описанная технология может быть успешно использована при создании диагностических реагентов для иммуноанализа в различных форматах, однако технологические аспекты синтеза нанозимов берлинской лазури новым методом малоизучены.

Цель работы – разработка методик, позволяющих получать стабильные нанозимы различного размера, а также оценку возможности масштабирования разработанного метода синтеза и применения полученных реагентов в иммуноанализе.

Нанозимы берлинской лазури получали согласно методу, описанному в статье [2], с небольшими модификациями. В процессе синтеза оценивали изменение pH среды, оптическую плотность растворов, размеры и дзета-потенциал формирующихся нанозимов. Функциональную активность конъюгатов нанозимов берлинской лазури со стрептавидином оценивали с помощью твердофазного дот-иммуноанализа на нитроцеллюлозной мембране.

Разработаны методики на основе добавления в реакционную смесь различных концен-

траций лимонной и щавелевой кислот, позволяющие получать нанозимы с регулируемыми размерами от 80 до 350 нм (по данным динамического светорассеяния). Размер нанозимов влияет на уровень сорбции распознающих элементов (за счет изменения площади удельной поверхности), а также на их пероксидазоподобную активность [3]. Следовательно, управление размерами получаемых нанозимов позволяет регулировать работу конъюгатов на их основе в качестве диагностических реагентов в иммуноанализе. Показана возможность масштабирования синтеза нанозимов берлинской лазури с использованием разработанных методик. Определено, что суспензии полученных нанозимов сохраняют коллоидную стабильность при хранении в условиях комнатной температуры в течение 7 месяцев. Проведена оценка работы конъюгатов нанозимов берлинской лазури со стрептавидином в качестве детектирующих реагентов для твердофазного дот-иммуноанализа (рис. 1).

Таким образом, разработаны методы синтеза высокоактивных нанозимов берлинской лазури, позволяющие получать стабильные суспензии с регулируемыми размерами, обладающие потенциалом для использования при конструировании иммунодиагностических тест-систем.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-75-00029)

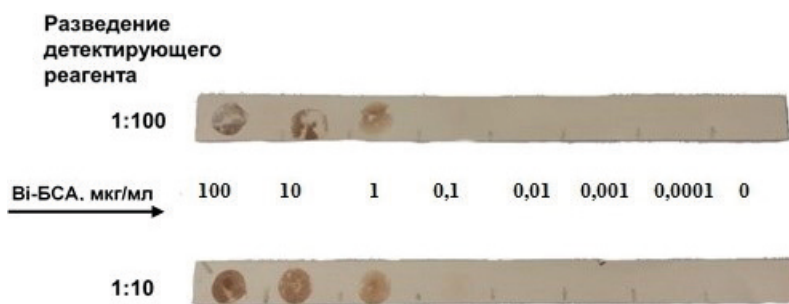


Рис. 1. Результат иммуноанализа с применением детектирующих реагентов на основе нанозимов берлинской лазури

Список литературы

1. Huang Y., Ren J., Qu X. // *Chemical Reviews*, 2019. – V. 119. – №6. – P. 4357–4412.
2. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. // *Journal of the American Chemical Society*, 2018. – V. 140. – №36. – P. 11302–11307.
3. Sapsford K.E. et al. // *Chemical Reviews*, 2013. – V. 113. – №3. – P. 1904–2074.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРОВ ДЕФОРМАЦИИ

В.А. Кузнецов^{1,2}, А.С. Буинов³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

В последние десятилетия ведётся огромное количество работ по созданию новых материалов для гибкой электроники. Это связано как с бурным развитием носимой электроники, так и с новыми задачами и вызовами сенсорной электроники, в частности задачами измерения больших деформаций. Среди прочих исследований выделяются работы по разработке технологий и методов получения электропроводящих полимерных композиционных материалов на основе биополимеров.

В настоящей работе обсуждается возможность использования полимерных композиционных материалов на основе хитозана в качестве сенсоров деформации, тензорезисторов. Интерес к хитозану обусловлен его доступностью, возможностью модификации и его антимикробными свойствами. В качестве электропроводящей добавки к хитозану были использованы графитовые наночастицы – малослойный графен. Подробности методики получения композитов

обсуждаются в тезисах А.С. Буинова и Э.Р. Гафаровой настоящего сборника.

Приводятся результаты экспериментального исследования зависимостей электросопротивления образцов композитов от их деформации в диапазоне деформации порядка $\pm 0,15\%$ (при сжатии и растяжении). Продемонстрирована воспроизводимость результатов при многократном повторении циклов сжатия-растяжения образцов.

Результаты настоящего исследования, а также работ соавторов демонстрируют потенциал развития технологии получения данных материалов для формирования тензорезисторов и использования их в области биомеханических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта №19-42-543018.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ В РАСТВОРАХ 1-1, 2-1 И 3-1 ЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.С. Кузнецова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.Э. Ермакова

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9, a_kuznetsova95@mail.ru

Мембраны, полученные на основе высококремнезёмных ($\text{SiO}_2 > 95\%$) нанопористых стекол (НПС) [1], обладают низкой стоимостью, высокой реакционной способностью поверхности, термической и химической стойкостью. Благодаря этому они могут успешно применяться при решении целого ряда практических задач: для концентрирования органических веществ, разделения компонентов жидких и газообразных смесей и др. [2]. Возможность получения НПС мембран с практически идентичным хими-

ческим составом и размером пор позволяет их использовать в качестве модельных систем при изучении влияния морфологии порового пространства, состава контактирующей фазы на их равновесные и транспортные свойства [3]. Известно, что с ростом заряда противоиона к заряженной оксидной поверхности увеличивается их адсорбционная способность [4]. В связи с этим, представляло интерес провести исследование и сопоставление структурных и электрокинетических характеристик НПС мембран в растворах

хлоридов натрия, никеля (II) и лантана (III) в широкой области ионных сил 10^{-4} –0,3 М.

НПС мембраны получены путем химического травления монолитного двухфазного натриевоборосиликатного стекла 8В-НТ состава (мол. %): 6,73 Na₂O – 18,28 В₂O₃ – 74,93 SiO₂ – 0,06 Al₂O₃ [5].

Показано, что рост заряда противоиона приводит к более интенсивным изменениям структурных параметров НПС мембран, содержащих в поровом пространстве «вторичный» кремнезем, при длительном контакте с растворами электролитов вследствие его растворения и выхода из мембраны в раствор.

Величины коэффициентов эффективности, равных отношению удельных электропроводностей порового и свободного растворов, были найдены разностным методом. Для всех исследуемых мембран найдено, что коэффициенты эффективности снижаются с увеличением ионной силы I растворов NaCl, NiCl₂ и LaCl₃ в согласии с классическими теоретическими представлениями о вкладе ионов ДЭС в электропроводность порового раствора, который уменьшается при увеличении электрокинетических радиусов.

Величины электрокинетического потенциала были получены методами лазерного допле-

ровского электрофореза и потенциала течения, с учетом перекрывания двойных электрических слоев в порах мембран и поверхностной проводимости. Показано, что рост заряда противоиона приводит к уменьшению величин коэффициентов эффективности и абсолютных значений электрокинетических потенциалов. Наблюдаемая закономерность, по видимому, связана с тем, то в ряду Na⁺ < Ni²⁺ < La³⁺ увеличивается специфическое взаимодействие противоиона с кремнезёмной поверхностью и, следовательно, степень заполнения штерновского слоя. Обнаружено, что в присутствии обоих многозарядных противоионов наблюдаются две изоэлектрические точки. Первая – в кислой области, близкая к ИЭТ в растворе индифферентного электролита NaCl, вторая – в нейтральной области pH и связана, по-видимому, со сверхэквивалентной адсорбцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00544а. Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии»). Пористые стекла изготовлены в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН.

Список литературы

1. Антропова Т.В. // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под ред. академика В.Я. Шевченко. – СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. – С. 117–137.
2. Hasanuzzaman M., Rafferty A., Sajjia M., et al. // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016. – doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.03999-0.
3. Ermakova L., Sidorova M., Antropova T., et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006. – 282–283. – P. 279–286.
4. Богданова Н.Ф., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., и др. // *Коллоидный журнал*, 1997. – Т. 59. – №4. – С. 452–459.
5. Кузнецова А.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э. и др. // *Физика и химия стекла*, 2018. – Т. 44. – №1. – С. 61–69.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Ю.И. Левин, М.А. Мошняга, М.В. Рябцева, Н.Г. Табунова, А.О. Чернышенко
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.Е. Гринберг

АО «Экос-1»

Россия, Москва, ireon@mail.ru

Тетраэтоксисилан (ТЭОС) высокой чистоты широко применяется в технологии для получения высокотехнологичной продукции. Области использования ТЭОС постоянно требуют повышения качества по содержанию примесей металлов. В настоящее время на мировом рынке

предлагается широкий ассортимент ТЭОС различного уровня чистоты [1].

Рассмотрены вопросы очистки ТЭОС с использованием стадий: водно-аммиачной экстракции, дистилляционной, ректификационной, магнитодинамической и «sub-boiling». Определе-

ны статические и динамические характеристики каждой из стадий процесса – коэффициенты разделения и распределения, массопереноса при ректификации. На рисунке 1 представлен принципиальный характер эффективности отдельных стадий очистки ТЭОС от примесей металлов. Как видно из рисунка, чрезвычайно эффективным методом является водно-аммиачная очистка, которую используют авторы ряда работ [2]. Нами было предложено использовать модифицированный процесс очистки с использованием – ЭДТА или её натриевой соли.

В таблице 1 и рис. 1 показана эффективность экстракции ряда металлов, в особенности переходных, из эфирной в водно-аммиачную фазу при добавлении комплексообразователя. Определены коэффициенты разделения (α) для ряда примесей равновесия «жидкость-пар» для систем на основе ТЭОС. Процесс «sub-boiling» [3] также эффективен для очистки за счет отделения гетерогенных частиц, однако он малопроизводителен. Магнитодинамическая обработка практически не приводит к снижению содержания примесей металлов.

Исследование коррозионной стойкости конструкционных материалов показало, что наиболее

приемлемыми для изготовления аппаратуры являются фторопласт Ф-4, кварц и боросиликатное стекло, обеспечивающие низкое содержание «фоновых» примесей.

В результате исследований разработана схема и создана установка получения ТЭОС высокой чистоты с показателями качества, представленными в таблице 2. Установка включает узлы подготовки сырья, водно-аммиачной очистки и ректификации. Для получения продукта более высокой чистоты предусмотрен узел «sub-boiling».

Проведено сравнение качества высокочистого ТЭОС, полученного из различных видов исходного сырья. Показано, что комплексное сочетание различных методов в определенной последовательности в зависимости от примесного состава, позволяет достигнуть требуемого уровня содержания примесей металлов независимо от их содержания в сырье.

Полученный продукт был испытан в «золь-гель»-технологии получения высокочистого диоксида кремния и сложных оксидных композиций на основе кремния, германия и алюминия.

Таблица 1. Коэффициенты разделения (распределения) для различных стадий очистки ТЭОС (по примесям металлов)

Элемент	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ti	Zn
Экстракция, K_p (без ЭДТА)	34	4,3	12	10	50	34	6	29,	> 100	6
Экстракция, K_p (с ЭДТА)	51	10	42	45	60	47	8	38	> 100	14
Ректификация, α	15	>20	>20	35	13	18	14	20	12	12
Sub-boiling, α	18	>20	>20	>40	>30	>20	>20	>20	15	>20

Таблица 2. Содержание примесей металлов в высокочистом ТЭОС, % масс

Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ti	Zn
$<10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$

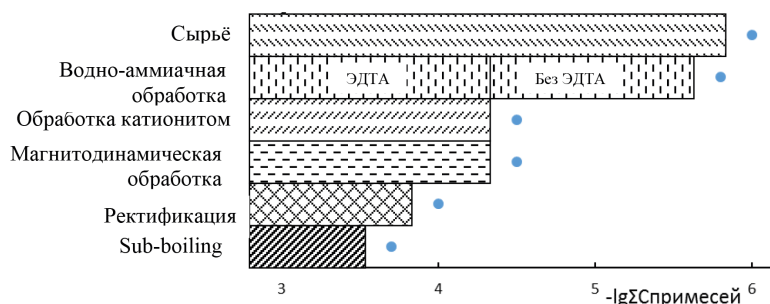


Рис. 1. Переход примесей металлов на различных стадиях очистки ТЭОС

Список литературы

1. Е.А. Беляев, Е.А. Рябенко, *Очистка тетраэтоксисилана водным раствором аммиака // Химическая промышленность сегодня*. – М., 2012. – №10. – С. 18–20.
2. Е.А. Беляев, М.Г. Беренгартен, *Ректификационная очистка тетраэтоксисилана // Химическая промышленность сегодня*. – М., 2016. – №12. – С. 39.
3. Патент РФ 2537302 от 29.08.2013, опубл. 27.12.2014 Бюл. №36.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН

Н.Х. Лин

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Яровая

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, ул. Миусская пл., д. 9, nyanhtetlinmuctr.1990@gmail.com

Смеси оксидов марганца и кобальта являются эффективными катализаторами каталитических реакций жидкофазного окисления [1–2]. Такие гибридные композиты проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с наночастицами одного оксида при реакции окисления фенола [1], а также используются при деградации некоторых органических красителей [2]. Данная работа посвящена получению каталитически активных мембран с нанесенными слоями смеси оксидов марганца и кобальта, полученных золь-гель методом.

Для получения максимально однородной водной дисперсии наночастиц была проведена реакция взаимодействия смеси растворов нитрата кобальта и перманганата калия с пероксидом водорода (2,8 мМ), взятых при мольном соотношении $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]:[\text{KMnO}_4]=5$ моль/моль. Полученные золи представляли собой темно-коричневые опалесцирующие жидкости с концентрацией не более 0,008 % масс. с величиной рН около 7,3. Наивероятнейший средний гидродинамический радиус частиц составил 68 нм. Было установлено, что частицы заряжены отрицательно, а ζ -потенциал, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, равен (–2) мВ. Измерения проводили на анализаторе «PhotocorCompact Z» (Россия).

Данная система сохраняет свою агрегативную устойчивость в течение несколько недель. Для получения функциональных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран из оксида алюминия был выбран аналог метода нафильтровывания, описанного подробно в предыдущей нашей работе [3].

Объем золя (200 мл), пропускаемого через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов. Мембраны с нанесенными слоями сушили при комнатной температуре. Морфологию подложек и нанесенных слоев оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Анализ микрофотографий показал, что частицы оксида алюминия, из которого сформирован носитель, покрыты равномерным слоем нанесенных компонентов толщиной около 1 мкм.

Полученные мембраны с массой нанесенного слоя 4, 6 и 7 мг были испытаны в реакции разложения органических красителей в реакторе периодического действия с рабочим объемом 250 мл. В качестве модельной системы был выбран раствор метиленового голубого с начальной концентрацией 1,2 мг/л. Реакцию проводили в присутствии H_2O_2 с концентрацией 0,4 М при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве контроля была выбрана оптическая плотность раствора. Результаты эксперимента показали, что полное обесцвечивание раствора происходит через 9, 7 и 6 часов, в зависимости от массы катализатора. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии «Квант Z.ЭТА» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева было показано, что содержание каждого из металлов в реакционной смеси после проведения реакции не превышает 1,3 мг/л. Полученные результаты показали, что данные мембраны могут быть использованы многократно.

Список литературы

1. Hanwen L., Hongqi S., Archana P., et al. // *Excellent performance of mesoporous Co₃O₄/MnO₂ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. Applied Catalysts B: Environmental*, 2012. – V. 127. – P. 330–335.
2. Alwin D.S., Vedhi C. // *Synthesis of nano Co₃O₄–MnO₂–ZrO₂ mixed oxides for visible-light photocatalytic activity. International journal of advance research in science and engineering*, 2017. – Vol. 06. – Issue 01. – P. 613–623.
3. Лин Н.Х., Доница М.В., Хейн М.Л., Яремчук М.С., Яровая О.В. // *Получение нанесенных слоев диоксида марганца на поверхности трубчатых керамических мембран. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Урал. федерал. ун-та, Изд-во Урал. ун-та. – Екатеринбург, 2020. – 492 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ЗОЛЕЙ MnO₂ И Co₃O₄

Н.Х. Лин

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Яровая

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, ул. Миусская пл., д. 9, nyanhtetlinmuctr.1990@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям по синтезу эффективных катализаторов на основе смеси оксидов марганца и кобальта для их дальнейшего использования во многих каталитических реакций, в частности реакций окисления органических соединений в разбавленных водных растворах [1–2]. Данная работа посвящена получению каталитически активных мембран с нанесенными слоями из наночастиц оксидов марганца и кобальта - пригодных для очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Золи оксида кобальта и диоксида марганца были синтезированы по методикам, описанным в работах [3–4]. Для получения нанесенных слоев использовали золь, полученный путем смешивания свежесинтезированных золь Co₃O₄ и MnO₂. Было подобрано объемное соотношение золь, при котором система сохраняет свою агрегативную устойчивость в течение несколько недель. Полученный золь представлял собой темно-коричневую опалесцирующую жидкость с величиной рН дисперсионной среды 9,14 и массовым соотношением [Co₃O₄]:[MnO₂]=[1]:[30]. Наиболее вероятный средний гидродинамический радиус частиц составил 80 нм. Было установлено, что частицы заряжены отрицательно, а ζ-потенциал, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, равен (–13) мВ. Измерения проводили на анализаторе «PhotocorCompact Z»

(Россия). Для получения функциональных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран из оксида алюминия был выбран аналог метода нафильтровывания, описанного подробно в предыдущей нашей работе [5]. Объем золя (100 мл), пропускаемого через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов. Мембраны с нанесенными слоями сушили при комнатной температуре. Морфологию подложек и нанесенных слоев оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Анализ микрофотографий показал, что частицы оксида алюминия, из которого сформирован носитель, покрыты равномерным слоем нанесенных компонентов толщиной около 2 мкм. Рентгено-флуоресцентный анализ поверхности мембраны подтвердил наличие в нанесенном слое как марганца (2,2 % мас.), так и кобальта (43 % мас.).

Полученные мембраны с массой нанесенного слоя 10 мг были испытаны в реакции разложения органических красителей в реакторе периодического действия с рабочим объемом 250 мл. В качестве модельной системы был выбран раствор метиленового голубого с начальной концентрацией 1,2 мг/л. Реакцию проводили в присутствии H₂O₂ с концентрацией 0,4 М при комнатной температуре и атмосферном давлении.

нии. В качестве контроля была выбрана оптическая плотность раствора. Результаты эксперимента показали, что полное обесцвечивание раствора происходит через 210 минут. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии «Квант Z.ЭТА» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева было

показано, что содержание каждого из металлов в реакционной смеси после проведения реакции не превышает 2,2 мг/л. Полученные результаты показали, что данные мембраны могут быть использованы многократно.

Список литературы

1. Hanwen L., Hongqi S. // Archana Patel., et al. *Excellent performance of mesoporous Co₃O₄/MnO₂ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. Applied Catalysts B: Environmental*, 2012. – V. 127. – P. 330–335.
2. Alwin D.S., Vedhi C. // *Synthesis of nano Co₃O₄–MnO₂–ZrO₂ mixed oxides for visible-light photocatalytic activity. International journal of advance research in science and engineering*, 2017. – Vol. 06. – Issue 01. – P. 613–623.
3. Афанасьев А.М., Яровая О.В. *Применение водных дисперсий наночастиц Co₃O₄ для получения каталитических активных мембран. Дипл. работа. – Москва: РХТУ имени Менделеева, 2020. – 98 с.*
4. Донина М.В., Яремчук М.С., Яровая О.В., Аунг К.З., Ньян Л.Н. // *Синтез агрегативно устойчивых водных дисперсий диоксида марганца и их основные коллоидно-химические свойства. Успехи в химии и химической технологии*, 2019. – Т. 33. – №3 (213). – С. 95–97.
5. Ньян Х.Л., Донина М.В., Хейн М.Л., Яремчук М.С., Яровая О.В. // *Получение нанесенных слоев диоксида марганца на поверхности трубчатых керамических мембран. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Урал. федерал. ун-та, Изд-во Урал. ун-та. – Екатеринбург, 2020. – 492 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ 2-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ- ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА

З.А. Матвеев, Б.Ч. Холхоев, В.Ф. Бурдуковский
Научный руководитель – д.х.н., доцент В.Ф. Бурдуковский

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Россия, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, улица Сахьяновой, 6, matveevzahar98@gmail.com

В последние годы суперконденсаторы (СК) все чаще используются для накопления и хранения электрической энергии поскольку обладают рядом очевидных конкурентных преимуществ, среди которых большой период эксплуатации, хорошая переносимость высоких напряжений, быстрая зарядка, а их работа практически не зависит от температуры. Однако для все большего распространения СК, особенно в устройствах, требующих большие энергозатраты необходимо увеличение емкостных характеристик.

Основным элементом СК является электрод, поэтому работы направленные на повышение его эффективности являются актуальной задачей. Для решения проблемы подходит графен, обладающий огромной удельной поверхностью и др., но все его выдающиеся характеристики нивелируются из-за его агломерации.

В докладе представлены результаты работ по получению ковалентно связанного 2-фенилбензиимидазола (2-ФБИ) с графеном. Прививка объемной молекулы к поверхности графена будет препятствовать его агломерации, а наличие собственной red/ox активности имидазольных циклов увеличит емкость СК в целом.

В ходе работы было установлено, что производные графена такие как мультислойный графен и восстановленный оксид графена не вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с 2-ФБИ. Целевой продукт – 2-ФБИ-ФГ удалось получить в растворе при использовании фторида графена (ФГ) обладающего, очевидно, необходимым количеством электроноакцепторных атомов фтора в своем составе, что позволило обеспечить снижение электронной плотности ароматической системы графена до достаточной для атаки нуклеофильного 2-ФБИ (рис. 1).

Также было установлено значительное влияние природы растворителя на степень прививки 2-ФБИ. Так по данным элементного анализа степень прививки 2-ФБИ в сульфолане практически в 2,6 раза больше чем, в толуоле (табл. 1).

Таблица 1. Данные элементного анализа

	C, %	H, %	N, %
C ₂ F	55,82	–	–
2-ФБИ-ФГ (толуол)	59,48	1,74	2,27
2-ФБИ-ФГ (сульфолан)	63,86	3,01	5,92

Образование целевого продукта 2-ФБИ-ФГ было также подтверждено с помощью ИК, КР-спектроскопии. В ИК-спектрах (рис. 2) продуктов реакции в отличие от исходного ФГ наблюдаются характеристические полосы по-

глощения бензимидазольных циклов в области 1631–1640 см⁻¹ (C=N) и 1402–1411 см⁻¹ (C–N), а также происходит существенное уменьшение полосы при 1200–1300 см⁻¹ (C–F). Как видно из представленных данных КР в спектре модифицированного материала наряду с пиками при ~1600 и 1340 см⁻¹, характерными для графена, присутствуют также полосы при ~1440–1450, 1620, 1270–1280 см⁻¹, приписываемым к бензимидазольным циклам. Из совокупности данных можно сделать об эмпирической формуле – (C₂₅H₉F₅N₂)_n.

По данным вольтамперометрии 2-ФБИ-ФГ демонстрирует высокие показатели удельной емкости: 242 и 316 Ф/г полученные в толуоле и сульфолане, соответственно. Таким образом, впервые была произведена ковалентная модификация ФГ 2-ФБИ, полученный материал является перспективным для электродов суперконденсаторов.

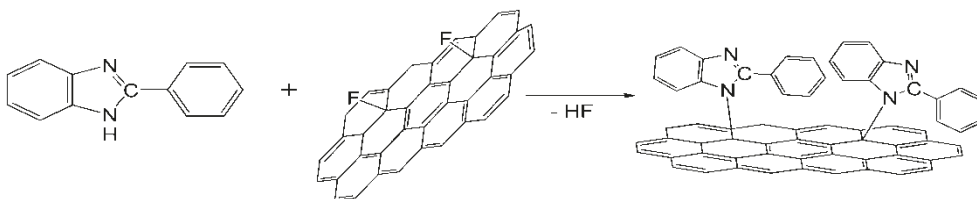


Рис. 1. Схема реакции

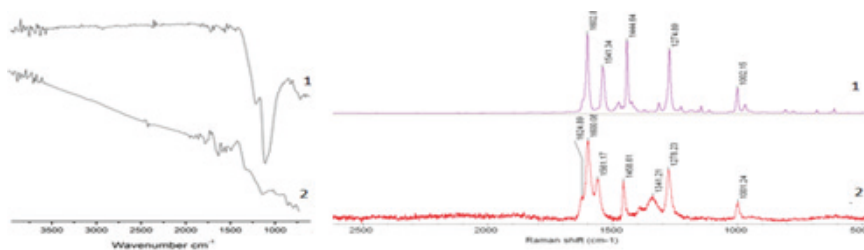


Рис. 2. слева ИК-спектры 1-ФГ, 2-ФБИ-ФГ, справа КР-спектры 1-ФБИ, 2-ФБИ-ФГ

ПОДБОР РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ ПРЕКУРСОРА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИА

Д.С. Меняйлов

Научный руководитель – к.т.н., инженер ООО «РЭНЕРА» С.А. Резвов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ГБПОУ НСО «Новосибирский химико-технологический колледж им. Д.И. Менделеева»

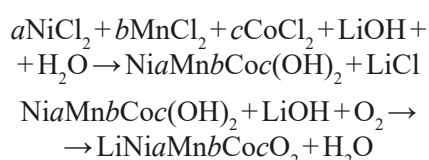
Характеристики литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) во многом зависят от используемого в них катодного материала. Одним из наиболее востребованным в мире катодным материалом является литированный оксид никеля, марганца и

кобальта, сокращенно – NMC (LiNi_aMn_bCo_cO₂. a+b+c=1). Важнейшим драйвером для роста потребления катодных материалов является бурное развитие электротранспорта. В РФ растет

использование ЛИА для задач ВПК, космоса и коммерческого применения.

В рамках исследования в специализированной лаборатории ГБПОУ НСО «Новосибирского химико-технологического колледжа им. Д.И. Менделеева» были синтезированы образцы катодного материала NMC обогащенного по марганцу (LMR-NMC) и NMC с соотношением переходных металлов 1:1:1 методом соосаждения. Ответственным этапом процесса является получение прекурсора – сложного гидроксида переходных металлов (никеля, кобальта, марганца) с заданным соотношением данных металлов, чистотой по основным примесям. Стехиометрия прекурсора определяет стехиометрию конечного продукта с точки зрения никеля, марганца и кобальта. Основным требованием к продукту является гомогенность состава по составу данных переходных металлов, что проблематично достичь при использовании альтернативного метода (твёрдофазного смешения).

В методе соосаждения для NMC обычно используются соли никеля, кобальта и марганца в виде сульфатов, и осаждение ведется гидроксидом натрия. В результате химической реакции выпадает осадок (гидроксид никеля, кобальта и марганца), при этом образуются значительные объемы маточных растворов сульфата натрия, которые подлежат утилизации. Особенность предложенного подхода в том, что для снижения капитальных и операционных затрат на утилизацию маточных растворов меняется состав исходных реагентов: соли переходных металлов – в виде хлоридов, осадитель – в виде гидроксида лития. Образуется маточный раствор хлорида лития, востребованный в действующем процессе производства лития металлического в ПАО «НЗХК» в качестве исходного сырья. Основные реакции процесса:



При получении прекурсора исследована зависимость результатов от следующих факторов: концентрации раствора солей и осадителя; температуры растворов; регулирования уровня pH; скорости приливания осадителя; времени созре-

вания осадка. Целью проведения экспериментов было изучение хода реакции осаждения по значению pH и определение оптимальных уровней избытка осадителя на малом объеме раствора. Проведено три эксперимента с избытком щелочи 5%, 20% и 50% при одинаковой массовой доли щелочи в растворе. В ходе эксперимента брали определенный избыток щелочи, постоянно контролировали pH на видео при интенсивном перемешивании, фиксировали на фото цвет раствора после смешивания. Значения pH через каждые 15 секунд отмечали на графике. После выпадения осадка добавляли еще щелочь, фиксировали изменение маточного раствора и цвета осадка.

Анализ данных показал, что полноты осаждения при 5% уровне избытка достичь не удалось и цвет осадка восприимчив к добавлению щелочи. Уровень избытка осадителя в 20% дает полное осаждение, но цвет осадка восприимчив к добавлению еще щелочи. При 50% избытке получен результат полного осаждения, который устойчив по цвету к добавлению щелочи.

Изменение цвета осадка вызвало гипотезу о неполноте перехода осадка в гидроксид. Она была отвергнута после проведения анализа химсостава осадка, он соответствует расчетному для гидроксида. Следовательно, изменение цвета осадка под воздействием щелочи не означает изменение химического состава прекурсора. Возможно, изменение цвета обусловлено структурой гидроксидов: комплексные соединения кобальта (II) лабильны, при изменении условий есть тенденция или образования тетраэдрических комплексов (дает синий цвет) или ортоэдрических комплексов (дает розовый цвет). Таким образом, автором предложено использовать 20% избыток щелочи для полноты осаждения прекурсора без принятия во внимание различий в цвете осадка.

В итоге проведенного исследования подготовлены рекомендации при выборе режимов синтеза прекурсора катодного материала NMC по концентрации и температуре растворов, уровню pH, скорости приливания осадителя, времени созревания осадка, величине необходимого избытка осадителя и составу исходных компонентов.

СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

Т.А. Молодцова

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры «Химические технологии» Н.В.Смирнова
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Россия, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, kanc@npi-tu.runnet.ru

Фотоэлектрохимическое разложение (фотоэлектролиз) воды – это прямое преобразование энергии солнца в химическую энергию самого энергонасыщенного и экологически чистого топлива (водорода) [1]. Со времен работ по изучению TiO_2 и его возможностей в УФ-излучении [2], поиск полупроводникового материала для создания фотоэлектрода, который может как развивать фотоЭДС, достаточное для полного фотоэлектролиза воды (1,5–1,8 В), так и поглощать значительную часть солнечного спектра, остается сложной задачей.

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является полупроводниковым материалом n-типа и одним из самых многообещающих фотоанодов. Данный оксид железа(III) чрезвычайно стабилен в фотоэлектрохимических условиях в широком диапазоне pH, поглощает изрядное количество солнечного излучения, а также недорог и нетоксичен [3].

В данной работе гематит был синтезирован электрохимическим методом с применением переменного импульсного тока, а также разработан фотоэлектрод на основе частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и исследованы его фотоэлектрохимические характеристики.

Синтез частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проводился в условиях нестационарного электролиза под действием переменного импульсного тока с последующим отжигом. Для этого 2 железных электрода площадью 1 см^2 предварительно полировали наждачной бумагой и промывали бидистилли-

рованной водой, после чего погружали в электролит (2 М NaOH) и подавали переменный импульсный ток ($j_a:j_k=1,2:2,4 \text{ А/см}^2$). Синтез проводился при постоянном перемешивании (200 об/мин) и охлаждении. Полученную суспензию фильтровали, промывали бидистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили при комнатной температуре.

Разработанный фотоэлектрод представляет собой полученные частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нанесенные на поверхность ФТО-стекла. Для создания фотоэлектрода, полученный порошок смешивали с этиленгликолем до образования пасты и наносили на предварительно очищенную поверхность ФТО-стекла, затем отжигали при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Исследование изготовленного гематитового фотоэлектрода проводилось с использованием Хе источника света мощностью 500 Вт в трехэлектродной ячейке, где были использованы вспомогательный Pt-электрод, электрод сравнения Ag/AgCl (3 М KCl) и 1 М KOH электролит с добавлением H_2O_2 .

Фотоэлектрохимические свойства исследовались методами вольтамперометрии с линейной разверткой (а) и хроноамперометрии (б) и представлены на Рисунке. Видно, что при излучении светом фотоэлектрод на основе частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ генерирует электро-дырочные пары в видимом свете, а транзист фототока при при-

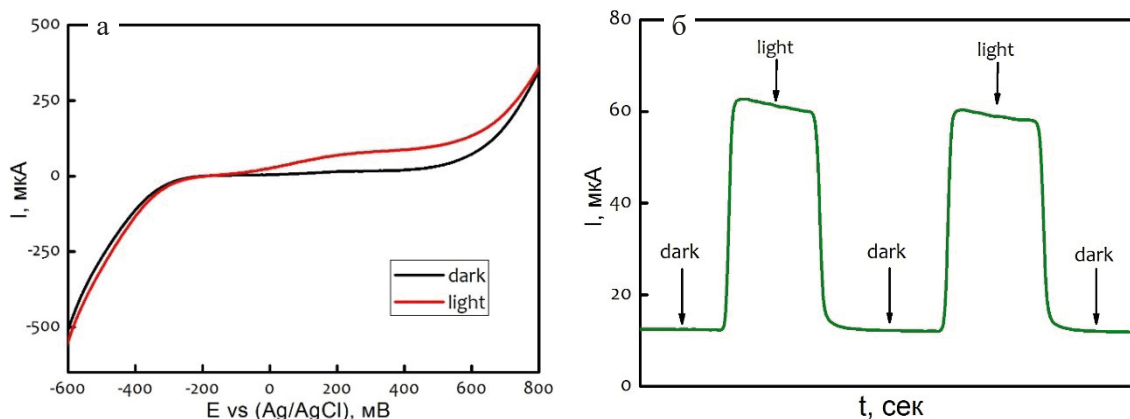


Рис. 1. а) Зависимость фототока от потенциала при излучении светом и без него; б) Транзист фототока при приложенном потенциале 400 мВ

ложенном потенциале 400 мВ составляет около 50 мкА.

Таким образом, был разработан фотоэлектрод на основе частиц гематита, полученных электрохимическим методом с последующим отжигом, и исследованы его фотоэлектрохимические свойства. Данный материал может быть

использован для создания новых улучшенных структур фотоэлектродов для фотоэлектрохимического разложения воды.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-79-10063).

Список литературы

1. Landman A., Halabi R., Dias P., Dotan H., Mehlmann A., Shter G. E., Rothschild A. // *Joule*, 2020. – Vol. 4. – В. 1. – P. 448p471.
2. Fujishima A., Honda K. // *Nature*, 1972. – В. 238. – P. 37–38.
3. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Nguyen C.-C., Do T.-O. // *Applied Surface Science*, 2019. – В. 489. – P.741–754.

МЕЗОПОРИСТЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ АРХИТЕКТУРОЙ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А.И. Неумоин, А.А. Соколов

Научный руководитель – к.х.н., зав. лаб. Д.П. Опра

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, anton_neumoin@ich.dvo.ru

Материалы на основе оксидных соединений титана нашли широкое применение в таких областях как солнечная энергетика, фотокатализ, пищевая отрасль и продукты гигиены, биомедицинские технологии и др. Спрос на них сформировался и в аккумуляторной промышленности (пример тому коммерциализация $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), где в последнее время значительное внимание уделяется разработке систем и технологий следующего поколения, как например натрий-ионные аккумуляторы. Это диктует необходимость поиска новых материалов с улучшенными характеристиками, а также способов их получения, отвечающих требованиям масштабируемости. Одним из путей решения этих задач может стать создание наноматериалов, обладающих, зачастую, комплексом физико-химических свойств, радикально отличающихся от характеристик их аналогов в микро- или макроскопическом состоянии. При этом, важным является контроль текстуры (удельной площади поверхности, пористости) таких материалов. С учетом сказанного, среди прочих методов, как представляется, подходящим является гидротермальный способ, позволяющий в широких пределах управлять условиями синтеза.

В настоящем исследовании разработан метод получения мезопористого наноструктуриро-

ванного трититаната натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) с иерархической архитектурой. Материал синтезирован путем гидротермальной обработки коммерческого нанопорошка диоксида титана марки P25 в сильнощелочной среде (10 М раствор NaOH) в автоклаве при температуре 130 °С на протяжении 36 ч. Для определения физико-химических свойств продукта задействован набор научных методов, а именно сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбции–десорбции азота, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионный анализ, спектроскопия диффузного отражения (УФ-Вид).

Результаты показали, что материал демонстрирует сложную иерархически организованную двухуровневую архитектуру. На первом уровне иерархии материал представлен имеющими развитую поверхность частицами диаметром от одного до десяти микрон. Углубленный анализ показывает, что эти микрообъекты состоят из элементов меньшего масштаба (организованы) – ультратонких одномерных нановолокн диаметром 6–9 нм.

Согласно данным адсорбционных измерений, величина удельной площади поверхности (по методу БЭТ) образца составляет 180,6 м²/г, а объём пор (по БДХ) – 0,36 см³/г. Анализ пор

по размерам демонстрирует формирование мезопористой структуры с узким распределением вблизи 4 нм. Удельная поверхность и пористость являются важными характеристиками функциональных материалов, во многом определяющими возможности и направления их практического применения.

Фазовый состав синтезированного продукта представлен $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/m$) с примесью диоксида титана в фазе анатаза. Полученные данные коррелируют с результатами рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Согласно методу УФ-Вид спектроскопии, материал поглощает УФ-лучи и обладает высоким коэффициентом отражения в области $\lambda > 400$ нм, что характерно для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ширина запрещенной зоны образца, рассчитанная по методу Тауца для непрямых разрешенных переходов (с учетом преобразования Кубелки-Мунка) равна 3,43 эВ, что согласуется с результатами теоретических расчетов (3,28 эВ) и экспериментальных измерений (3,4–3,85 эВ) других авторов.

Таким образом, в настоящей работе гидротермальным способом получены микрочастицы

на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с иерархической наноразмерной структурой, представленной нановолокнами. Для материала обнаружены высокие значения удельной площади поверхности (~ 180 м²/г) и пористости (0,36 см³/г) с узким распределением пор по размерам (около 4 нм). Как ожидается, синтезированная сложноорганизованная nanoархитектура на основе трититаната натрия с пористой структурой может быть практически востребована, например, в области электрохимических устройств хранения и преобразования энергии нового поколения.

За участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН: чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, д.ф.-м.н., профессору А.Ю. Устинову, к.х.н. В.Г. Курявому, к.х.н. В.Ю. Майорову.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017). СЭМ и ЭДС-исследования выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования «Биотехнология и генетическая инженерия» ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ Ce:YAG МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ

В.Д. Пайгин, А.Э. Илела, Д.Т. Валиев, С.А. Степанов
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОМ ИШНПТ О.Л. Хасанов

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

Иттрий алюминиевый гранат – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) активированный ионами редкоземельных элементов или переходных металлов является перспективным материалом, обладающим высокой температурой плавления и термостойкостью, отсутствием полиморфных превращений, хорошими электрофизическими показателями. Он используется в качестве активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, сцинтилляторов и белых светозлучающих диодов [1].

Технологическая схема изготовления оптической керамики состоит из нескольких стадий: синтез порошка, формование и спекание. Важным аспектом процесса изготовления является синтез порошков с характеристиками, удовлетворяющими ряду требований: ограничение по

размеру, сферическая форма частиц, монодисперсность, отсутствие жестких агломератов, однородность химического состава и чистота [2].

Распылительная сушка – один из перспективных методов синтеза порошков, позволяющий удовлетворить перечисленные выше требования.

Целью настоящей работы было получение порошков иттрий-алюминиевого граната легированного церием из растворов их солей методом распылительной сушки и оценка влияние температуры отжига на их морфологию и фазовый состав.

Водная суспензия иттрий-алюминиевого граната, легированного церием была получена методом обратного осаждения из растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,5 моль/л. В качестве осадителя был использован аммиак.

Нанораспылительную сушку суспензий проводили на установке Nano Spray Dryer B-90 (Vuchi, Швейцария). Полученные порошки прокаливали на воздухе при температурах 700 °С, 1100 °С и 1600 °С в течение 2 часов.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония).

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) выполняли на установке EVO MA15 VP (Carl Zeiss, Германия).

Порошки, полученные при 700 °С и 1100 °С состоят из гранул сферической формы (рисунок 1) со средним диаметром около 1 мкм. Поверхность гранул гладкая, практически не отличается друг от друга. Морфология структурных элементов порошка, синтезированного при температуре 1600 °С отличается от предыдущих двух. Форма гранул отклоняется от сферической.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при температуре прокаливания 700 °С процесс синтеза кристаллической фазы не завершается. Структурные элементы порошка

остаются в рентгеноаморфном состоянии. При температуре прокаливания 1100 °С степень кристалличности порошка существенно возрастает, а чем свидетельствует относительно высокая интенсивность рефлексов. Анализ дифрактограммы показал, что порошок состоит преимущественно из $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (99,5%) и следовых количеств $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (0,5%). Размер кристаллитов основной фазы порошка составил 48 нм. Повышение температуры прокаливания до 1600 °С приводит к увеличению содержания фазы $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (99,5%) и уменьшению $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0,5%).

Таким образом, в результате выполнения исследовательской работы были синтезированы порошки алюминатов граната с различным содержанием $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$.

Установлено, что поиск оптимальных температур прокаливания исследуемых порошков, с целью получения порошков состоящих полностью из $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ целесообразно проводить при температурах в районе 1100 °С.

Работа выполнена на оборудовании НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета, при поддержке стипендии президента РФ.

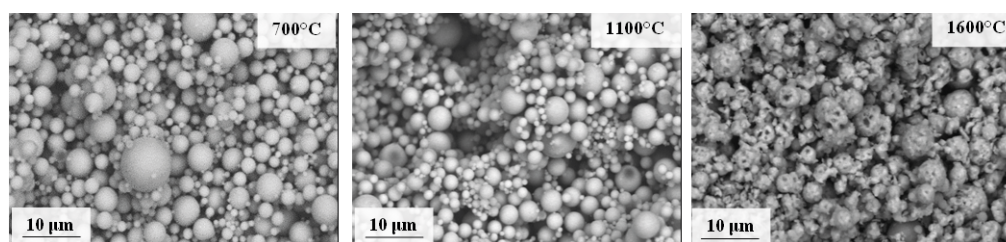


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков на основе YAG

Список литературы

1. Пайгин В.Д. и др. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере // *Российские нанотехнологии*, 2019. – Т. 14. – №3–4. – С. 26–31.
2. Федоров П.П. и др. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение»*, 2012. – С. 28–44.

СКРИНИНГ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ С ПРОГРАММИРУЕМЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ

М.Ю. Петрушина

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.И. Губанов

Новосибирский государственный университет

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, mapet1003@mail.ru

Человечеству нужны новые материалы. На сегодняшний день одними из основных перспективных материалов являются композиты. В тоже время, важной проблемой при эксплуатации устройств, полученных из композиционных материалов, является несоответствие значений коэффициентов термического расширения исходных материалов. Точность позиционирования имеет решающее значение во многих областях, начиная от дорожного покрытия и заканчивая тонкими пленками. Для решения проблемы можно использовать композиты, содержащие $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), вещества сжимающегося при нагревании. Основное применение $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) находит в технологии производства композиционных материалов в качестве компенсатора теплового расширения для создания прецизионных изделий с заданным коэффициентом термического расширения, характеризующее расширение материала под действием температурных воздействий. В качестве матрицы могут выступать ряд материалов, среди которых полимер, металл или керамика.

На сегодняшний день исследователями успешно изучены методика гидротермального синтеза непрерывного ряда твердых растворов, а также поведение данной системы под воздействием температуры $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Поскольку композиты на основе данной системы планируется использовать в экстремальных условиях: под воздействием не только высокой температуры, но и давления, необходимы детальные исследования поведения системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием давления. Эти исследования являются критически важными, например, при строительстве нефтяных магистральных трубопроводов высокого давления, где четко обозначена проблема увеличения в размере деталей арматуры в результате термоциклов, что зачастую приводит к преждевременному износу изделий и снижению энергоэффективности. Таким образом целью данной работы является выявление фазовых переходов, происходящих в системе непрерывного ряда

твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при воздействии давления.

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей под высоким давлением для образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с $x=0,4, 1, 1,6$ проводились на линии луча ID15B Европейского центра синхротронного излучения (ESRF), которая обеспечивала давление до 10 ГПа при сжатии с последующей декомпрессией до 0,2 ГПа с использованием монохроматического рентгеновского излучения ($\lambda=0,411189 \text{ \AA}$). Артефакты из первичных данных были удалены с использованием программного обеспечения Diortas, а полученные интегрированием рентгенограммы были проанализированы с использованием программного обеспечения Topas Academic V.6.

Исследование структурных свойств твердого раствора $ZrWMoO_8$ в зависимости от прикладываемого давления показывает, что упорядоченная кубическая фаза $ZrWMoO_8$ (пространственная группа $Pa\bar{3}$) превращается в упорядоченную кубическую фазу $ZrWMoO_8$ (пространственная группа $P2_13$) при повышении давления в диапазоне 0,2–0,4 ГПа. Аморфизация образца начинается при давлении 2,2 ГПа. Структура образца становится рентгеноаморфной. Начало аморфизации было определено по уширению пиков и исчезновению пиков, принадлежащих кубической фазе на рентгенограммах. Все переходы полностью необратимы, поскольку пиков кристаллических фаз на рентгенограммах во время декомпрессии обнаружено не было. Интересно отметить, что фазового перехода из кубической в орторомбическую фазу не произошло. Было обнаружено, что при приложенном давлении 5,04 ГПа кубический $ZrW_{1,6}Mo_{0,4}O_8$ претерпевает фазовый переход в орторомбическую фазу. Постепенное повышение давления для образца $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=1,6$) инициировало фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу при давлении 1,38 ГПа.

Таким образом, на примере W-обогащенного, Mo-обогащенного и среднего состава $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) описаны фазовые пре-

вращения, происходящие при воздействии давления. Установлено, что образец с отношением W:Mo как 1:1 не претерпевает фазового перехода из кубической фазы в орторомбическую даже при высоких давлениях (10 ГПа), что делает об-

разец такого состава наиболее привлекательным для создания композитов, которые будут работать в экстремальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90041).

НАНОЧАСТИЦЫ Ni-SnO₂ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД: ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.А. Подурец, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, М.Г. Осмоловский
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.П. Бобрышева

*Институт химии
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург*

Проблемы загрязнения водных ресурсов отходами промышленного производства постоянно создают угрозу здоровью человечества. Использование наночастиц с целью химической и антибактериальной очистки сточных вод с помощью энергии солнечного света, позволяет перейти к новым энергоэффективным системам для решения современных задач по устранению вредных токсикантов. Наночастицы диоксида олова SnO₂ (широкозонного полупроводника n-типа, ширина запрещенной зоны 3,6 эВ) активно исследуется в области фотокатализа, а также перспективны в качестве материала с антибактериальным действием.

Настоящая работа посвящена созданию наночастиц SnO₂ с фотокаталитической и антимикробной активностью в видимой области излучения для эффективной очистки сточных вод. Для регулирования фотокаталитической активности наночастиц широко используют допирование SnO₂ с толерантной к замещениям структурой типа рутила ионами 3d-элементов. Проверка эффективности катализатора проводится путем изучения деградации модельного загрязнителя, раствора красителя метиленового голубого (МВ), концентрация которого может быть легко определена по окраске исследуемого раствора.

Основными вопросами при разработке энергоэффективного катализатора на основе допированных наночастиц диоксида олова, остаются исследование влияния (1) природы допанта, радиус которого совпадает с радиусом основного иона кристаллической решетки Sn⁴⁺ (такого как Ni²⁺), (2) условий синтеза наночастиц на морфо-

логию и, следовательно, фотокаталитические свойства материала.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств наночастиц Ni-SnO₂ для химической и антибактериальной очистки сточных вод.

Синтез наночастиц SnO₂ осуществлялся с применением метода осаждения в кислой и нейтральной средах; содержание Ni²⁺ составляло 11 и 33 мол. %.

По данным РФА все полученные образцы представляют собой SnO₂ (ICDD 01-072-1147) без посторонних примесей. Исходя из данных ПЭМ и значений удельной поверхности, допированные наночастицы являются поликристаллическими сферами с диаметром менее 4 нм.

Исследование структурных дефектов и определение концентрации кислородных вакансий проводилось с использованием КР и РФЭС спектроскопии, соответственно. Изменение ширины запрещенной зоны оценивалось методом оптической спектроскопии (в диапазонах 3,81–3,98 эВ для 11 мол. % и 3,85–3,87 эВ для 33 мол. %, синтезированных в кислой и нейтральной среде, соответственно). Для определения положения допантов в структуре диоксида олова использован оригинальный расчетный подход [1] с использованием квантово-химических расчетов методом DFT.

Проведенное тестирование фотокаталитической активности образцов на примере разложения МВ и бактерий E-coli с использованием источника излучения с предварительно определенным спектром испускания позволило устано-

вить, что фотокаталитические свойства зависят от природы и структуры наночастиц; при этом для оптимального образца Ni-SnO₂ 73% деградация красителя достигается через 60 минут при использовании видимого излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00762 А).

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии

композитных материалов», «Культивирование микроорганизмов», «Методы анализа состава и вещества», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderant, O.M. Osmolovskaya // *Journal of Alloys and Compounds, Volume 822, 2020, 153640.*

КОНСТРУИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ

В.К. Попова

Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. Е.В. Дмитриенко

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины
Сибирского отделения Российской академии наук*

630090, Россия, Новосибирская обл., Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8

niboch@niboch.nsc.ru

Один из возможных способов усовершенствования методов терапии заболеваний с использованием лекарственных препаратов, обладающих выраженной токсичностью - создание адресных систем доставки лекарственных средств в области мишени [1]. Благодаря преимущественному высвобождению препарата в запрограммированный ареал, происходит концентрирование лекарства, и, как следствие, избирательное воздействие исключительно на пораженную область организма. Подобные конструкции необходимы для разработки новых тераностиков, в том числе для онкологических заболеваний [2]. Перспективными кандидатами при создании новых наноконструкций направленного действия являются многопараметрические системы на основе композитных наночастиц, способных связывать, переносить и высвобождать лекарственные препараты [2]. Однако несмотря на кажущуюся простоту идеи создания «умных» доставщиков и обширные усилия ученых, занимающихся этой проблемой, существует ряд фундаментальных проблем, связанных с применимостью и эффективностью конструкций *in vivo* [3]. В первую очередь, система доставки, включая все ее компонен-

ты, должна быть нетоксична, биоразлагаема и стабильна при физиологических условиях. Нанотранспортер должен быть оптимального размера (20–200 нм) для преимущественного проникновения в трансформированные области, а также исключения поглощения макрофагами и выведения выделительными системами организма. Эффективность системы также зависит от количественного связывания лекарственного агента наноносителем и дальнейшего его высвобождения из матрицы транспортера.

Таким образом, в данной работе представлен ряд воспроизводимых масштабируемых подходов получения стабильных при физиологических условиях наносистем на основе композитных наночастиц карбоната кальция (CaHЧ) и диоксида кремния (SiHЧ) для избирательной эффективной доставки противоопухолевых средств.

На первом этапе исследования разработаны методики синтеза наноразмерных материалов CaHЧ и SiHЧ, удовлетворяющих критериям применимости *in vivo*. Характеристики образцов контролировали методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Предложены подходы к поверхност-

ной модификации наночастиц, в том числе с формированием оболочки на основе нейлона-6. Исследована возможность ковалентного присоединения адресующих олигонуклеотидных векторов.

Для полученных наноконструкций на основе CaНЧ и SiНЧ исследовали взаимодействие с противоопухолевым препаратом – доксорубицином (DOX). Показана высокая эффективность связывания лекарственного средства с наночастицами. Также в работе показана pH-зависимая десорбция DOX из матрицы наночастиц: при pH ниже 5 достигнуто 100% высвобождение лекарства, в то время, как при pH 7 этот показатель ниже 5%. Проведен ряд клеточных работ, результаты которых демонстрируют отсутствие токсичности у CaНЧ и SiНЧ. Показано, что наноконструкции, несущие DOX, сопоставимы и выше по эффективности подавления активности

роста онкотрансформированных клеточных линий в сравнении со свободным лекарственным средством.

В результате исследования получены два типа различных наноразмерных транспортеров (CaНЧ и SiНЧ) способных с высокой эффективностью связывать и избирательно высвобождать лекарственный агент в области с pH ниже 5, например, в опухолевые ткани. Доказано, что в процессе связывания-высвобождения терапевтического средства (DOX) не теряются фармакологические свойства, а, за счет пролонгированного высвобождения, наблюдается повышение эффективности действия лекарства. Данные дают оптимистичный прогноз для продолжения разработки адресных систем доставки противоопухолевых средств на основе CaНЧ и SiНЧ и исследований *in vivo*.

Список литературы

1. Singh R., Lillard Jr J.W. Nanoparticle-based targeted drug delivery // *Experimental and molecular pathology*, 2009. – Vol. 86. – №3. – P. 215–223.
2. Ahmed N., Fessi H., Elaissari A. Theranostic applications of nanoparticles in cancer // *Drug discovery today*, 2012. – Vol. 17. – №17–18. – P. 928–934.
3. Cheng H.B. Turn-on supramolecular host-guest nanosystems as theranostics for cancer // *Chem.*, 2019. – Vol. 5. – №3. – P. 553–574.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА ПЬЕ-ЗОКЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ

А.А. Прач, В.В. Заречнев, И.О. Парий
Научный руководитель – д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nas-tya.prach@mail.ru

Классический сегнетоэлектрик титанат бария (BaTiO_3) получил широкое распространение еще с начала 1940-х годов. И в настоящее время он является одним из наиболее широко используемых составов, применяемых в области электронной промышленности (датчики, конденсаторы, ультразвуковые преобразователи). При высоких температурах титанат бария находится в кубической параэлектрической фазе, при снижении температуры до 120°C он переходит в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу. Далее при снижении температуры происходят последовательные фазовые переходы: при 5°C в орторомбическую фазу, при -90°C – из орторомбической в ромбоэдрическую [1].

Несмотря на то, что по электрическим свойствам титанат бария по-прежнему уступает другим составам для пьезокерамических элементов (PbZrO_3 , PbTiO_3), наблюдается существенный интерес в исследовании материалов, не содержащих свинец из-за его токсичности и трудностях в переработке.

На физико-механические и электрофизические свойства керамики из титаната бария оказывает большое влияние метод и режим их синтеза. Увеличение температуры спекания уменьшает пористость керамики, позволяя получить более высокие значения пьезоотклика, однако при этом увеличивается размер кристаллитов, существенно уменьшая диэлектрическую

проницаемость и увеличивая тангенс угла диэлектрических потерь [2].

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на структуру и пьезоэлектрические свойства керамики из титаната бария.

В данной работе для синтеза керамики использовался коммерческий нанопорошок титаната бария со стабильной при комнатной температуре кубической фазой. Порошок смешивали со связующим поливиниловым спиртом (ПВС) и формовали в таблетки диаметром 10 мм.

Образцы спекали на воздухе при 950 °С и 1350 °С в течение 5 ч. Для обжига при 1350 °С использовался предварительно обожженный при 1000 °С порошок [3].

По данным рентгенофазового анализа обожженных образцов установлено, что предварительно отожженный порошок титаната бария,

находится при комнатной температуре в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе (рис. 1).

Известно [4], что стабильная при комнатной температуре кубическая фаза BaTiO_3 возможна при размере частиц менее 90 нм. Предварительный отжиг вызвал агломерирование наночастиц порошка титаната бария и при охлаждении после отжига до комнатной температуры произошло фазовое превращение из кубической формы в тетрагональную.

Так как пьезоэлектрические свойства для ориентированной керамики существенно выше, чем для произвольно ориентированной керамики, для изменения ориентации кристаллитов в керамики была проведена поляризация. Значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} были измерены спустя сутки после поляризации при комнатной температуре.

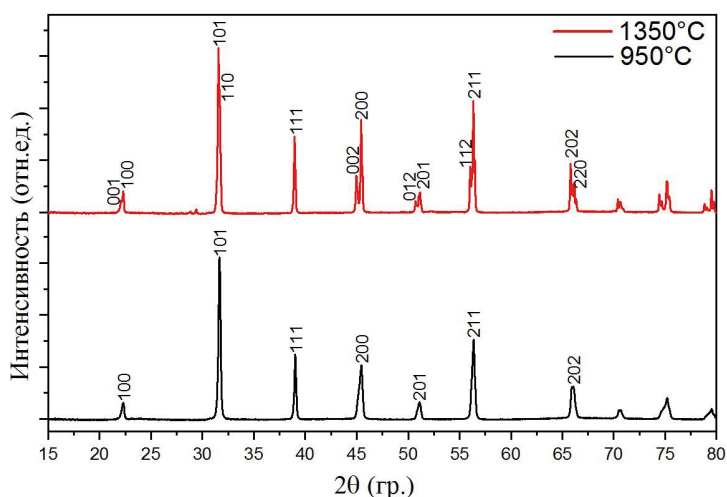


Рис. 1. Рентгенограмма образца после прокаливания при 950 °С и 1350 °С

Список литературы

1. Kalyani A.K. et al. // *Phys. Rev.*, 2015. – V. 91. – №10. – P. 104104.
2. Окадзаки К. *Технология керамических диэлектриков*. Перевод с японского М.М. Богачихина и Л.Р. Зайонца. – М: Энергия, 1976. – 327 с.
3. Harada T. et al. *Spherical tetragonal barium titanate particles and process for producing the same: nat. 6808697 США*, 2004.
4. Yen F.S., Hsiang H.I., Chang Y.H. *Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO_3 crystallites at room temperature // Japanese journal of applied physics*, 1995. – Vol. 34. – №11R. – P. 6149.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕРЫ АЗОТА НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

А. Прядко, С.В. Синявский

Научный руководитель – д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

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

Частицы оксида железа Fe_3O_4 различного размера обладают уникальными магнитными и физико-механическими свойствами, являются биосовместимым материалом с низкой цитотоксичностью и высоким соотношением поверхности к объему, что делает их привлекательными для использования в различных областях медицины и техники [1]. Метод соосаждения является простым, удобным и экологически безвредным способом синтеза, который не требует использования прекурсоров. Наибольшей намагниченностью обладают чистые по составу магнитные частицы без примесей. Среди прочих, наличие бескислородной среды в реакционной смеси при проведении синтеза, является одним из наиболее влияющих на фазовый состав факторов. Поэтому, целью данной работы является синтез наночастиц магнетита методом соосаждения и исследование влияния атмосферы азота на их магнитные свойства.

Наночастицы магнетита были синтезированы методом соосаждения по методике, описанной в работе [2]. Синтез был проведен в двух атмосферах: на воздухе и в инертной атмосфере азота.

Для оценки влияния атмосферы на состав полученного магнетита была использована Рамановская спектроскопия (рис. 1, а). Магнитные свойства полученных наночастиц были исследованы с помощью вибрационного магнитометра (рис. 1, б). Раман-спектр наночастиц, полу-

ченных на воздухе (М), имеет характерные для оксидов железа сдвиги: пик при 300 см^{-1} соответствует симметричным деформационным колебаниям Fe–ОН групп, при 388 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям Fe–O–Fe/–ОН групп, пик при 670 см^{-1} – симметричным колебаниям Fe–O групп. Наличие пиков при 300 см^{-1} и 388 см^{-1} свидетельствует о наличии в образце немагнитной фазы оксида железа – гётита [3]. Раман-спектр наночастиц магнетита, полученных в атмосфере азота (MN) содержит только пик при 670 см^{-1} , соответствующий симметричным колебаниям Fe–O групп, что свидетельствует о получении чистого по фазовому составу магнетита. Образцы, полученные на воздухе, имеют более низкие значения намагниченности насыщения ($40,92\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), чем образцы, полученные в инертной атмосфере азота ($64,18\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), что обусловлено наличием немагнитных частиц гётита в образце М.

Таким образом, синтез наночастиц магнетита методом соосаждения инертной атмосфере азота приводит к получению более чистого по фазовому составу магнетита с более высокой намагниченностью насыщения, чем у частиц, полученных на воздухе.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект №20-63-47096).

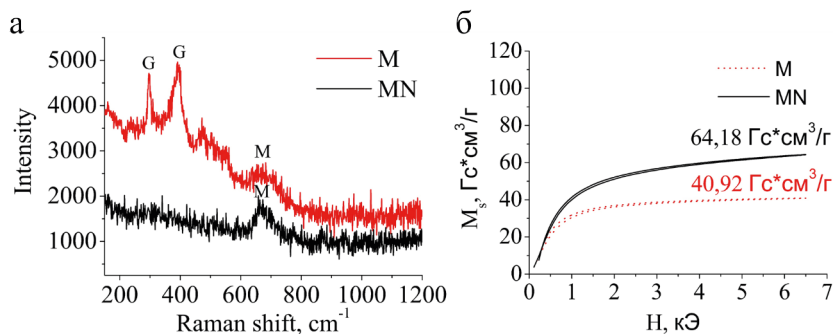


Рис. 1. Раман-спектры (а) и кривые намагниченности насыщения (б) частиц магнетита, синтезированных в атмосфере воздуха (М) и в атмосфере азота (MN)

Список литературы

1. Ito A. et al. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles // *Journal of bio-science and bioengineering*, 2005. – Vol. 100. – №1. – P. 1–11.
2. Sajjad, S., et al., Fe_3O_4 nanorods r-GO sheets nanocomposite visible photo catalyst, 2019. – 6(6): P. 065013.
3. Legodi M.A., de Waal D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste // *Dyes and Pigments*, 2007. – Vol. 74. – №1. – P. 161–168.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НЕВОДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ДЛЯ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Л.А. Пунтусова

Научный руководитель – к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева С.В. Стаханова

ООО «Научно-Производственное Объединение Графеника»
Россия, г. Москва, ул. Веерная, д. 32, к. 3, кв. 27, lyusya0912@gmail.com

Суперконденсаторы (СК) являются современными высокомоощными устройствами накопления энергии, способными заряжаться и разряжаться высокими токами до 1000000 циклов [1]. Накопление электрической энергии в СК происходит в двойном электрическом слое за счет электростатического взаимодействия ионов электролита с поверхностью электрода [2]. Залогом успешного функционирования СК является правильно подобранная электрохимическая пара электрод–электролит. В качестве электродных материалов используют активированный уголь с высокой площадью поверхности, а в роли электролита чаще всего выступает раствор солей четвертичных аммониевых оснований в органическом растворителе, таком как ацетонитрил (AN) или пропиленкарбонат (PC).

Электролиты на основе AN обладают высокой электропроводностью, и СК с такими электролитами демонстрируют более высокие значения мощности по сравнению с электролитами на основе PC. Однако AN токсичен и пожароопасен, поэтому в качестве альтернативы AN перспективно использование PC. Он, в отличие от AN, не токсичен, имеет низкое давление паров, что очень важно для ряда применений (медтехника, бытовые приборы), обладает широким электрохимическим окном и широким температурным диапазоном существования жидкой фазы, имеет высокую диэлектрическую проницаемость – 64,9 [3]. Так как электролиты на основе PC

уступают по ряду характеристик, прежде всего, по электропроводности, электролитам на основе AN, стоит задача разработки электролитов на основе карбонатов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Отсюда вытекают задачи настоящей работы: разработка многокомпонентных неводных электролитов на основе PC и других циклических карбонатов с повышенной электропроводностью. В данной работе были исследованы физические свойства электролитов, такие как электропроводность и вязкость. Характеристики СК с разработанными электролитами были исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда (ГЗР) при различных температурах.

В качестве ионогена была выбрана наиболее коммерчески доступная соль TEA TFB. Методом ЦВА была определена минимальная концентрация соли TEA TFB в PC равная 0,75 моль/л, необходимая для стабильного функционирования СК. Максимальная возможная концентрация соли в электролите ограничена растворимостью этой соли в PC (1,3 моль/л при $T=25^\circ\text{C}$). Получена зависимость электропроводности от концентрации соли при комнатной температуре.

Основная стратегия оптимизации характеристик электролитов – это введение соразтворителей в раствор электролита с целью повышения электропроводности. Можно вводить два типа соразтворителей: 1 тип-соразтворители с высо-

кой диэлектрической проницаемостью (использовали этиленкарбонат, ЕС, с $\epsilon=89,78$) и соразтворители с низкой вязкостью (использовали сложный эфир – бутилацетат, ВА).

Введение в электролит 1 М ТЕА ТFB/PC 20% соразтворителя ЕС приводит к увеличению электропроводности на 25%, при этом ёмкость и энергетические характеристики СК практически не меняются. Однако вязкость такого электролита на основе смеси (PC+ЕС) остается высокой. Для снижения вязкости в эту смесь был введен третий компонент, обладающий более низкой вязкостью – бутилацетат, $\eta=0,68$ мПа·с. Так как ВА имеет низкую диэлектрическую проницаемость $\epsilon=5,1$, электропроводность электролита понижается, однако ёмкостные и энергетические характеристики повышаются (ёмкость с 90 до 120 Ф/г, а удельная энергия с 21 до 29 Вт·ч/кг).

Далее было проведено длительное циклирование СК с разработанным электролитом при комнатной и повышенной температуре. При комнатной температуре СК сохраняет стабильные характеристики в течение более чем 10000 циклов заряда-разряда. При повышенной до 85 °С температуре и было показано, что работа электролита на основе смеси PC с соразтворителями демонстрирует наименьшее падение ёмкости. Однако наблюдаются скачкообразные изменения ёмкостных характеристик и сопротивления, которые свидетельствуют о недостаточной термической стабильности компонентов электролита. Таким образом, хотя введение соразтворителей приводит к повышению электрохимических параметров при комнатной и повышенной температуре, состав электролитов требует дальнейшей оптимизации.

Список литературы

1. *Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M. // Science, 2011. – V. 334. – №6058. – P. 928–935.*
2. *Стаханова С.В., Астахов М.В., Пунтусова Л.А., Галимзянов Р.Р., Кречетов И.С.,*

Лисицин А.В., Свириденкова Н.В. // Бутлеровские сообщения, 2020. – Т. 61. – №1. – С. 67–75.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСИОННОГО МОХ-ТОПЛИВА

В.И. Расторгуев, И.Ю. Новоселов, А.Е. Тихонов
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А.Г. Каренгин

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

Для ядерной энергетики многих стран, в том числе РФ, перспективным направлением дальнейшего развития становится создание дисперсионного МОХ-топлива, которое содержит оксиды урана и плутония, которые равномерно распределены в оксидной матрице, имеющей высокую теплопроводность и низкое поперечное сечение поглощения нейтронов [1]. Использование изотопов уран-238 и плутоний-239 не потребует дорогостоящего изотопного обогащения и позволит повторно использовать для изготовления МОХ-топлива уран и плутоний из отработавшего ядерного топлива.

Применение воздушной плазмы для плазмохимического синтеза сложных оксидных композиций (СОК) из диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР). ВОНР представляет собой смесь водных азотнокислых

растворов металлов и органического компонента (спирты, кетоны). Использование ВОНР позволяет достичь одностадийности и высокой скорости процесса, активно влиять на размер частиц и их форму, получить равномерное распределение и требуемый состав получаемых фаз без дополнительного водородного восстановления, низкие энерго- трудозатраты [2].

Исследования процесса плазмохимического синтеза СОК, имитирующих дисперсионное МОХ-топливо, проводились на плазменном модуле на растворах ВОНР, включающих ацетон, водные нитратные растворы металла матрицы (магний), а также неодима (вместо урана) и самария (вместо плутония), имеющих близкие физико-химические свойства с делящимися металлами.

Подготовленные растворы ВОНР подавались в диспергатор (300 л/ч) и далее поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке происходил синтез СОК «оксид неодима–оксид самария–оксид магния» при температуре $1100 \pm 50^\circ\text{C}$, которая контролировалась цифровым инфракрасным пирометром. После реактора пыле-парогазовая смесь направлялась в узел «мокрой» очистки отходящих газов для закалки с получением водных суспензий СОК, которые отстаивали, осадки отделяли, фильтровали, прокаливали 30 минут при температуре 150°C и направляли для исследования их физико-химических свойств.

Установлено, что увеличение доли матрицы от 5% до 50% в составе СОК « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ » приводит при расходе оборотной воды на закалку СОК ($Q_{\text{об}} = 2,8$ кг/с), частоте вращения ротора диспергатора ($f_{\text{д}} = 50$ Гц) и $\alpha = \text{Sm}_2\text{O}_3 / (\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,1$ к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 13,5 мкм до 4,3 мкм (метод лазерной дифракции). Удельная поверхность полученных порошков СОК увеличивается с $10,4$ м²/г до $21,0$ м²/г, а размер кристаллитов в их составе снижается с 79 нм до 38 нм (БЭТ-анализ).

Список литературы

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. *Дисперсионное ядерное топливо*. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
2. Ivan Yu. Novoselov, Alexander G. Karengin, Renat G. Babaev. *Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings, 2018. – Vol. 1938, Article number 020016. – P. 1–5.*

ВЛИЯНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ СВ-СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

К.А. Рахимбеков

Научный руководитель – д.х.н. В.В. Ан

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, an_vladimir@tpu.ru; kar18@tpu.ru*

С развитием технологии и расширением области применения наноматериалов дисульфида вольфрама, всё больше возрастает интерес к изучению физико-химических свойств и её получению. Многообразие методов получения, так и строений, и форм наночастиц дисульфида ставит всё новые задачи перед исследователями. Методы получения наночастиц дисульфида вольфрама с трибологическими свойствами по-

Увеличение доли матрицы от 5% до 50% в составе СОК « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ » (при $Q_{\text{об}} = 2,8$ кг/с, $f_{\text{д}} = 50$ Гц, $\alpha = 0,2$), также приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 12,9 до 5,3 мкм. Удельная поверхность полученных порошков также увеличивается с $10,0$ м²/г до $12,6$ м²/г, а размер кристаллитов в их составе снижается с 79 нм до 63 нм.

Увеличение доли матрицы от 5% до 50% в составе СОК « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ » (при $Q_{\text{об}} = 2,8$ кг/с, $f_{\text{д}} = 50$ Гц, $\alpha = 0,3$) также приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 6,6 до 4,7 мкм. Удельная поверхность полученных порошков уменьшается с $15,2$ м²/г до $11,9$ м²/г. Это позволяет утверждать, что полученные порошки также являются наноразмерными.

Результаты исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для дисперсионного МОХ-топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

казано во многих литературных обзорах. Так же как метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза дисульфида вольфрама под давлением аргонового газа 3 МПа [1].

Цель работы: исследование влияние увеличения давления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерного дисульфида вольфрама на скорость горения.

Для проведения опыта сделали шихту из вольфрамовых наночастиц (размером 40–50 нм.) и дисперсной серы (размером не более 40 мкм) и загрузили в реактор. Нагревательная спираль, соединенный к источнику постоянного тока послужил инициатором процесса реагирования исходных веществ. Благодаря видеозаписи процесса измерялся скорость волны горения.

Эксперимент проводился по 3 раза по каждому образцу вариацией давления аргона от 0,5 до 4,0 МПа.

По полученным фотографиям (рис. 1.) можно увидеть процесс горения смеси при $P=3$ МПа. Также можно заметить $t=0^\circ\text{C}$ в кадре №1 это стадия начало нагрева образца. Далее процесс инициирования смеси: зажигание верхнего слоя, где расплавляется элементарная сера.

С кадра №3 по кадру №8 вольфрама серная смесь реагируют экзотермической реакцией с увеличением в объеме дисульфида вольфрама в виде продукта в 2 раза.

За скорость горения было принято отношение высоты смеси ко времени окончания реакции.

По рисунку 2 можно определить, что от увеличения давления аргона до 4 МПа зависит ско-

рость горения и в нашем случае при увеличении давления до 4 МПа ускорило процесс до 0,3 см/с.

В результате проведенных работ и исследований сделаем заключение:

Влияние давления на синтез наночастиц дисульфида вольфрама при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе существенен. Повышение давления до 4 МПа ускорит процесс на 0,3 см/с.

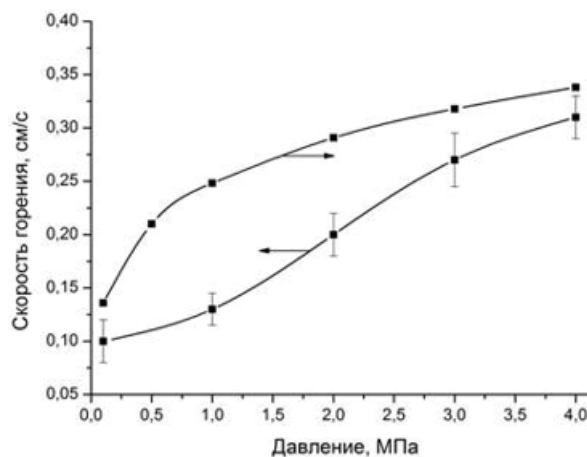


Рис. 2. Зависимость скорости горения стехиометрической смеси нанопорошка вольфрама с серой от давления аргона

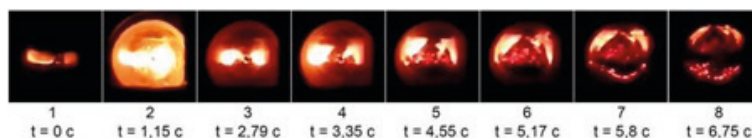


Рис. 1. Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанодисперсного порошка с серой ($P=3$ МПа)

Список литературы

1. Иртегов Ю.А., Ажгихин М.И. Кинетика процесса синтеза наноразмерного дисульфида вольфрама в условиях самораспростра-

няющегося высокотемпературного синтеза / Современные проблемы науки и образования, 2013.

ДОПИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА 3D ЭЛЕМЕНТАМИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ КОСМЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

А.В. Садецкая, Н.П. Бобрышева, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская, М.А. Вознесенский
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент кафедры физической химии СПбГУ М.А. Вознесенский

*Санкт-Петербургский Государственный Университет
Институт химии*

*198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26
anastasia.sadetskaya@gmail.com*

В последнее время растущая популярность многофункциональной косметики на потребительском рынке требует разработки подходов к дизайну новых типов материалов. Многофункциональная косметика обладает сочетанием декоративной функции (яркий цвет) и дополнительной функциональности (уход за кожей). Сегодня ассортимент материалов, способных одновременно обеспечивать обе функциональности, чрезвычайно мал, поскольку они должны обладать рядом свойств, в частности биосовместимостью и способностью к биоразложению. Мы полагаем, что в этой связи перспективным является использование гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$, НАр), основного неорганического компонента костной ткани человека, способного оказывать антивозрастной эффект за счет продуцирования образования коллагена. Структура НАр позволяет придавать материалу дополнительную функциональность – например, окраску (для производства косметических пигментов) или способность быть проводником электрического тока (который может стимулировать рост клеток) – путем допирования. Поскольку допирование способно достаточно сильно изменять свойства материала за счет изменения электронного спектра твердого тела, необходим доступный метод его оценки перед проведением синтетических процедур, для чего оптимально использовать квантово-химические расчеты.

В настоящей работе наночастицы НАр получали гидротермальным методом (180 °С, 2 часа), в качестве допантов использовали ионы 3d элементов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}). Методы РФА, Рамановской спектроскопии, ПЭМ, БЭТ, ТГА/ДСК, спектроскопия отражения/ поглощения, а также ИК-спектроскопия использовались для охарактеризации морфологических и структурных параметров полученных образцов. Рассчитанные из оптических спектров значения запрещенной зоны были использованы для верификации квантово-химических расчетов. При помощи

программного пакета Abinit® квантово-химически методом функционала плотности (DFT) проводили расчеты электронного спектра твердого тела в приближениях LDA и GGA с использованием двух подходов: стандартного и оригинального [1].

Было показано уменьшение размеров синтезированных наночастиц в ряду НАр, Со-НАр, Ni-НАр, Cu-НАр (длина/толщина наночастиц – около 54/26 нм), которое предположительно связано с образованием комплексов различной стабильности с реагентами в исходной реакционной среде. Успешность проведенного допирования была установлена по изменению спектров поглощения, размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки. Присутствие допанта различной природы в кристаллической структуре НАр позволяет уменьшить величину запрещенной зоны относительно недопированного НАр и варьировать ее в диапазоне от 4,6 до 2,5 эВ (в зависимости от природы допанта).

Показано, что использование функционала GGA в оригинальном подходе к расчету энергетического спектра и определении ширины запрещенной зоны позволяет добиться соответствия расчетных и экспериментальных результатов. Уменьшение запрещенной зоны при введении допанта происходит за счет появления дополнительных уровней в энергетическом спектре. Установлена линейная зависимость уровня Ферми образцов от электроотрицательности допанта. Таким образом, в данной работе впервые квантово-химически были полностью описаны наночастицы гидроксиапатита, допированные 3d элементами, и было показано, что путем выбора допанта с различным значением электроотрицательности возможно изменение положения уровня Ферми и ширины запрещенной зоны.

Изученные термические свойства показывают, что полученные наночастицы устойчивы к нагреву до 800 °С, а данные спектров отражения позволяют рекомендовать Cu-НАр в качестве биосовместимого пигмента.

Исследования были проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: Методы анализа состава вещества, Рентгенодифрак-

ционные методы исследования, Нанофотоника, Оптические и лазерные методы исследования.

Список литературы

1. *Sadetskaya A.V., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Osmolovskaya O.M., Voznesenskiy M.A. // Materials Characterization, Volume 173, 2021, 110911.*

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И НАНОРАЗМЕРНОЙ СЕРЫ

Т.Т. Садыков, А.Н. Андриянова

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Г. Мустафин

Башкирский государственный университет

450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, gttima@mail.ru

Достоинства литий-серных (Li-S) батарей позволили им стать привлекательными кандидатами для аккумуляторов нового поколения. Многие исследования показывают, что комбинация серы и проводящих полимеров позволяет достичь превосходных электрохимических свойств [1]. Среди электропроводящих полимеров полианилин (ПАНИ) занимает особое место благодаря уникальному комплексу свойств. Использование ПАНИ и наноразмерной серы в

создании композитов позволит улучшить технологические свойства новых материалов, а также расширить область возможных модификаций и практической значимости [2].

В настоящей работе были получены композиты на основе ПАНИ и наноразмерной серы. Условия синтеза данных образцов представлены в таблице 1 [3]. Образец (а) соответствует синтезированному полианилину.

Таблица 1.

Образец	Анилин, моль	Персульфат аммония, моль	Раствор CaS ₄ , моль	Порошок S ₈ , моль
a	0,02	0,02	–	–
b	0,02	0,02	0,006	–
c	0,02	0,02	–	0,002

Таблица 2.

Образец	C (%)	N (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
a	55,13	11,13	3,52	10,41	2,79
b	45,93	9,60	3,30	7,89	12,39
c	40,68	8,88	3,13	7,98	22,06

Таблица 3.

Образец	Волновое число, см ⁻¹					
	δ_{C-H}	B-NH ⁺ -Q	ν_{C-N}	ν_{C-N}^+	N-B-N	N=Q=N
a	821	1145	1305	1247	1490	1582
b	821	1144	1303	1246	1495	1571
c	818	1140	1301	1247	1497	1578

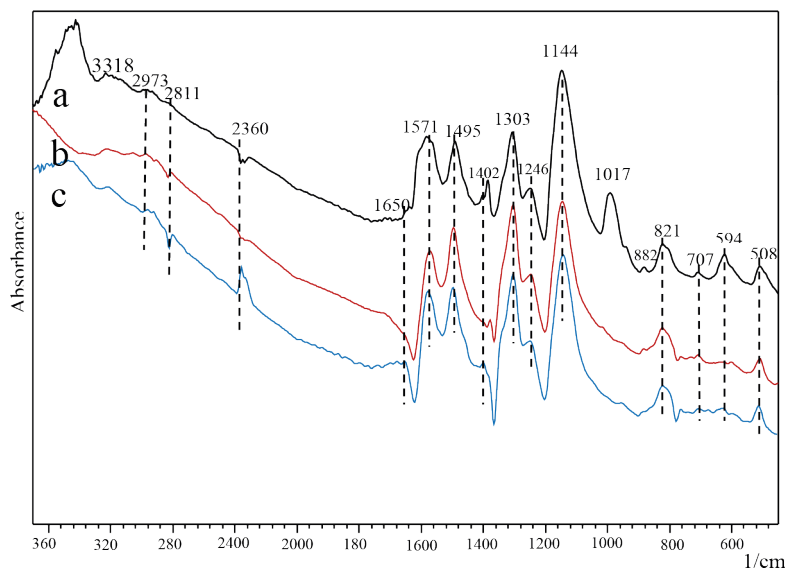


Рис. 1. ИК-спектры ПАНИ (а), а также синтезированных композитов на основе ПАНИ и наноразмерной серы (b, c)

Данные элементного анализа, представленные в таблице 2, подтверждают допированное состояние полимера, а также наличие серы в композите.

Для синтезированных образцов были получены и проанализированы ИК-спектры. Все образцы характеризуются практически одинаковым набором полос (таблица 3.).

Таким образом, исходя из данных ИК-спектроскопии, было установлено, что применение наноразмерной серы в реакции полимеризации анилина, под действием персульфата аммония, не приводит к изменению характерной структуры полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90316.

Список литературы

1. Yin Y.X. et al. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2013. – Vol. 52. – №50. – P. 13186–13200.
2. Ma G. et al. // *Journal of Power Sources*, 2014. – Vol. 267. – P. 542–546.
3. Мустафин А.Г., Садыков Т.Т., Андриянова А.Н., Биглова Ю.Н., Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Абдрахманов И.Б. Заявка на выдачу патента РФ №2020143286 от 25.12.2020 / Способ получения электропроводящего композита на основе полианилина и наноразмерной серы.

ДИЗАЙН НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MoS₂ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Е.В. Свиридова

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

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

Возобновляемые источники энергии, как безопасная и экологичная альтернатива традиционным ископаемым видам топлива, в последнее время являются областью повышенного интереса со стороны как исследователей, так как технологических компаний всего мира. Одним

из ключевых направлений в данной области является «водородная энергетика» – использование водорода в качестве основного энергоносителя. Устойчивое развитие «водородной энергетика» неразрывно связано с эффективными и экологичными методами получения водорода,

среди которых реакции электрохимического и фотоэлектрохимического расщепления воды ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) являются наиболее перспективными и востребованными. Однако, для осуществления данных реакций необходимо применение эффективных электрокатализаторов – неметаллических доступных наноматериалов с уникальными настраиваемыми физическими и химическими свойствами. Одним из таких наноматериалов являются материалы на основе многослойных дихалькогенидов переходных металлов (MoS_2 , MoTe_2 и т.п.) [1].

Однако применение MoS_2 в качестве катализатора для реакции выделения водорода требует специальных методов функционализации поверхности для обеспечения определенных свойств поверхности, а именно повышение стабильности каталитической фазы материала и увеличение каталитически-активных «сайтов» на поверхности.

В данной работе исследован метод получения каталитически активной фазы MoS_2 (1Т фаза) и модификация данной формы диазониевыми солями 4-меркаптобензолдиазоний тозилатами (рис. 1).

Для всех полученных модифицированных образцов наноматериал был охарактеризован методами ультрафиолетовой/видимой (УФ) спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, Рамановской спектроскопии, термogrавиметрическим анализом и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS). По полученным данным можно сказать, что модификация идет селективно через присоединение 4-меркаптофенильных радикалов на поверхность сульфида молибдена.

Электрохимические свойства образцов оценивали в классической трехэлектродной конфигурации в водном электролите 1 М KOH с помощью тестов вольтамперометрии с линейной разверткой (LSV) и методом электрохимической импедансной спектроскопией (EIS).

По полученным данным, было вычислено, что модифицированный диазониевой солью 4-меркаптобензолдиазоний тозилатом MoS_2 демонстрирует значительно более низкие значения перенапряжения в реакции выделения водорода. Полученные данные превосходят опубликованные ранее результаты по диазониевой модификации сульфида молибдена аналогичными солями с различными заместителями [2].

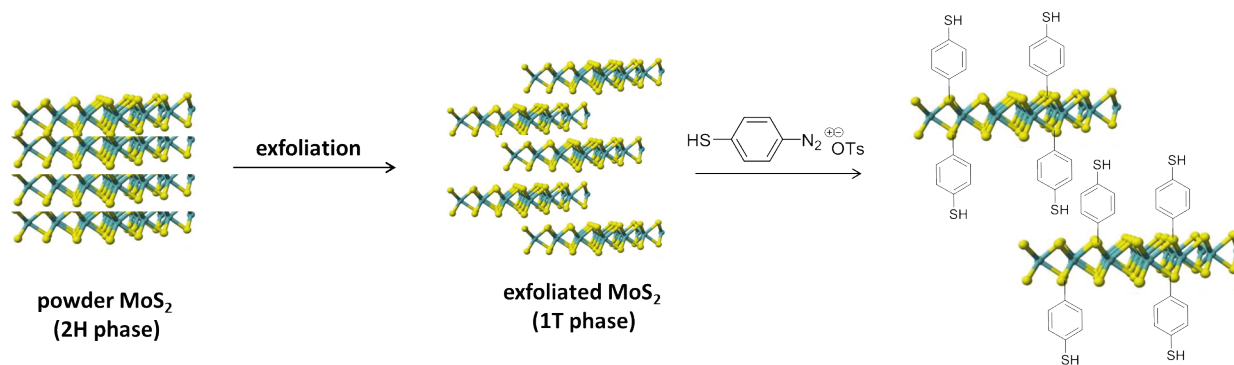


Рис. 1. Схема получения модифицированной каталитически активной фазы MoS_2 с использованием диазониевых солей

Список литературы

1. Zhang X., Jia F., Song S. // *Chem. Eng. J.*, 2021. – V. 405. – 127013.
2. Benson E.E., Zhang H., Schuman S.A., Nanayakkara S.U., Bronstein N.D., Ferrere S., Blackburn J.L., Miller E.M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2018. – 140. – 441–450.

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

О.В. Семёнов, О.А. Гусельникова

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

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

Плазмон-активные наночастицы (НЧ), обладающая уникальными оптическими свойствами могут возбуждать плазмонный резонанс, энергия которого может быть трансформирована в химические превращения. НЧ золота и серебра демонстрируют поглощение плазмона в видимой области, что позволит проводить такие реакции более экологичным путём – под источником видимого света, вместо внешнего нагрева. Используя преимущества этих наноструктур в мягких условиях реализуются такие реакции, как гидрирование и окисление органических соединений, фиксация N_2 и трансформации CO_2 в полезные органические соединения [1].

Применение плазмон-активных НЧ в катализе лимитировано рядом факторов, в число которых входит невысокая стабильность и невозможность повторного использования. Данные проблемы можно решить «заперев» наночастицы в порах металлорганических каркасов (MOFs) и таким образом стабилизировав их, не уменьшая их каталитических свойств. Кроме того, MOFs это недавно открытый класс соединений, который включает в себя преимущества органических и неорганических соединений

и полимерную структуру. Бесконечный выбор функциональных лигандов, настраиваемая пористость и разнообразие получаемых структур делает этот вид соединений одним из самых перспективных для хранения газа, доставки лекарств, катализа и др. Таким образом, перед нами стоит задача создать гибридные материалы на основе MOFs и плазмон-активных НЧ, которые будут включать в себя преимущества друг друга, и позволят реализовать их в захвате и трансформациях CO_2 .

Нами был синтезирован ряд золотых и серебряных наночастиц разных размеров (от 3 до 15 нм), инкорпорированных в металлорганический каркас CAU-1- NH_2 . Данный каркас способен селективно захватывать CO_2 , обладает маленьким размером пор, подходящим, чтобы пропустить и задержать наночастицы внутри металлорганического каркаса.

Полученные композиты были охарактеризованы порошковой рентгенофазовой дифракцией, подтвердившей наличие металлического золота, спектроскопией ультрафиолетовой и видимой области, просвечивающей электронной

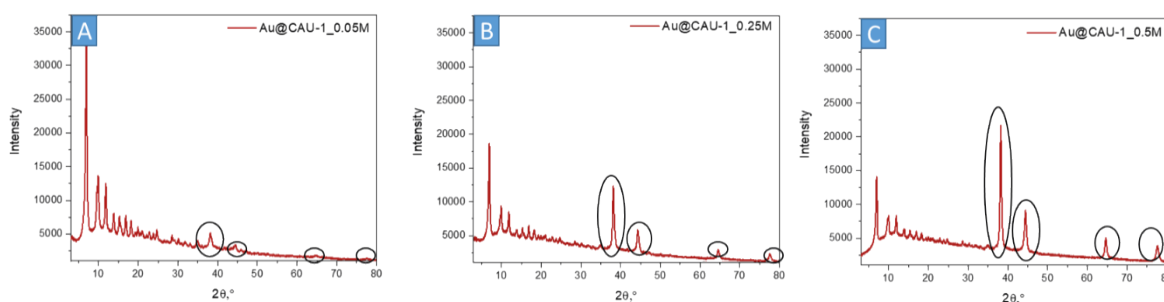


Рис. 1. РФА наночастиц золота инкорпорированных в металлорганический каркас CAU-1 с разной концентрацией прекурсора золота (A)-0,05 М $HAuCl_4$, (B)-0,05 М $HAuCl_4$, (C)-0,05 М $HAuCl_4$. Сигналы металлического золота выделены чёрными овалами

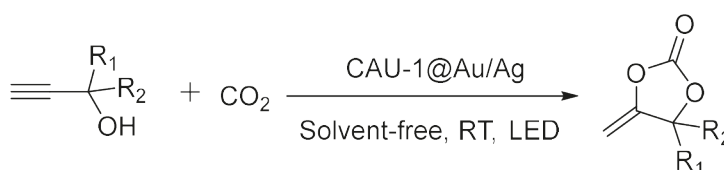


Схема 1. Реакция циклоприсоединения углекислого газа к пропаргиловым спиртам

микроскопией и другими методами физико-химических анализов.

Данные материалы планируется использовать в реакции циклоприсоединения углекислого газа. Циклоприсоединение CO_2 к пропаргиловым спиртам интересно в связи с тем, что продукты имеют коммерческую ценность в медицине и фармацевтике, а также и в принципе

проблемой утилизации углекислого газа в нынешнее время [2]. Как было описано ранее полученный композит вероятно позволит провести реакцию без нагрева, используя вместо этого источник видимого света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Проект РНФ 20-73-00151.

Список Литературы

1. S. Li, P. Miao, Y. Zhang, J. Wu, B. Zhang, Y. Du, X. Han, J. Sun, P. Xu, , *Adv. Mater.* (2020).
2. Z.L. Wu, A.L. Gu, N. Gao, H.Y. Cui, W.M. Wang, J.Z., *Inorg. Chem.* 59 (2020) 15111–15119.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СИЛИКОНОВОЙ МАТРИЦЫ

О.В. Семенуха

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.Ю. Воронина

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, semenukha.cool@mail.ru

Силикон может эксплуатироваться в широком диапазоне температур, в том числе при экстремальных температурах. Силиконовая матрица является перспективным материалом для изготовления трансформируемых конструкций космического назначения, в частности для мембраны рефлектора.

Целью данного исследования являлась оценка влияния углеродсодержащего нанонаполнителя в различной концентрации на поверхностное электросопротивление силиконовой матрицы для обеспечения защиты от скопления электрических зарядов на поверхности мембраны космического рефлектора. Для появления возможности снятия электрических зарядов с поверхности композиционных изделий достаточно снизить значение сопротивления связующего до 1 МОм. Давно известно, что электропроводность полимерных композиционных материалов может быть значительно увеличена с помощью включения в их состав проводящих углеродных наноразмерных наполнителей [1].

Полимерной матрицей являлся двухкомпонентный силиконовый каучук Elastosil RT 604 производства Wacker Chemie AG (Германия) в соотношении смешения 9:1. В качестве наполнителя использован углеродсодержащий концентрат на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL для силиконовых компаундов Matrix 601 OCSiAl (Россия). Нами были

изготовлены нанокомпозитные образцы, содержащие 0,5, 1, 2, 3, 5 вес. % углеродного концентрата.

Методика изготовления образцов электропроводящего материала включала следующие этапы:

Компонент А силиконового каучука Elastosil RT 604 смешивался с углеродным наполнителем Matrix 601 в течение 20 минут с помощью механической мешалки ИКА; после этого вводился компонент В, и смесь перешивали ещё в течение 5 минут; затем образцы отверждались в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 30 минут. Плоские образцы нанокомпозита были получены методом отливки в полипропиленовые подложки размером 75×100×3 мм.

Для измерения электросопротивления образцы электропроводящего материала были охлаждены на воздухе до комнатной температуры. Измерение проводилось с помощью цифрового мультиметра APPA-80 согласно международному стандарту DIN 65181 [2]. Результаты измерений приведены в таблице 1.

В результате работы было выявлено, что при увеличении концентрации углеродного концентрата происходит снижение поверхностного электросопротивления силиконовой матрицы. Наибольшее значение электросопротивления около 1 МОм получено при концентрации 0,5 вес.%, наименьшее – при концентрации

5 вес.%. Таким образом, в данной работе показано, что введение углеродсодержащего концентрата на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL для силиконовых композитов Matrix 601 OCSiAl в количестве 5 вес.% приводит к снижению значения удельного поверхностного сопротивления до 0,0005 МОм. Следовательно, введение даже небольших концентраций углеродсодержащего наполнителя позволяет снизить электросопротивление исходного силикона до 4 раз.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифициро-

ванных полимерных композиционных материалов способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015).

Таблица 1. Удельное поверхностное сопротивление силиконовых композитов, содержащих углеродный концентрат TUBALL Matrix 601

Содержание наполнителя, %	Поверхностное электро-сопротивление (σ), МОм
0,5	1,043
1	0,22
2	0,15
3	0,05
5	0,0005

Список литературы

1. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Соросовский образовательный журнал, 1999. – Т. 3. – С. 111–115.
2. DIN 65181-1989. Слои электропроводные, применяемые в авиационно-космической технике. Измерение поверхностного электрического сопротивления.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ Ag/CeO₂ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Е.А. Симакина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Ю. Либерман

ФГБОУ ВО «Российский Химико-Технологический университет имени Д.И. Менделеева»
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, katerinasimakina@mail.ru

Наночастицы различных металлов широко применяются для создания эффективных катализаторов процессов окисления метана, монооксида углерода, сажи и т.д. Одним из перспективных направлений в данной области является создание каталитических систем, обладающих эффектом взаимодействия «металл-носитель», который повышает активность материала. Наиболее перспективным носителем для процессов окисления монооксида углерода является оксид церия.

Наночастицы оксида церия получали методом осаждения. В качестве прекурсора церия использовали водный 0,25 М раствор Ce(NO₃)₃, в качестве осадителя использовали 2 М раствор (NH₄)₂CO₃. Полученный осадок подвергался прокаливанию в атмосфере воздуха при температуре 550 °С в течение 2 часов.

Нанесение серебра на CeO₂ проводили методом пропитки. В качестве прекурсора серебра

использовали AgNO₃. Навеску прекурсора, масса которой была рассчитана из условия, что в синтезированном образце концентрация серебра составит 1 вес.%, растворяли в изопропиловом спирте и смешивали с порошком CeO₂. Полученную смесь прокаливали при температуре 300 °С в течение 2 часов в аргоноводородной среде (Ar +10 % H₂). Каталитическую активность образцов исследовали в процессе окисления монооксида углерода проточным методом.

Элементный состав, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа, катализатора Ag/CeO₂ представлен в таблице 1. Как видно из данных, в образце Ag/CeO₂ присутствует серебро в количестве 1,16 вес. %.

По полученным данным СЭМ-анализа (рисунок 1) видно, что образец Ag/CeO₂ представляют собой порошок, состоящий из частиц неправильной формы, с большим разбросом по размерам.

Катализатор Ag/CeO_2 проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода, как видно из рисунка 3 полное окисление CO достигается при температуре 260°C .

Таким образом, синтезированный катализатор состава Ag/CeO_2 , Энергия активации для данного образца составляет 98 кДж/моль . Таким образом, синтезированная композиция обладает высокой активностью в реакции окисления монооксида углерода, что является предпосылкой для применения в различных окислительных процессах экологического катализа.

Таблица 1. Данные РФЛА анализа нанесенного катализатора Ag/CeO_2

Элемент	Весовой %	Атомный %
С К	7,33	23,30
О К	24,30	57,98
Ag L	1,16	0,41
Ce L	67,21	18,31
Итого	100,00	

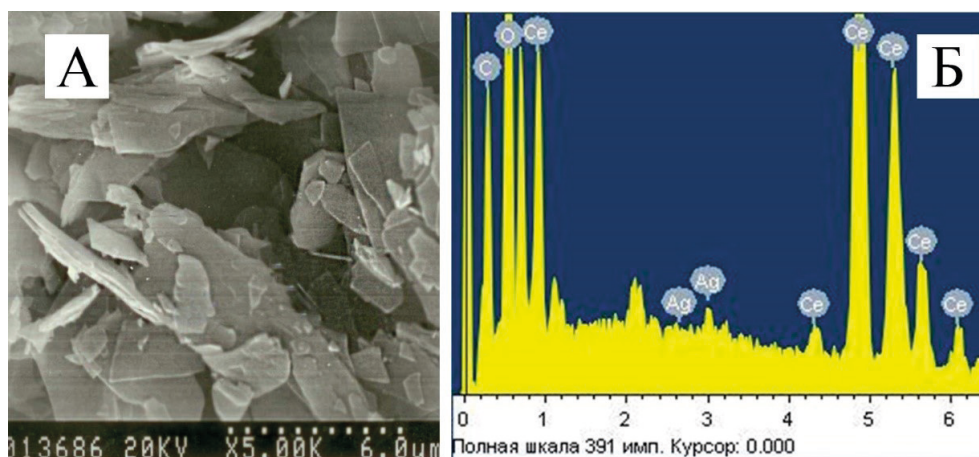


Рис. 1. А – микрофотография морфологии образца Ag/CeO_2 , Б – спектр РФЛА образца Ag/CeO_2

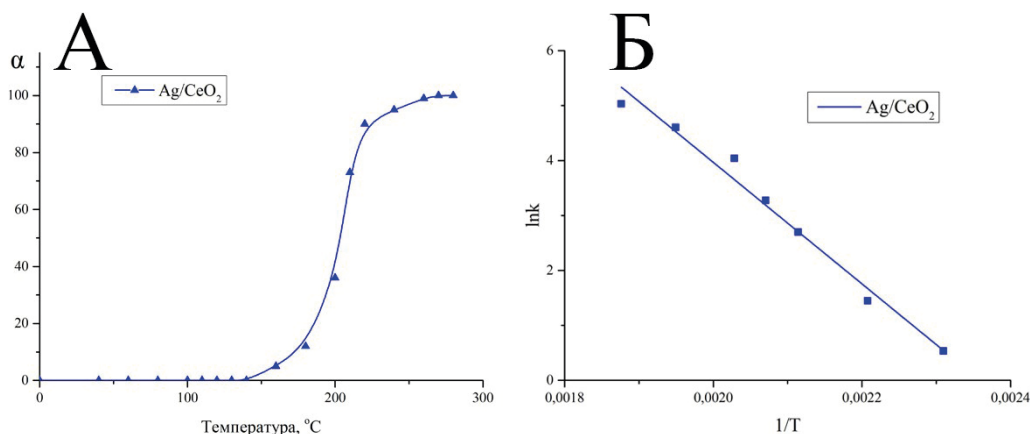


Рис. 2. А – зависимость степени окисления CO от температуры для образца Ag/CeO_2 , Б – зависимость константы скорости реакции окисления CO на Ag/CeO_2 от температуры в координатах $\ln k - 1/T$

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

С.В. Синявский, А. Прядко

Научный руководитель – д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, sinyavskiy2013@mail.ru*

Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) перспективны для применения в широком спектре биомедицинских приложений, таких как доставка лекарств, гипертермия рака и магнитно-резонансная томография благодаря своей биосовместимости, низкой токсичности, магнитным свойствам [1] и высоким отношением поверхности к объему [2]. Однако, магнитные наноструктуры агломерируются и образуют кластеры. Функционализация наночастиц магнетита (МНЧ) олеиновой и лимонной кислотами (ЛК) помогает предотвратить агломерацию, обеспечивая более равномерное распределение наночастиц по форме и размеру [3]. Кроме того, такие покрытия могут повысить стойкость к окислению магнетита в маггемит [4]. Таким образом, цель данной работы заключается в получении МНЧ с ЛК и без её добавления и исследовании фазового состава и магнитных свойств полученных образцов.

В работе использовался метод синтеза МНЧ путем совместного осаждения в среде азота [5]. На первом этапе производилось осаждение магнетита с растворением 0,56 г $\text{Fe}_5\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1,08 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл деминерализованной воды при нагревании до 60 °С и добавление 1,5 М NaOH (6г сухого NaOH в 100 мл воды) при непрерывном перемешивании 2000 об/мин до pH 10 в атмосфере аргона. Далее для изучения влияния поверхностно-активных веществ на фазовый состав и намагниченность при помощи шприца вводилась ЛК (0,5 г – 1 мл воды). После завершения синтеза раствор декантировали, промыли порошок дистиллированной водой (до pH=7). Затем порошок осаждали внешним магнитным полем и сушили при комнатной температуре на воздухе.

Фазовый состав МНЧ анализировали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α -излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Исследования проводились в автоматическом режиме в диапазоне углов рассеяния от 5 до 80°.

Значения удельной намагниченности насыщения определены из кривых намагничивания в импульсных магнитных полях до 6,5 кЭ согласно известной методике [6].

Результаты рентгенофазового анализа показали, что дифракционные пики образцов МНЧ при $2\theta = 30,56^\circ, 35,23^\circ, 43,78^\circ, 53,19^\circ, 57,87^\circ$ и $62,45^\circ$ соответствуют кристаллическим плоскостям магнетита d_{hkl} (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно. На основании полученных данных установлено наличие только фазы магнетита.

Результаты намагниченности насыщения образцов МНЧ, полученных с ЛК и без её применения показали, что добавление ЛК способствует некоторому снижению намагниченности насыщения благодаря образованию поверхностно-активного слоя на поверхности МНЧ и уменьшению агломерации наночастиц. Эти результаты ниже, чем у объемного материала, что может быть связано с увеличением поверхностных эффектов при уменьшении размера частиц [7].

В результате проделанной работы был получен ряд образцов, синтезированных с ЛК или без ее добавления. Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех образцах, вне зависимости от условий синтеза, присутствует чистый по фазовому составу магнетит. Результаты намагниченности показали, что наночастицы, синтезированные с применением ЛК имеют меньшую намагниченность, чем частицы, синтезированные без поверхностно-активных веществ, что связано с образованием поверхностно-активного слоя на поверхности МНЧ.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р., старшему научному сотруднику к.ф.-м.н. Сурменевой М.А. и научному сотруднику Сыртанову М.С. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-47096).

Список литературы

1. Kim-Ngan N.T.H., Soszka W. *The Verwey transition of the Fe_3O_4 surface studied by ion scattering spectroscopy* // *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1999. – Vol. 202. – №2–3. – P. 327–334.
2. Shieh D.B. et al. *Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH_3^+ surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents* // *Biomaterials*, 2005. – Vol. 26. – №34. – P. 7183–7191.
3. Cohen H., et al., *One-step synthesis and characterization of ultrastable and amorphous Fe_3O_4 colloids capped with cysteine molecules*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. – 112(39): P. 15429–15438.
4. Mascolo M.C., Y. Pei and T.A. Ring, *Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases*. *Materials*, 2013. – 6(12): P. 5549–5567.
5. Goodarzi, A., et al., *Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles*. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2003. – 789.
6. Kreslin V.Y., Naiden E.P. *Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials* // *Instruments and Experimental Techniques*, 2002. – Vol. 45. – №1. – P. 55–57.
7. Vega-Chacón J., et al., *Influence of synthesis experimental parameters on the formation of magnetite nanoparticles prepared by polyol method*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. – 7(1): P. 015014.

V-ЗАМЕЩЕННАЯ ПРОИЗВОДНАЯ $TiO_2(V)$, КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.А. Соколов, Д.П. Опра

Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, alexsokol90@mail.ru

Для ряда приложений альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) в ближайшем будущем могут стать натрий-ионные (НИА), т.к. натрий обладает схожими физико-химическими свойствами с литием, в разы дешевле и его запасы в природе намного больше. Одним из перспективных анодных материалов как для ЛИА, так и НИА является $TiO_2(V)$, что обусловлено уникальностью его кристаллической структуры, удобной для транспорта и размещения ионов Li^+ и Na^+ . Однако данный материал обладает низкой электропроводностью ($\sim 10^{-13}$ См/см). Улучшению электрофизических и, соответственно, электрохимических характеристик $TiO_2(V)$ может способствовать введении примесей металлов и неметаллов в его кристаллическую структуру. Помимо этого, при разработке новых материалов, следует уделять внимание размеру и форме их частиц, пористости и удельной площади поверхности.

В данной работе в роли анода ЛИА и НИА исследован нанотрубчатый мезопористый материал представляющий собой твердый раствор $Ti_{0,96}V_{0,04}O_2(V)$ в кристаллической модифика-

ции бронз. Продукт получен гидротермальным способом за счет автоклавной обработки коммерческого диоксида титана (марка P25) в среде концентрированного NaOH (12 М) при 150 °С в течение 48 ч. С использованием комплекса физико-химических методов исследования (СЭМ, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, ЭИС) установлено, что полученный материал представляет собой нанотрубки диаметром 10–40 нм, сотни нанометров в длину и толщиной стенок 3–4 нм. Материал характеризуется высокой удельной площадью поверхности ~ 180 м²/г. Объем пор достигает 1,02 см³/г, средний диаметр – 4,7 нм, подтверждая мезопористую структуру нанотрубок. Установлено наличие Ti^{3+} , V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} состояний в допированном $TiO_2(V)$. Внедрение ионов ванадия в кристаллическую решетку диоксида титана приводит к повышению электропроводности на три порядка: с $1,54 \cdot 10^{-11}$ См/см (недопированный $TiO_2(V)$) до $1,70 \cdot 10^{-8}$ См/см ($V/Ti=0,04$).

При тестировании в качестве электрода ЛИА в диапазоне от 1 до 3 В при токовой нагрузке 150 мА/г, V-замещенная производная $TiO_2(V)$ показала интеркаляционную и деинтер-

каляционную емкости первого цикла на уровне 324 и 286 мА·ч/г, соответственно. С повышением плотности тока до 300, 700, 900, 1500 и 3000 мА/г наблюдалось небольшое снижение обратимой емкости $Ti_{0,96}V_{0,04}O_2(B)$ до значений 257, 223, 214, 203 и 166 мА·ч/г. В то же время для недопированного $TiO_2(B)$ падение оказались гораздо существеннее: 172 мА·ч/г, 120 мА·ч/г, 98 мА·ч/г, 71 мА·ч/г и 40 мА·ч/г. Важно отметить, что даже при плотности тока 6000 мА/г, $TiO_2(B)$, допированный ванадием, продуцирует 114 мА·ч/г и способен обеспечить 133 мА·ч/г после 100-кратного циклирования при плотности тока 3000 мА/г, сохранив эффективность циклирования на уровне 98,9%.

Исследование $Ti_{0,96}V_{0,04}O_2(B)$ в ячейках НИА при плотности тока 20 мА/г в диапазоне 0,05–3 В обнаружило начальные значения удельной емкости около 400 и 186 мА·ч/г, для натрирования и денатрирования, соответственно. Даже после 40 циклов допированный образец все еще обладает емкостью 119 мА·ч/г. При увеличении токовой нагрузки с 20, до 100, 300, 600 и 1500 мА/г обратимая емкость составила около 176, 167, 150, 131 и 101 мА·ч/г. В свою очередь, недопированный $TiO_2(B)$ демонстрирует более низкие значения,

что особенно заметно при высоких плотностях тока: 147, 128, 107, 75 и 34 мА·ч/г.

Таким образом, в работе получен мезопористый материал с трубчатой наноструктурой на основе $TiO_2(B)$, модифицированного примесью ванадия. Установлено, что легирование оказывает благоприятное влияние на его физико-химические характеристики и показатели как анодного материала ЛИА и НИА, в том числе, в условиях повышенной токовой нагрузки.

За помощь в обсуждении результатов и проведении исследований авторы выражают благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН, а именно, чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синябрюхову, д.х.н. Д.В. Машталю, д.ф.-м.н., профессору А.Ю. Устинову, к.х.н. А.Б. Подгорбунскому, к.х.н. В.Ю. Майорову, к.х.н. В.Г. Курявому, к.х.н. А.В. Герасименко.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-73-10017). Часть экспериментальных данных получена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» Института химии ДВО РАН.

СОЗДАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ТКАНЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ВИРУСОВ И БАКТЕРИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

М.И. Соловьева, Н.С. Ковалевский

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Д.С. Селищев

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, smi@catalysis.ru*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

Хлопок широко используется в текстильной промышленности для изготовления тканевых материалов различного назначения. Для предотвращения риска накопления микроорганизмов на поверхности хлопка тканевые материалы могут дополнительно обрабатываться специальными составами, придающими им антимикробные свойства. Аналогичной функции можно добиться за счёт модифицирования поверхности тканевых волокон фотокаталитически активными соединениями [1], такими как диоксид титана и оксид цинка.

Одной из основных проблем в области создания самоочищающихся фотоактивных тканевых материалов, содержащих в своём составе традиционные фотокатализаторы (TiO_2 , ZnO), является необходимость использования для их активации излучения ультрафиолетового диапазона из-за достаточно большой ширины запрещенной зоны таких материалов. Для повышения активности материалов под действием солнечного света, доля ультрафиолетового излучения в котором не превышает 5% [2], а также для возможности использования излучения комнатных источников света требуется модификация тра-

диционных фотокатализаторов для расширения спектра их действия.

Для решения этой задачи была разработана методика получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана, допированного азотом ($\text{TiO}_2\text{-N}$), путём осаждения метатитановой кислоты из водного раствора сульфата титанила при добавлении раствора аммиака и поддержании заданного уровня pH с последующим старением и прокаливанием на воздухе при температуре 500°C . Фотокатализатор, синтезированный по предложенной методике, представляет собой 100% анатаз со средним размером частиц 11 нм и обладает высокой активностью в реакциях окислительной деструкции органических соединений под действием как УФ-излучения (365 нм), так и синего света (450 нм) [3]. Было показано, что дополнительное модифицирование поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ соединениями железа и меди позволяет повысить эффективность использования света видимого диапазона почти в 2 раза за счёт улучшения разделения фотогенерированных зарядов и снижения их рекомбинации.

Для закрепления частиц фотокатализатора на поверхности хлопковых волокон с целью создания фотоактивных самоочищающихся тканевых материалов синтезированный $\text{TiO}_2\text{-N}$ измельчали с использованием вибрационной мельницы и готовили пропиточный состав на основе изопропилового спирта с концентрацией фотоактивного компонента 1–10 г/л. Для улуч-

шения адгезии частиц фотокатализатора в пропиточный состав добавляли тетраизопропоксид титана (до 5 об. %). Последующие стадии синтеза включали пропитку хлопковой или хлопкополиэфирной ткани приготовленным составом, отжим, обработку водяным паром для осуществления гидролиза тетраизопропоксида титана и окончательную сушку при повышенной температуре.

Предложенный подход позволяет получать самоочищающиеся тканевые материалы, способные под действием света ультрафиолетового и видимого диапазонов осуществлять окислительную деструкцию химических веществ, супрамолекулярных соединений (молекул ДНК и РНК) и биологических объектов (вирусов и бактерий). Так, на примере вируса гриппа A/PR/8/34 (H1N1) с помощью метода ОТ-ПЦР было показано, что на синтезированном материале спустя три часа облучения синим светом происходит снижение уровня детектируемой РНК вируса в 180 раз, в то время как на исходной ткани – менее чем в 20 раз. Это показывает возможность обеззараживания поверхности фотоактивных тканей под действием солнечного света и излучения комнатных источников освещения без необходимости использования специализированных источников УФ-диапазона.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-29-17055 совместно с ИХБФМ СО РАН (г. Новосибирск) и НИИ гриппа (г. Санкт-Петербург).

Список литературы

1. Solovyeva M., Selishchev D., Cherepanova S., Stepanov G., Zhuravlev E., Richter V., Kozlov D. // *Chemical Engineering Journal*, 2020. – V. 388. – P. 124167.
2. Selishchev D.S., Filippov T.N., Lyulyukin M.N., Kozlov D.V. // *Chemical Engineering Journal*, 2019. – V. 370. – P. 1440–1449.
3. Kovalevskiy N., Selishchev D., Svintsitskiy D., Selishcheva S., Berezin A., Kozlov D. // *Catalysis Communications*, 2020. – V. 134. – P. 105841.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АНИОНА В СТРУКТУРЕ ПОЛИ(ИОННЫХ) ЖИДКОСТЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т.Г. Стаценко¹, Д.С. Колчанов¹, Д.С. Гетц¹, И.Ю. Чернышев¹, Г.А. Ермолаев², В.С. Волков², А.В. Полежаев³, С.В. Макаров¹, А.В. Виноградов¹, С.М. Морозова^{1,4}
 Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.М. Морозова^{1,4}

¹Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, Ломоносова, 9

²Московский физико-технический институт

141700, Россия, Долгопрудный, Институтский пер., 9

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119334, Россия, Москва, Вавилова, 28

⁴Московский государственный технический университет им. Баумана

105005, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1, statsenko@scamt-itmo.ru

Полимеры, обладающие высокими значениями показателя преломления, и композиты на их основе широко используются при создании оптических микро- и наноструктур [1]. Наиболее актуальными приложениями таких материалов являются оптические устройства хранения информации, линзы, антибликовые покрытия, оптические схемы на основе волноводов, оптические датчики и солнечные элементы [2]. Широко известно, что свойства ионных полимеров зависят от типа катиона и аниона.

Настоящая работа посвящена разработке полимерных материалов с управляемым показателем преломления на основе полимерных аналогов ионных жидкостей. Синтезированы две серии ионных полимеров с разным типом противоиона (рисунок 1) и исследованы их термические и оптические свойства. Показатель преломления ионных полимеров был рассчитан теоретически (методом Аскадского и атомно-аддитивной эмпирической схемой Ab Initio) и измерен методом эллипсометрии при $\lambda = 638,2$ нм,

диапазон варьирования показателя преломления составил от 1,40 до 2,83 и от 1,44 до 2,06.

С помощью ИК и ЯМР спектроскопии был подтвержден состав синтезированных полимеров. Методом термогравиметрического анализа была исследована температура термической деструкции полимерных материалов, которая находилась в диапазоне от 191 до 416 °С. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что некоторые полимеры являются аморфными (с анионами $(CF_3SO_2)_2N$, $ZnCl_3$), а другие имеют кристаллическую природу (с анионами Cl, F, Br, I, NO_3 , CH_3COO , $(FSO_2)_2N$), данное явление объясняется размером противоионов.

Методом струйной печати были напечатаны микролинзы на ПЭТ-пленке с шагом 160 мкм, диаметром от 20 мкм до 0,96 мкм высотой.

Оптические исследования полимерного материала PIL- NO_3 показали, что полимер обладает градиентом показателя преломления от 1,55 до 1,75. Фокусное расстояние микролинз зависит от показателя преломления материала,

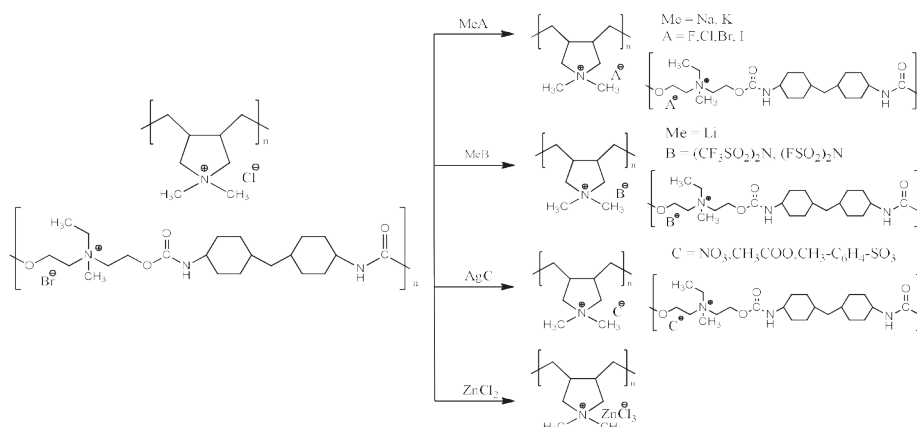


Рис. 1. Структура и схема синтеза ионных полимеров

поэтому использование полимеров с высоким показателем преломления способствует миниатюризации устройств. Таким образом, для рецептуры чернил был выбран PIL-NO₃, полимер с наивысшим градиентом показателя преломления $\Delta n = 0,15$. Существующие устройства и приборы в градиентной оптике позволяют достичь градиента показателя преломления до 10%, в нашей разработан материал, позволяющий увеличить градиент показателя преломления до 35%.

Список литературы

1. Lü C., & Yang B: *High refractive index organic–inorganic nanocomposites: design, synthesis and application* // *Materials Chemistry*, 2009. – №19(19). – P. 2884–2901.
2. Montalbán M.G., Collado-González M., Díaz-Bañós F.G., & Villora G. (2017). *Predicting Density and Refractive Index of Ionic Liquids. Ionic Liquids: Progress and Developments in*, 339.

МИКРОЛИНЗЫ С ГРАДИЕНТНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т.Г. Стаценко¹, Г.А. Ермолаев², Д.С. Гец³, Д.С. Колчанов¹, И.Ю. Чернышев¹, А.В. Полежаев⁴, И.Е. Елисеев⁶, В.С. Волков², С.В. Макаров³, А.В. Виноградов¹, С.М. Морозова^{1,6}
 Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. А.В. Полежаев⁴

¹Институт SCAMT
 Университет ИТМО

191002, Россия, г. Санкт-Петербург

²Центр фотоники и 2D материалов
 Московский Физико-технический институт
 141700, Россия, г. Долгопрудный

³Мегафакультет нанофотоники и метаматериалов
 Университет ИТМО
 197101, Россия, г. Санкт-Петербург

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несменяева РАН
 119991, Россия, г. Москва

⁵Академический университет им. Ж.И. Алфёрова
 194021, Россия, г. Санкт-Петербург

⁶Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
 105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1, sofia.morozova@utoronto.ca

Одним из передовых и требующих научного развития способов работы с информацией становится использование оптических микро- и наноструктур (нанесение защитных покрытий, создание волноводов, оптических чипов и др) [1–3]. В данном проекте впервые исследована зависимость показателя преломления от природы противоиона в поли(ионных жидкостях) (ПИЖ) на основе поли(диметилдиаллиламмония хлорида).

Реакцией ионного обмена получена серия ионных полимеров, отличающихся природой аниона: гидрофильные, гидрофобные и га-

Исследование микролинз методом эллипсометрии показало, что показатель преломления градиентно изменяется в зависимости расстояния от центра в сферических линзах.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации МК-5116.2021.4.

логенид-ионы (рис. 1а). Структуры полученных соединений были доказаны методами ИК, ЯМР-спектроскопии и методом элементного анализа.

При изучении термических свойств полимеров методами дифференциально сканирующей калориметрии было показано, что полимер с нитрат-ионом является кристаллическим. Согласно данным рентгеновской дифракции степень кристалличности составляет ~44%.

Обнаружено, что ПИЖ с нитрат-анионом способны формировать градиент показателя преломления для тонких пленок. На основе по-

лученных ПИЖ методом струйной печати были созданы микролинзы различной архитектуры, включая линзы Люнеберга, которые представляют собой материал с радиальным градиентным распределением показателя преломления (рис. 16).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № grant № 16-19-10346) и Министерство науки и высшего образования РФ (гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-5116.2021.4).

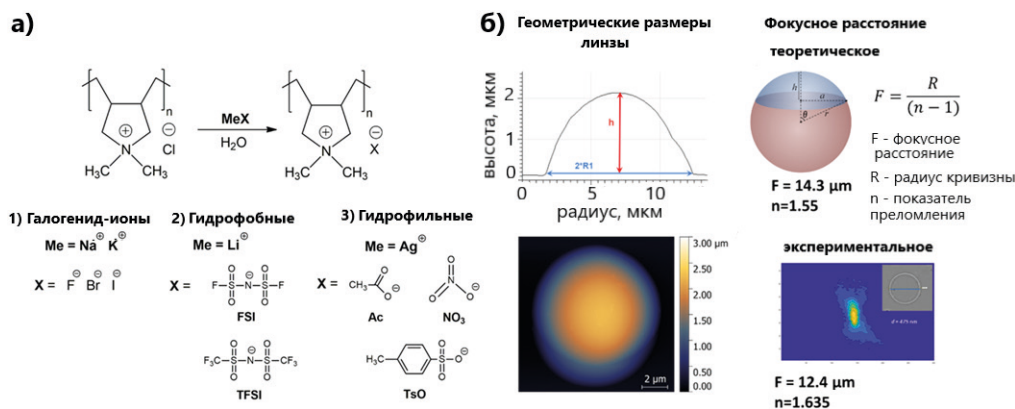


Рис. 1. а) Схема синтеза поли(ионных жидкостей) реакцией ионного обмена; б) геометрические параметры линзы на основе ионных полимеров и ее фокусное расстояние

Список литературы

1. Badur T., Dams C., Hampp N. High refractive index polymers by design // *Macromolecules*, 2018. – Vol. 51. – №11. – P. 4220–4228.
2. Cho M.J. et al. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers // *Progress in Polymer Science*, 2008. – Vol. 33. – №11. – P. 1013–1058.
3. Wong C.P. (ed.). *Polymers for electronic & photonic application*: Elsevier, 2013.

КИНЕТИКА ДЕГРАДАЦИИ ДВУХСЛОЙНЫХ ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В ЖИДКОСТЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ВНЕКЛЕТОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ ОРГАНИЗМА

А.Ю. Тетерина, В.Э. Фетисова, В.С. Комлев

Научный руководитель – д.т.н., член-корреспондент РАН В.С. Комлев

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, 49, victoria.phetisova@yandex.ru

Ежедневно множество людей сталкивается с повреждениями кожных покровов, связанных с заболеваниями, ожогами и обморожениями. Одним из наиболее перспективных способов лечения таких ран является замещение повреждённых участков непосредственно кожей, а также кожными эквивалентами из полимеров растительного или животного происхождения. Исследования показали, что наиболее эффективным из трёх представленных вариантов является использование кожных эквивалентов на основе полисахаридов растительного происхождения,

таких как альгинат натрия [1, 2]. Альгинат натрия обладает уникальными свойствами, позволяющими ему образовывать прочные трёхмерные пористые матрицы различных форм, из-за чего возможно его применение для регенерации кожного покрова.

Для того, чтобы такие материалы были пригодны для использования при лечении ран, необходима их двухслойность. В таком случае слой, прилегающий непосредственно к ране и обладающий пористостью, обеспечит быструю васкуляризацию и поглощение лишней жид-

кости (лимфы) из раны, что позволит ускорить выздоровление пациента; а внешний слой будет поддерживать температуру и защищать рану от воздействий окружающей среды. Для выполнения этих функций, кожный эквивалент должен быть нерастворим в воде. По этой причине необходима сшивка – способ соединения отдельных цепочек полимера между собой, что ведёт к нерастворимости материалов [3].

В данной работе использовался двухпроцентный раствор альгината натрия, а также раствор лаурилсульфата натрия для достижения большей пористости губчатого слоя. Для фиксации структуры образцы пошагово замораживались до -50°C , после чего проходили через сушку лиофилизацией.

Сшивка таких материалов осуществлялась за счёт катионов двухвалентных металлов: катионы натрия замещаются катионами таких металлов, образуя поперечную связь между полимерными цепочками. В данной работе полная двухслойная структура подвергалась двухфазной сшивке растворами солей двухвалентных металлов, а именно: бария ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, BaCl_2), кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2) и стронция (SrCl_2). Таким образом, за счёт такого набора солей, можно установить зависимость между характеристиками материалов, сшитых разными катионами металлов, но в присутствии одного и того же аниона (на примере хлоридов) и материалов, сшитых одним и тем же катионом, но при

этом анионы солей отличались (пары хлорида и ацетата бария, хлорида и нитрата кальция).

Сшивка происходила в водно-спиртовом растворе солей в течение 7–10 минут. После чего образцы отмывались от остатков солей и проходили ещё одну заморозку и лиофильную сушку, для окончательной фиксации структуры. На готовый пористый слой наносился верхний беспористый слой и сушился при $+37^{\circ}\text{C}$. После полного высыхания была проведена ещё одна сшивка со всеми вышеперечисленными шагами.

Для сшитых материалов было произведено исследование кинетики их деградации в буферном растворе SBF, имитирующем внеклеточную жидкость организма. Образцы погружали в буферный раствор на 1, 3, 5, 7, 14 и 21 день, после чего прослеживали тенденцию изменений свойств. Для оценки фазовых и микроструктурных превращений материалов в результате сшивки разными солями двухвалентных металлов было проведено комплексное исследование физико-химических свойств с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследований влагопроницаемости и водопоглощения, а также прочностных характеристик. Исходя из результатов исследования, была выведена корреляция между микроструктурой, кинетикой деградации, прочностными характеристиками и солями, которые использовались при сшивке материалов.

Список литературы

1. MacNeil S. // *Nature*, 2007. – Vol. 445. – P. 874–880.
2. Martins M., Barros A.A., Quraishi S., Gurikov P., Raman S., Smirnova I., Duarte A.R.C., Reis R.L. // *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015. – Vol. 106. – P. 152–159.
3. Зезин А.Б. *Высокомолекулярные соединения*. Москва: Издательство Юрайт, 2016. – С. 300.

РАЗРАБОТКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ГИДРОФОБНЫХ ТКАНЕЙ ДЛЯ СПОРТИВНОЙ ОДЕЖДЫ

М.В. Трегубенко, Е.С. Пермякова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Д.В. Штанский

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС»
119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4, tregubenko.98@mail.ru

В связи с высокими физическими нагрузками, с которыми сталкиваются спортсмены во время тренировки, и физиологическим про-

цессом секреции пота, который является питательной средой для роста бактерий, чрезвычайно важно разрабатывать новые материалы для

спортивной одежды. Антибактериальные и гидрофобные свойства материалов обеспечат комфорт и возможность заниматься в одной форме на протяжении всей тренировки.

Целью данной работы является получение гидрофобных и антибактериальных материалов на основе частиц нитрида бора (BN), гибридных частиц BN/Ag и коммерчески доступной тканью стрейч-коттон (хлопок/эластан 95:5). Частицы BN были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы [1]. Они представляют собой сферические частицы размером 100–200 нм с развитой морфологией поверхности вида «лепестки». Гибридные наночастицы BN/Ag были получены за счет восстановления нитрата серебра под действием УФ облучения.

Для оптимизации процесса введения в состав ткани наночастиц BN и BN/Ag была проведена химическая обработка частиц реактивом диэтилентриамином (ДЭТА) с целью введения аминогрупп на их поверхность.

В дальнейшем модифицированными частицами обрабатывали ткань с образованием водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и аминогруппами частиц (рис. 1).

После модификации ткани частицами материал стал более гидрофобным; краевой угол смачивания водой увеличился с 85 (необработанная ткань) до 113 (BN) и 115 (BN/Ag) (рис. 2).

Ранее было показано, что частицы BN обладает антибактериальными свойствами [2], а антибактериальные свойства частиц серебра известны давно.

Была изучена антибактериальная активность полученных материалов в отношении антибиотико-резистентного штамма *E.coli* K261. Было показано, что модификация частицами BN и BN/Ag приводит к выраженным антибактериальным свойствам, сохраняющимся даже после стирки/выдержке ткани в воде в течение 24 ч.

Таким образом, было установлено, что ткань, пропитанная ДЭТА-модифицированными частицами BN и BN/Ag, является гидрофобной, а также обладает выраженными антибактериальными свойствами, что делает данную ткань перспективной не только для спортивной, но и повседневной уличной одежды.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Соглашение 20-19-00120).

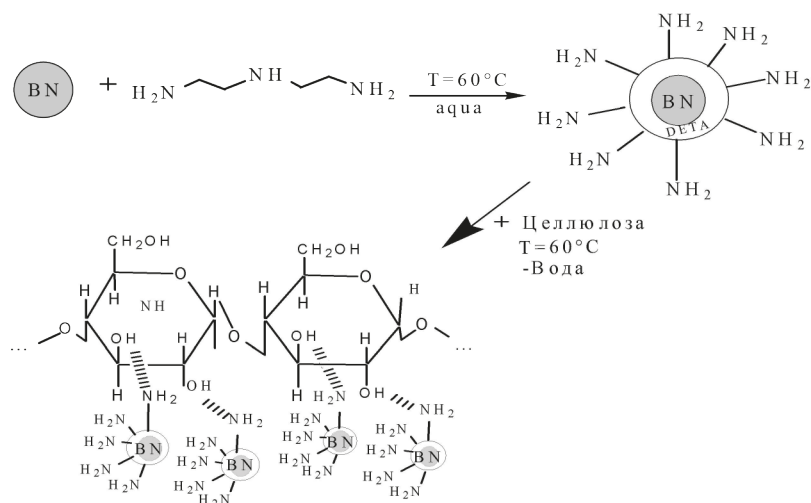


Рис. 1. Схема обработки ткани частицами BN или BN/Ag

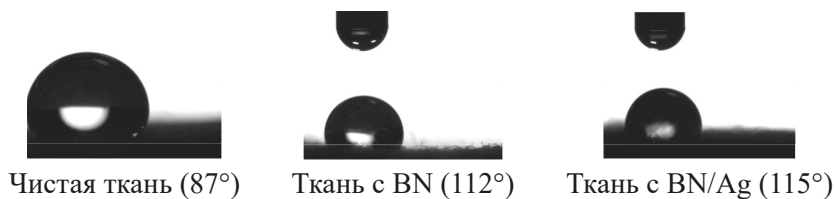


Рис. 2. Угол смачивания модифицированной ткани

Список литературы

1. Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Y., Kovalskii A.M., & Matveev A.T. et al. // *BN nanoparticles with petal-like surface as anticancer drug delivery system. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015. – V. 7. – P. 17217–17225.
2. Gudz K.Y., Permyakova E.S., Matveev, et al. // *Pristine and Antibiotic-Loaded Nanosheets / Nanoneedles-Based Boron Nitride Films as a Promising Platform to Suppress Bacterial and Fungal Infections. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020. – V. 12. – P. 42485–42498.

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТАНТАЛА (V) ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕРАНОСТИКЕ

Д.А. Трефилина

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.В. Кривошапкин

Национальный исследовательский университет ИТМО

197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, volkova@scamt-itmo.ru

Используемые в настоящее время методики лечения рака не являются в полной мере удовлетворительными как для уничтожения раковых клеток, так и для сохранения жизненных функций здоровых клеток.

Альтернативой существующим органическим препаратам являются неорганические наночастицы, способные одновременно визуализировать опухоли и метастазы за счет своего небольшого размера с помощью компьютерной томографии [1], таргетно доставлять лекарства [2], а также убивать раковые клетки путем высвобождения энергии в результате возбужде-

ния рентгеновскими лучами, магнитными полями.

Проведенные в нашей лаборатории исследования показали, что наночастицы Ta_2O_5 являются биосовместимыми и обладают хорошими контрастными свойствами [1]. Теоретические расчеты фактора увеличения дозы показали, что наночастицы Ta_2O_5 имеют большую перспективу в качестве радиосенсибилизаторов [3]. Таким образом, исследование влияния морфологии, условий синтеза и других параметров на радиосенсибилизирующие свойства Ta_2O_5 является перспективной задачей.

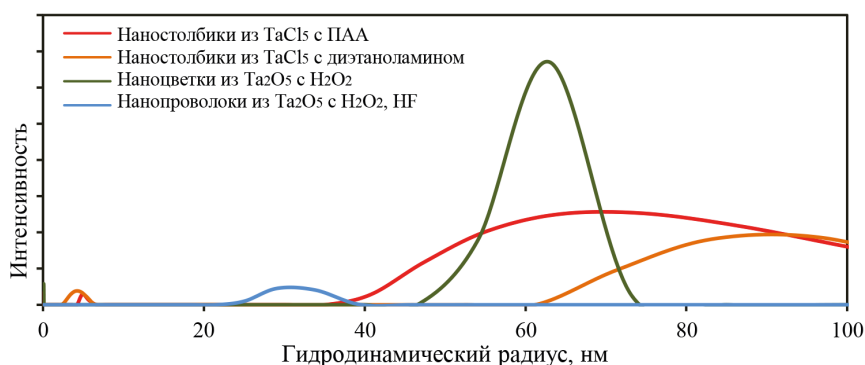


Рис. 1. Гидродинамические радиусы наночастиц Ta_2O_5

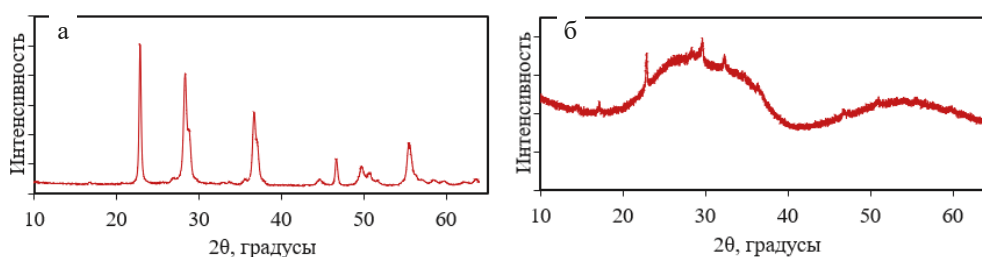


Рис. 2. Дифрактограммы частиц, полученных из $TaCl_5$ с использованием а) ПЭГ, б) диэтанолamina

Мы предполагаем, что наночастицы в форме наноцветков, наностолбиков и нанопроволок будут проявлять наилучшие свойства. В статьях сообщается о том, что такие частицы получают сольвотермальным методом из металлического тантала [4], оксида тантала [5], н-бутоксид тантала [6] и хлорида тантала [7].

Общая методика синтеза выглядит следующим образом: в тефлоновом стакане смешивают прекурсор тантала, изопропанол, стабилизатор и гидролизующий агент. Тефлоновый стакан со смесью помещают в автоклав и нагревают до 80–200 °С в течение 12–24 часов. Полученный золь подвергают сушке в сушильном шкафу, после чего продукт прокаливают при 700 °С в течение 2–4 часов.

Данные по гидродинамическим радиусам образцов (рисунок 1) показывают присутствие наноразмерных частиц.

Из полученных дифрактограмм (рисунок 2) видно, что диэтаноламин, в отличие от полиэтиленгликоля (ПЭГ), препятствует образованию

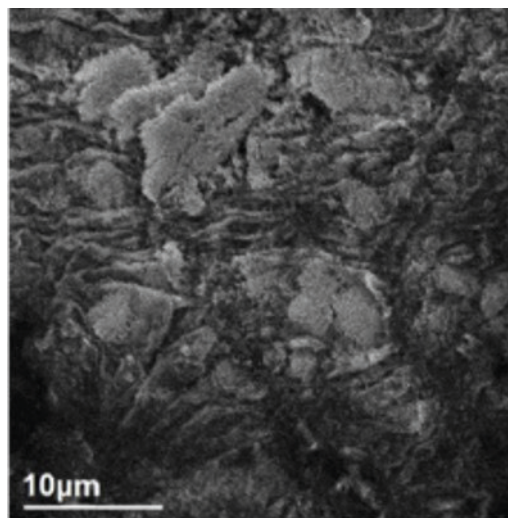


Рис. 3. СЭМ изображение Ta_2O_5 , полученного из $TaCl_5$ с добавлением ПЭГ

кристаллической решетки Ta_2O_5 . С помощью СЭМ было получено изображение наночастиц Ta_2O_5 , синтезированных с добавлением полиэтиленгликоля (рисунок 3).

Список литературы

1. Koshevaya E. // *J. Mater. Chem. B. J. Mater.*, 2020. – Vol. 8. – P. 8337–8345.
2. Bogusz K. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019. – Vol. 538. – P. 286–296.
3. Morozov V. // *Opt. Spectrosc.*, 2018. – Vol. 125 (1). – P. 104–106.
4. Guo Y. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2018. – Vol. 28. – P. 2473–2483.
5. Lü X. // *Dalton Trans.*, 2012. – Vol. 41. – P. 622–627.
6. Gömpel D. // *J. Mater. Chem. A.*, 2014. – Vol. 2 (21). – P. 8033–8040.
7. Jiang Q. // *J. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2016. – Vol. 122 (4). – P. 1–6.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

А.О. Уракова, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменова
Научный руководитель – д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rsurmenev@mail.ru

Введение. Применение магнитных носителей для таргетной доставки лекарств в онкологии и лечение заболеваний нервной системы привлекло большое внимание ученых и врачей. Однако, использование одного и того же источника внешнего воздействия (магнитного поля) для доставки и контроля высвобождения лекарства является затруднительным, а возможные локальные изменения физиологических условий не дают гарантии их успешного применения для высво-

бождения лекарства (например, использование изменения pH) [1]. В связи с этим, в последние годы ученые начали активную разработку «умных» гетероструктур, в частности, на основе магнитоэлектрических (МЕ) материалов. МЕ наноструктуры состоят и объединяют в себе преимущества пьезоэлектрических и магнитных/магнитострикционных материалов. Для точной адресной доставки МЕ носителей используется внешнее магнитное поле. После осуществления

успешной доставки используется переменное магнитное поле для изменений линейных размеров магнитоотрицательного материала, что, в свою очередь, приводит к деформации пьезоматериала и генерации электрического поля, которое высвобождает лекарство и оказывает воздействие на клетку. Для достижения максимального терапевтического эффекта необходимо проникновение МЕ наночастиц в клетку – одним из ключевых условий является размер наночастиц (менее 100 нм). Также, размеры МЕ наночастиц значительно влияют на их свойства. Кроме того, большинство исследователей используют для изготовления МЕ наноструктур такие токсичные материалы, как кобальт [2, 3] и никель [4].

Таким образом, целью работы является изучение существующих МЕ наноструктур и анализе их свойств для разработки биосовместимых аналогов с контролируемой морфологией и размерами.

Методы синтеза МЕ наноструктур. Основными методами синтеза являются гидротермальный метод [2, 3], послойное получение [1], техника влажного наслоения [5] и метод двух-

ступенчатого электрохимического анодирования [4].

Физические свойства МЕ наноструктур. Как видно из результатов (таблица 1), размеры большинства разработанных МЕ частиц превышают рекомендуемые [1, 4, 5]. Помимо размеров и химического состава, для эффективной адресной доставки, контроля за высвобождением лекарств для достижения терапевтического эффекта важен контроль свойств МЕ наноструктур. Тогда как свойства МЕ наноструктур, включая токсичные $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ с размерами менее 200 нм, слабо изучены в литературе [2, 3].

Заключение. Проникновение в клетку большинства разработанных МЕ наноструктур не является возможным из-за их размеров. Кроме того, многие из них содержат токсичные элементы, а также их свойства слабо изучены. Следовательно, разработки новых биосовместимых МЕ наноструктур и исследования их свойств высоко востребованы для различных задач биологии и медицины.

Исследование выполнено при поддержке стипендии Президента РФ (СП-509.2021.4) и мегагранта (номер заявки 2020-220-08-9781).

Таблица 1. Параметры и свойства, разработанных МЕ наночастиц

Материал	Размер наночастицы	Магнитные свойства	ζ -потенциал	МЕ коэффициент
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [1]	длина – 22 мкм; диаметр – 58 нм (стержни)	–	–36,2 мВ	–
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [2]	диаметр – 50 нм (сферы)	$0,236 \times 10^6$ А/м	–	$10,25 \text{ мкВ} \times \text{нм}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [3]	диаметр – 30 нм (сферы)	40 эме/Г	–	$0,01 \text{ мкВ} \times \text{нм}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$
Ni/PVDF [4]	диаметр – 72 нм; длина – 7 мкм (стержни)	0,057 эме/Г	–24 мВ	–
FeGa/PVDF-TrFE [5]	250 нм (стержни)	–	–	$9,4 \times \text{мкВ} \times \text{нм}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$

Список литературы

1. Lu Liu et.al // *Advanced functional materials*, 2020. – Vol. 30. – P. 1910108.
2. Soutik Betal et.al // *Scientific reports*, 2018. – Vol. 8. – P. 1–9.
3. Abhignyan Nagesetti et.al // *Scientific reports*, 2017. – Vol. 8. – P. 1–9.
4. Margarida M et.al // *ACS Applied Bio Materials*, 2021. – Vol. 4. – P. 559–570.
5. Xiang-Zhong Chen et.al // *Advanced functional materials*, 2020. – Vol. 29. – P. 1063–1069.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА

А.А. Федоров^{1,2}, В.А. Кузнецов^{1,2}, Б.Ч. Холхоев³
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник В.А. Кузнецов^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, andrew_fedorov_1999@mail.com

В настоящий момент сенсорная электроника активно развивается, и для создания электронных компонентов и устройств на их основе разрабатываются новые материалы, отвечающие различным требованиям, в частности требованиям к высокой гибкости и температурной устойчивости. Одними из перспективных материалов, которые могут соответствовать таким требованиям, являются теплостойкие полимерные композиционные материалы. Среди множества доступных полимерных матриц для композитов выделяется полибензимидазол, благодаря своим механическим свойствам и устойчивости к воздействию повышенных температур. Сам по себе полибензимидазол является диэлектриком, и для использования его в электронике в качестве электропроводящего элемента в его матрицу необходимо внедрить проводящую фазу. Ранее были проведены работы по исследованию тензорезистивных свойств композитов на основе полибензимидазола, в которых в качестве проводящей фазы были использованы графитовые наночастицы – малослойный графен и графитовые нанопластины [1].

Одними из важнейших характеристик материалов, используемых в электронике, являются

электросопротивление и его зависимость от различных внешних воздействий, таких как, например, температура и деформация. Для указанных композитов были исследованы температурные зависимости электросопротивления при низких температурах [2], и задачей настоящей работы было исследовать область повышенных температур.

Для композитов на основе матрицы полибензимидазола с малослойным графеном и графитовыми нанопластинами с концентрациями проводящей фазы 0,75% и 2,00% (масс.) и 17% и 45% (масс.) соответственно были измерены и проанализированы температурные зависимости электросопротивления в диапазоне температур от комнатной до 300 °С.

Исследование показало, что циклы нагрев-охлаждение не приводят к деградации электросопротивления. В работе проводится анализ изменения характера кривых электросопротивление-температура в зависимости от концентрации проводящей фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта №19-42-543018.

Список литературы

1. Кузнецов В.А., Холхоев Б.Ч., Макотченко В.Г. [и др.] // *Наноиндустрия*, 2019. – №1. – С. 48–58.
2. Kuznetsov V.A., Lavrov A.N., Kholkhoev B.Ch. [et al.] // *J. Contemp. Phys.*, 2020. – V. 55. – P. 57–62.

СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $BaO-Nb_2O_5-P_2O_5$: УСЛОВИЯ СИНТЕЗА, ОБЛАСТЬ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ю.А. Фирсова

Научный руководитель – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева В.Н. Сигаев

РХТУ им. Д.И. Менделеева

125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, vlad.sigaev@gmail.com

АО «Лыткаринский завод оптического стекла»

140080, Россия, Московская область, г. Лыткарино, ул. Парковая, д. 1, prk-74@lzos.ru

Актуальность исследований и разработок высокопреломляющих стекол, и в частности, стекол с высоким содержанием оксида ниобия, определяется постоянно возрастающими требованиями к четкости передачи оптических изображений, быстрым ростом номенклатуры оптических приборов, стремлением к экологической чистоте производства, и запрещением использовать сырьевые материалы, относящиеся к первому классу опасности. Работы [1–2] свидетельствуют о том, что на основе системы $BaO-Nb_2O_5-P_2O_5$ (BNP) можно получить стекла с показателем преломления (ПП) $n_d \geq 1,70$ и относительно высокой химической стойкостью.

Используя данные [3], нами подобраны составы BNP стекол с высокими значениями ПП и синтезированы в корундовых тиглях, тиглях из кварцевого стекла и тиглях из кварцевой керамики объемом 70 и 200 мл в печи с карбидокремниевыми нагревателями шахтного типа при $T = 1380-1420^\circ C$, $T_{отж.} = 600-760^\circ C$ (в зависимости от значений температуры стеклования, определенной методом ДТА). Для синтеза использовали сырьевые материалы марки ОСЧ: $Ba(PO_3)_2$, H_3PO_4 , Nb_2O_5 , $BaCO_3$.

Методом гидростатического взвешивания определена плотность стекол, которая лежит в диапазоне $4,14-4,33 \text{ г/см}^3$, что подтверждает перспективность использования BNP стекол в качестве высокопреломляющих сред с низкой по сравнению со свинецсодержащими стеклами плотностью. ПП был оценен методом Лодочникова и находится в пределах $1,73 \leq n_d \leq 1,91$. Результат определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) показал, что изменение содержания Nb_2O_5 с 16 до 33 мол. % снижает значения ТКЛР (с 96 до 78) $\cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Установлено, что при введении P_2O_5 в количестве 25–66 мол. % стекла приобретают насыщен-

ный синий цвет за счет повышения кислотности расплава, при которой происходит изменение степени окисления ниобия и образованию катионов Nb^{4+} , придающих стеклу синюю окраску [1]. В случае соотношения $BaO/Nb_2O_5 \geq 1,5$ возможно получение стекол с достаточно низкой кристаллизационной способностью. Вероятно, при содержании Nb_2O_5 от 25–37,5 мол. % в BNP системе катионы ниобия ведут себя не как модификаторы сетки, а как слабый стеклообразователь. При более высоком содержании Nb_2O_5 стекла склонны к кристаллизации в результате образования соединений $BaO \cdot Nb_2O_5 \cdot P_2O_5$, $BaNb_8O_{14}$ или $Ba_3Nb_{16}O_{23}$. Измерения светопропускания демонстрируют хорошую прозрачность BNP стекол в диапазоне 360–2600 нм, коэффициент светопропускания равен 88 % при толщине 2 мм. По результатам варок стекол построена трехкомпонентная диаграмма $BaO-Nb_2O_5-P_2O_5$, на которой обозначена область стеклообразования.

Таким образом, нами синтезированы стекла в BNP системе с содержанием BaO 17–68 мол. %, Nb_2O_5 10–50 мол. %, P_2O_5 17–80 мол. %. Данные стекла обладают повышенной агрессивностью к стекловаренным сосудам из кварцевого стекла, корунда и кварцевой керамики. Установлена повышенная склонность к кристаллизации стекол в области температур 700–730 °С, в результате которой образуются ниобаты бария сложных модификаций. Составы стекол, обладающие минимальной склонностью к кристаллизации, содержат Nb_2O_5 от 16 до 37,5 мол. %, а соотношение BaO/Nb_2O_5 должно быть больше или равно 1,5. Сужение границ стеклообразования при увеличении объема навариваемого стекла требует дальнейших уточнений химического состава и технологических условий выработки и отжига стекла при переходе к промышленным объемам получения.

Список литературы

1. Щеглова З.Н., Авлас Т.В. Стеклообразование и некоторые свойства стекол системы $BaO-Nb_2O_5-P_2O_5$ // Физика и химия стекла. Том 16, №6, 1990. – С. 879–883.
2. Ladislav Koudelka, Petr Kalenda, Petr Mošner, Lionel Montagne, Bertrand Revel // Structure and properties of barium niobophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 459 (2017). – P. 68–74.
3. Информационная система MDL SciGlass.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИБКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО АССИМЕТРИЧНОГО ТОКА

А.В. Храменкова, А.И. Изварин

ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

346428, Россия, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, anna.vl7@yandex.ru

Электродные материалы и новые способы их синтеза играют значительную роль в разработке высокоэффективных накопителей энергии [1]. Перспективными электрохимическими накопителями энергии являются суперконденсаторы, благодаря значительной плотности мощности, высокой скорости заряда-разряда и способности к обратимому циклированию [2].

Большой практический интерес с этой точки зрения представляют собой оксиды переходных металлов ввиду своей доступности, дешевизны, экологичности, широкому электрохимическому окну [3].

Оксидные соединения молибдена, кобальта, железа, марганца, ванадия и вольфрама характеризуются многочисленными возможными устойчивыми степенями окисления данных металлов, а также дефектными слоистыми структурами, что облегчает протекание RedOx процессов [4].

В данной статье приведены результаты по получению гибких электродных материалов на основе оксидов молибдена, кобальта, железа, марганца, ванадия и вольфрама на поверхности углеродной ткани марки Урал Т22Р и исследованию их морфологии, структуры и зарядового состояния элементов поверхностных слоев.

В качестве электрохимической ячейки использовали электролизер, объем которого составил 0,25 л. Электролиз проводили при перемешивании электролита с использованием магнитной мешалки. Рабочим электродом служили прямоугольные образцы из углеродной ткани марки Урал Т22Р, в качестве противоиэлектрода использовали нержавеющую сталь. В со-

став электролита входили соли двухвалентного железа, кобальта, марганца, молибдена, лимонная и борная кислоты. Показатель асимметрии β (соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов) составил 2,2. Электролиз проводили при температуре 60–65 °С, рН 4–5. Время электролиза составило 40 мин.

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава полученных гибких электродных материалов использовали растровый электронный микроскоп Quanta 200, совмещенный с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30 в единую исследовательскую установку (оборудование ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ)). Фазовый анализ определяли с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007). Съемку проводили на излучении $CuK_{\alpha 1}$ (длина волны 1,5406 Å) со скоростью 5 град•мин⁻¹. Расшифровку дифрактограмм осуществляли с использованием базы данных PDF-2. Исследования полученных гибких электродных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) осуществляли на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401 с MgK α -возбуждением при постоянной энергии пропускания полусферического анализатора 50 эВ. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Анализ СЭМ – изображений показал, что структура поверхности разработанных электродных материалов носит слоистый характер, при этом следует отметить, что в целом поверхность имеет фибриллярное строение с диаме-

тром филамента 6–8 мкм. По данным РФЭС, основу поверхностных слоев полученных электродных материалов составляют оксиды молибдена с незначительным содержанием железа, марганца, вольфрама. Молибден окислен преимущественно до состояния +6, железо – до +2 и +3, марганец – не ниже +3.

Список литературы

1. Minakshi M., Mitchell D.R.G., Baur C et al. // *Nanoscale Adv.*, 2019. – V. 1. – P. 565–580.
2. Zheng J.H., Zhang R.M., Yu P.F., Wang X.G. // *Journal of Alloys and Compound*, 2019. – V. 772. – №25. – P. 359–365.
3. Gupta S.P., Nishad H.H., Chakane S.D. et al. // *Nanoscale Adv.*, 2020. – V. 2. – P. 4689–4701.
4. Shah H.U., Wang F., Javed M.S. et. al. // *Ceramics International*, 2018. – V. 44. – №4. – P. 3580–3584.

Разработанные материалы на поверхности углеродной ткани согласно литературным данным являются перспективными электродными материалами для суперконденсаторов, что требует дальнейшего подробного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3068.2021.1.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА БЕЛКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

П.В. Храмцов

Научный руководитель – д.б.н., профессор М.Б. Раев

Пермский государственный университет

614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, khramtsov Pavel@yandex.ru

Желатин – это продукт, получаемый в результате гидролиза коллагена, основного белка соединительной ткани. Гидролиз коллагена проводят при помощи воздействия на белок высокой температурой, а также кислотой либо щелочью. В результате такой обработки получается желатин типа А с изоэлектрической точкой при рН 7–9 (при обработке кислотой) или типа В с изоэлектрической точкой при рН ≈ 4,6 (при обработке щелочью). Основными источниками желатина являются свиные и бычьи шкуры, кости, сухожилия и хрящи. Помимо этого, желатин производят из соединительных тканей рыб и других животных. Еще одной существенной характеристикой желатина является число Блума, отражающее прочность студня, который образует желатин. Чем выше число Блума, тем прочнее студень. Обычно оно варьирует в пределах от 50 до 300 блум. Число Блума в существенной степени зависит от молекулярной массы желатина: чем выше число Блума, тем больше молекулярная масса желатина [1].

Желатин является доступным, биосовместимым и низкоиммуногенным биополимером, который к тому же содержит в своем составе RGD-последовательности, обуславливающие его способность взаимодействовать с интегринными клетками [2]. Благодаря совокупности перечисленных свойств желатин и наночастицы на его основе нашли ряд применений в биотехноло-

гии, биомедицине и пищевой промышленности. В частности, наночастицы желатина используют как компонент межклеточного матрикса при 3D-культивировании клеток и «чернил» при биопечати, носитель. Желатиновые наночастицы служат переносчиками лекарственных средств, стабилизаторами эмульсий в пищевой промышленности и т.д. [3–5].

В ходе проведенных исследований был разработан и оптимизирован метод синтеза желатиновых наночастиц, основанный на принципе десольватации. Технология десольватации подразумевает добавление к раствору желатина плохого растворителя, способного смешиваться с водой (чаще всего это ацетон, этанол, ацетонитрил и т.д.). Ранее метод десольватации уже был использован для синтеза желатиновых наночастиц. Особенностью использованного нами подхода является одномоментное добавление плохого растворителя к раствору желатина без перемешивания. Мы установили, что перемешивание способствует агрегации молекул желатина и образованию осадка. Синтез наночастиц осуществляли следующим образом. К 4 мл 10 мг/мл раствора желатина с рН 10 добавляли 12 мл 95% этанола, после 30 мин инкубации к смеси добавляли 90 мкл 8% глутарового альдегида для ковалентной сшивки сформированных наночастиц. Наночастицы отмывали при помо-

щи нескольких циклов центрифугирования при 20000 g в течение 30 мин.

Описанный метод позволяет синтезировать наночастицы размером 180 нм с индексом полидисперсности менее 0,2. Варьируя pH и концентрацию раствора желатина, а также объем плохого растворителя можно регулировать размер наночастиц в пределах от 120 до 500 нм.

Преимуществами описанного метода является возможность синтезировать наночастицы из желатина с любым числом Блума. Традиционные подходы к синтезу желатиновых наночастиц

методом десольватации, требуют осуществлять предварительное осаждение низкомолекулярных фракций, а также длительное контролируемое перемешивание раствора желатина и медленное (несколько мл/мин) добавления плохого растворителя [6]. Предложенный нами метод позволяет преодолеть эти ограничения и существенно упростить синтез желатиновых наночастиц.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-015-00408 А.

Список литературы

1. Gomez-Guillen M.C., Gimenez B., Lopez-Caballero M.E., Montero M.P. // *Food Hydrocolloids*, 2011. – V. 25. – I. 8. – P. 1813–1827.
2. Bello A.B., Kim D., Kim D., Park H., Lee S.H. // *Tissue engineering. Part B, Reviews*, 2020. – V. 26. – I. 2. – P. 164–180.
3. Clark C.C., Aleman J., Mutkus L., Skardal A. // *Bioprinting*, 2019. – V. 16. – статья № e00058.
4. Feng X., Dai H., Ma L., Fu Y., Yu Y., Zhou H., Guo T., Zhu H., Wang H., Zhang Y. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020. – V. 196. – статья № 111294.
5. Varanko A., Saha S., Chilkoti A. // *Advanced drug delivery reviews*. – V. 156. – P. 133–187.
6. Geh K.J., Hubert M., Winter G. // *Journal of microencapsulation*, 2016. – V. 33. – I. 7. – P. 595–604.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА

П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, rsurmenev@mail.ru

Введение. Поли-3-оксибутират (ПОБ) – один из наиболее широко используемых синтетических биоразлагаемых полимеров в тканевой инженерии из-за отсутствия токсичности продуктов его метаболизма. Кроме того, ПОБ обладает пьезоэлектрическими свойствами, которые позволяют оказывать электромеханическую стимуляцию клеток, что ускоряет восстановление поврежденных тканей, в особенности, при применении 3D скэффолдов, имитирующих внеклеточный матрикс [1]. Однако, кристаллическая структура ПОБ, определяющая его пьезосвойства, до сих пор недостаточно полно изучена. Доминантная орторомбическая α -фаза ПОБ [2] демонстрирует сдвиговые пьезоэлектрические константы (d_{14} , d_{25} , d_{36}) [3], изучение которых является трудной научно-технической задачей даже с помощью высокотехнологических методов, как сканирующая зондовая микроскопия

(СЗМ). Таким образом, цель данной научно-исследовательской работы заключается в моделировании прямого и обратного пьезоэффектов микроволокна на основе ПОБ.

Методы. Моделирование прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов ПОБ волокна (рис. 1) длиной 4 мкм и радиусом кривизны 2 мкм было выполнено с помощью метода конечных элементов в Comsol Multiphysics v.5.6 (Швеция). Плоская поверхность волокна, представляющая собой заземленную подложку, была статична. При моделировании прямого пьезоэффекта давление составляло 1 МПа (рис. 1а). При обратном пьезоэффекте разность потенциалов между заземленной подложкой и линией длиной 50 нм в верхней части волокна (рис. 1б), имитирующей область контакта волокна с проводящим зондом СЗМ, составляла 9 В. Значения матрицы упругих свойств α -фазы ПОБ [2] и

пьезоэлектрических коэффициентов $d_{14} = -1$ или -2 пК/Н [4]; $|d_{25}| = |-d_{14}|$; $d_{36} = d_{25}$ взяты из литературных данных.

Результаты и их анализ. Из полученных результатов видно, что при прямом пьезоэффекте максимальные значения пьезопотенциала α -фазы ПОБ различной полярности наблюдаются в радиальном направлении вблизи заземленной подложки (рис. 1а). Кроме того, при обратном пьезоэффекте «скручивающее» смещение (деформация) наблюдается в верхней части волокна (50 нм), имитирующей область контакта с зондом СЗМ (рис. 1б).

Также, видно (таблица 1), что двукратное увеличение значений сдвиговых пьезоэлектри-

ческих констант α -фазы ПОБ приводит к пропорциональному увеличению максимальных значений пьезоотклика – потенциала и смещения (деформации) волокна.

Заключение. Полученные результаты моделирования пьезоотклика α -фазы ПОБ волокон будут необходимы при изучении электромеханических свойств других кристаллических фаз ПОБ, а также анализе биологического взаимодействия имплантатов на основе ПОБ в динамических механических условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ №20-63-47096 и стипендии Президента РФ (СП-509.2021.4).

Таблица 1. Максимальное значение потенциала/смещения

Константы, пК/Н	Потенциал, мВ	Смещение, пм
$d_{14} = -1$; $d_{25} = 1$; $d_{36} = 1$	3,07	$x - 1,1$; $y - 2,2$; $z - 0,3$
$d_{14} = -2$; $d_{25} = 2$, $d_{36} = 2$	6,14	$x - 2,1$; $y - 4,3$; $z - 0,7$

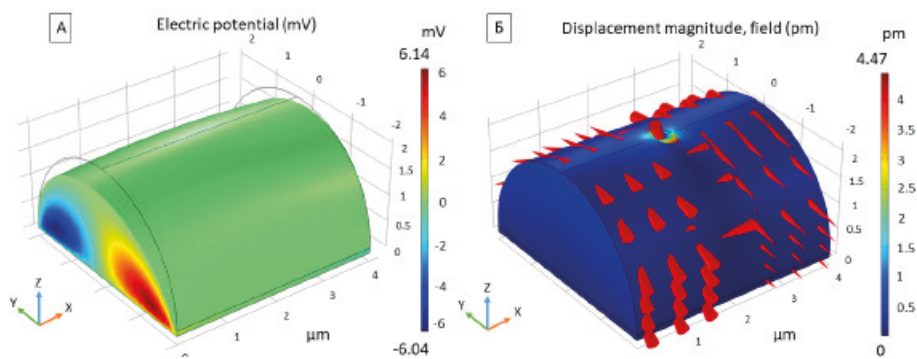


Рис. 1. (а) Распределение потенциала при прямом пьезоэффекте; (б) Распределение смещения при обратном пьезоэффекте

Список литературы

1. Chernozem R.V., et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019. – №11. – P. 19522–19533.
2. Wang H., Tashiro K. // *ACS Macromolecules*, 2016. – №49. – №2. – 5810–594.
3. Най Дж. *Физические свойства кристаллов.* – М.: Издательство Иностранной литературы, 1960. – 152 с.
4. Tandon V., et al. // *Acta Biomaterialia*, 2018. – №73. – 1–20.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ ПРОВОЛОЧЕК КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZnO–Ag С ПОВЫШЕННОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

В.Р. Чжоу¹, О.В. Бакина², Л.Б. Наумова¹
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Б. Наумова¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, ovbakina@ispms.tsc.ru

В настоящее время ведутся работы по разработке новых наноматериалов для применения в различных областях, таких как оптоэлектроника, катализ, медицина, фотоэлектроника, биосенсоры и др. Одним из наиболее перспективных материалов для данных областей применения являются нанокompозиты на основе оксида цинка, что обусловлено его высокой химической стабильностью, фотоэлектронными свойствами, антимикробной активностью, низкой токсичностью и стоимостью [1]. Модификация наночастиц ZnO является перспективным подходом для улучшения его оптических и антибактериальных свойств. Лучшим кандидатом в качестве добавки к широкозонному ZnO является серебро, обладающее большим ионным радиусом и минимальной орбитальной энергией [2]. Комбинируя серебро и оксид цинка, можно получить возможность активации наночастиц, содержащих широкозонный полупроводник ZnO видимым светом. Кроме того, совмещение двух антибактериальных компонентов может дать синергетический эффект антибактериальной активности ZnO и Ag ZnO.

В данной работе были получены наночастицы ZnO–Ag с различным содержанием серебра совместным электрическим взрывом двух скрученных между собой проволок из цинка и серебра в кислородосодержащей атмосфере (80 % об. Ar+20 % об. O₂). Была исследована морфология и размер наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии, фазовый состав – методом рентгеноструктурного анализа. Фотокаталитическая активность наночастиц была исследована на примере реакции разложения модельного красителя метиленового голубого при облучении видимым светом ($\lambda=500$ нм). Антимикробная активность была оценена с помощью стандартного суспензионного метода в вариации микропланшетного метода в соответствии с M07-A9 CLSI 2012 в отношении бактерий MRSA ATCC 43300 and *E. coli* ATCC 25922.

В результате были получены наночастицы ZnO–Ag с содержанием серебра 12%, 28% и 45%. Морфология частиц независимо от их состава представлена янус-наночастицами, с четкой границей раздела фаз, частицы содержали только ZnO и серебро. (рис. 1а) Полученные

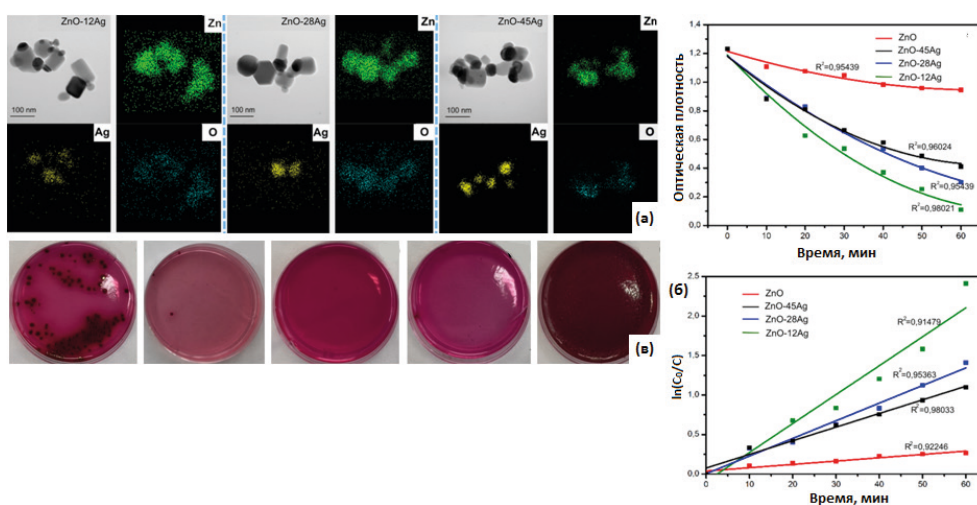


Рис. 1. ПЭМ-изображения (а), Фотокаталитическая активность (б), антибактериальная активность (в) полученных наночастиц ZnO–Ag

наночастицы обладали повышенной фотокаталитической и антибактериальной активностью по сравнению с наночастицами ZnO (60 нм). Наибольшую фотохимическую активность продемонстрировали наночастицы, содержащие 12 % масс. серебра. В присутствии данных наночастиц степень разложения метиленового голубого достигало 90% после 60 минут облучения видимым светом при $\lambda = 500$ нм (рис. 1б).

Однако, антибактериальная активность синтезированных образцов не зависела от содержа-

ния серебра, но была значительно выше по сравнению с частицами ZnO, что, возможно, связано с высвобождением ионов серебра и образованием большего количества активных форм кислорода (рис. 1в).

Таким образом, полученные наночастицы, проявляя повышенную антибактериальную и фотохимическую активность, являются перспективным материалом для очистки воды и борьбы с резистентными штаммами микроорганизмов.

Список литературы

1. Ali A., Phull A.-R., Zia M. // *Nanotechnology Reviews*, 2018. – V. 7. – №5. – P. 413–441.
2. Ghandomani S., Jamli-Sheini F., Yousefi R. // *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*, 2014. – V. 16. – №1. – P. 232–237.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.С. Чухарева^{1,2}, В.А. Кузнецов^{1,2}, Б.Ч. Холхоев³
 Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник В.А. Кузнецов^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет
 630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

³Байкальский институт природопользования СО РАН
 670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, alya.chukhareva@mail.ru

Полимерные композиционные материалы сегодня пользуются большим интересом исследователей. В частности, благодаря своим отличительным от классических полупроводников и металлов механическим свойствам они представляют интерес как перспективные чувствительные элементы датчиков механических величин для гибкой электроники. Для классических материалов электроники давно разработаны на достаточно хорошем уровне подходы к их защите от внешних воздействий, в том числе атмосферных. Новые полимерные композиционные материалы требуют дополнительных исследований для разработки такой защиты или для формирования ряда требований для использования их на практике.

Ранее нами был исследован ряд композитов на основе матрицы диэлектрического полимера полибензимидазола (ПБИ) с графитовыми наночастицами в качестве электропроводящей фазы с точки зрения использования их в качестве чувствительных элементов тензорезисторов [1, 2]. Одним из логических продолжений данной ра-

боты является исследование зависимости электросопротивления данных композитов от влажности воздуха, поскольку известно, что ПБИ обладает гигроскопичностью.

Во-первых, такое исследование необходимо для дальнейшего практического использования композитов, а во-вторых, такие материалы могут быть перспективны с точки зрения использования их в качестве чувствительных элементов датчиков влажности.

В качестве экспериментальных образцов были выбраны образцы ПБИ с графитовыми нанопластинами с концентрацией 17% и 45% (масс.) и ПБИ с малослойным графеном с концентрацией 0,75 и 2,00% (масс.).

Эксперимент проходил поэтапно. Электросопротивление образца измерялось при комнатных условиях, далее образец помещался в камеру с установленной влажностью до 100% относительной влажности, выдерживался определенное время (до 60 мин.), после чего его обратно помещали в комнатные условия. Электро-

сопротивление измерялось четырехконтактным методом.

В докладе приводятся результаты временных зависимостей электросопротивления при различной влажности воздуха для серии образ-

цов с различной концентрацией проводящей фазы (графитовых наночастиц).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543018.

Список литературы

1. Кузнецов В.А. Дисс. ... канд. техн. наук. – Новосибирск: НГТУ, 2019. – 124 с.
2. Кузнецов В.А., Холхоев Б.Ч., Макотченко В.Г. [и др.] // *Наноиндустрия*, 2019. – №1. – С. 48–58.

АДСОРБЦИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА НА КСЕРОГЕЛЯХ TiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ, ПРИ АКТИВАЦИИ УФ ОБЛУЧЕНИЕМ

Е.С. Шалыгина, И.А. Фролов

Научный руководитель – д.х.н., профессор РУДН И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов

117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, 1032193079@pfur.ru

Чрезвычайную опасность для состояния экосистем олицетворяет использование ядохимикатов и избыточных количеств минеральных удобрений. Ежегодно на акрах земли распыляются инсектициды – яды, применяемые для подавления грибковых заболеваний растений. Все они являются крайне токсичными. Нитрофенолы относятся к таким вредным веществам, что подтверждается ПДК. Согласно ГН 2.1.5.689-98, ПДК 4-нитрофенола (4-НФ) в воде хозяйственно-питьевого водопользования достигает 0,01 мг/л (2-ой класс опасности) [1].

Извлечение нитрофенолов с применением оксидов с развитой поверхностью, синтезируемых по гелевой технологии, представляет собой эффективный, простой и быстрый метод очистки сточных вод. Первостепенную важность занимает исследование адсорбционной способности фотокатализатора TiO_2 и изменение этой характеристики в зависимости от синтеза, состава сорбента и адсорбционных условий, а также УФ облучения [2]. Увеличение фотоактивности TiO_2 достигается допированием в состав адсорбента наночастиц благородных металлов даже в малом количестве ($\leq 1\%$) [3].

В данной работе было изучено адсорбционное удаление 4-НФ из кислого, нейтрального и щелочного водного раствора с применением ксерогелей диоксида титана, полученных из разных $\text{Ti}(\text{OR})_4$ -прекурсоров без и с добавлением Ag в гель.

Гелевый синтез образцов. Были получены прозрачные вязкие органогели TiO_2 из этоксида (**Et**), изопропоксида (**iPr**) и бутоксида (**But**) титана в реакционной смеси с триэтиленгликолем и изопропанолом при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 10 минут. После органогели были разделены на две части для приготовления образцов без и с введением соли серебра. Было 3 этапа термообработки: 1) высушивание при 90 °С (4 ч.), 2) термообработка при 125 °С (1 ч.) и 3) при 450 °С (3 ч). Порошки без Ag имели светло-жёлтый оттенок, а с Ag – сероватый оттенок.

Тестирование адсорбции 4-нитрофенола (4-НФ) проводили при комнатной температуре с использованием метода спектрофотометрии (B-1200 Ecoview). В раствор 4-НФ были добавлены 0,1 М HNO_3 или 0,1 М NH_4OH , а в нейтральный раствор – тот же объем воды. Значения экстинкции E (л/(моль • см)) равны 7941 (аналитическая полоса 310 нм, рН 4,32), 3064 (400 нм, рН 7,03) и 12378 (400 нм, рН 9,56) для кислой, нейтральной и щелочной среды, соответственно. В адсорбционных системах содержалось 40 мг порошкового сорбента и 20 мл раствора 4-НФ одинаковой начальной концентрации. Предварительное облучение (10 мин) навесок сорбентов проводилось с использованием ртутной лампы с широкополосным спектром УФ диапазона. Гиббсовская адсорбция 4-НФ опре-

делялась через 5 дней выдерживания в темноте адсорбционных систем.

Результаты. На рис. 1 сопоставлены процентные изменения гиббсовской адсорбции 4-НФ в разных средах для образцов TiO_2 с разными прекурсорами, УФ обработкой (Γ^*) и без (Γ), а также не содержащих (1) и содержащих серебро (2).

Видно, что изменения $\Delta\Gamma$ положительные за исключением трех систем. Так, активирующий эффект УФ облучения ксерогелей в адсорбции 4-НФ весьма существенный и он зависит от типа прекурсора, среды и добавки серебра. Особо результативным является УФ облучение сорбента

TiO_2 (Et) в условиях кислой среды. Присутствие Ag с УФ облучением ксерогелей повышает адсорбцию на ~40% в условиях нейтральной среды. Более низкий эффект в щелочной среде.

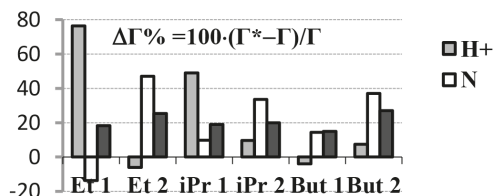


Рис. 1. Изменение адсорбции 4-НФ в условиях кислой (H^+), нейтральной (N) и щелочной (OH^-) среды. Ошибка $\Delta\Gamma$ ниже 5–7%

Список литературы

1. Zhang H., Jiang M., Xia Q., Zhang D. Decomposition of 4-nitrophenol by ozonation in a hollow fiber membrane reactor // *Chemical Engineering Communications*, 2010. – V. 197. – №3. – P. 377–386.
2. Elfanaoui A. et al. Optical and structural properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. – V. 36. – №6. – P. 4130–4133.
3. Teh C.M., Mohamed A.R. Role of titanium dioxide and ion doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenol 151 compounds and dyes) in aqueous solutions: A review // *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. – V. 509. – P. 1648–1660.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРИКЛАЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННОЙ СРЕДЕ

В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Периклаз широко используется для футеровки ковшей в сталеплавильном производстве, из-за его превосходной термостойкости, устойчивости к шлаку, а также за счет высоких механических свойств [1, 2]. Обычно периклазовые покрытия изготавливаются из плотных спеченных или плавленых агрегатов, порошков магнезита [3, 4]. В данной работе представлены результаты экспериментов плавления магнезита в воздушно-плазменной среде. Исследован фазовый состав продукта плавления.

На рисунке 1 представлена картина соприкосновения и последующего воздействия воздушно-плазменной струи с магнезиальной породой.

Принцип и действие используемого плазмотрона в работе описан в [5, 6]. В экспериментах

использовалась магнезиальная порода (Савинское месторождение, Иркутская область). Из рисунка 1 видно, что процесс полного плавления образца составляет не более 0,15 с.

На рисунке 2 представлены рентгенодифракционные спектры исходной магнезиальной породы и продукта плавления полученного в воздушно-плазменной среде.

Исходная магнезиальная порода состоит из гидросиликата магния ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), магнезита (MgCO_3), доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}$), гидроксид магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Воздушно-плазменная среда позволила получить периклаз (MgO) без примесей. Таким образом, полученные результаты показывают, что с использованием энергии термической плазмы, возможно, эффективно получать периклазовый продукт.

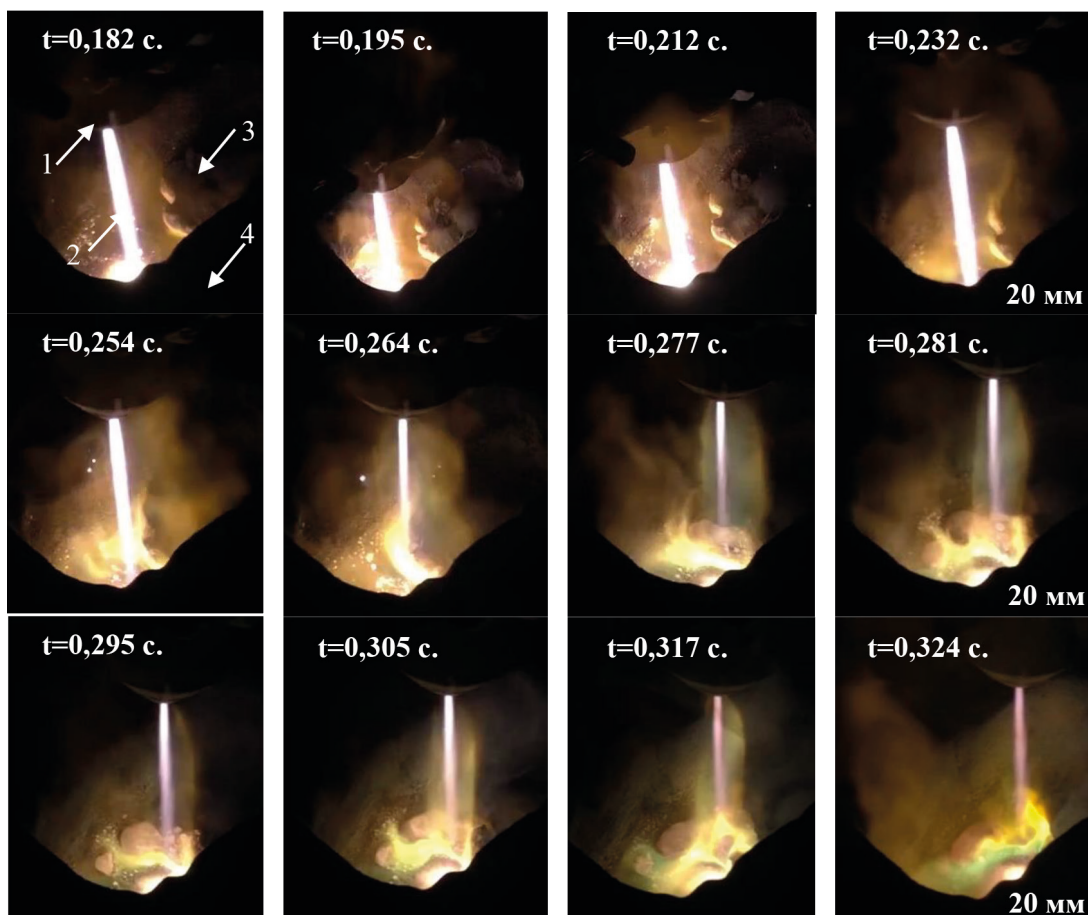


Рис. 1. Картина взаимодействия воздушно-плазменной струи с магнезиальной породой: 1 – плазматрон (катод); 2 – плазменная струя; 3 – магнезиальная порода; 4 – графитовый анод

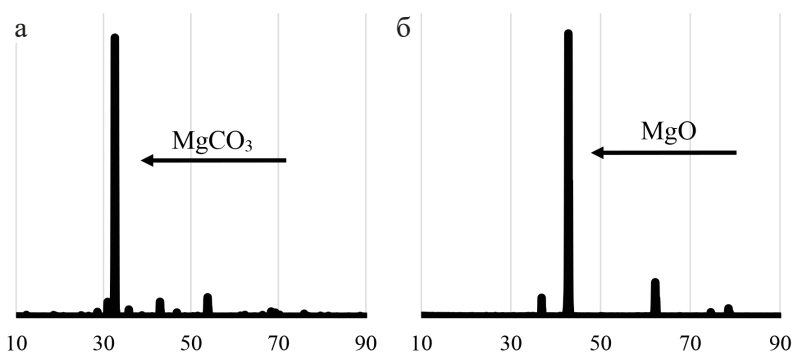


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры: а – исходное состояние; б – продукт плавления

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-79-10102).

Список литературы

1. Kats Y.L. et al. // *Metallurgist*, 2019. – V. 63. – №3–4. – P. 228–237.
2. Yan W. et al. // *Journal of the European Ceramic Society*, 2018. – V. 38. – №12. – P. 4276–4282.
3. Borovik S.I., Soldatov A.I. // *Refractories and Industrial Ceramics*, 2018. – V. 59. – №1. – P. 27–31.
4. Krasnyanskii M.V. et al. // *Metallurgist*, 2017. – V. 61. – №1–2. – P. 26–31.

5. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2017. – №1 (60). – С. 144–148.
6. Власов В.А., Волокитин О.Г., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. // Инженерно-физический журнал, 2016. – Т. 89. – №1. – С. 143–147.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ХЕМОСОРБЕНТОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

А.Ж. Шешковас

Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник Ж.В. Веселовская

Новосибирский Государственный Университет

Институт катализа СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

В связи с проблемой высокого спроса на углеродсодержащее сырье и, как следствие, повышения концентрации углекислого газа в атмосфере, пагубно влияющего на здоровье человека и на экологическую обстановку в целом, всё больше внимания уделяется материалам, способным к концентрации CO_2 из воздуха и других газовых смесей. Одним из наиболее перспективных сорбентов углекислого газа являются ионные жидкости (ИЖ) ввиду ряда их свойств: нелетучесть, высокая термическая стабильность, возможность настраивания физико-химических свойств [1]. Основным недостатком ионных жидкостей – их высокая вязкость, которая является причиной низкой скорости поглощения CO_2 . Один из способов улучшения динамики хемосорбции – диспергирование ИЖ в порах носителей с развитой внутренней поверхностью.

В качестве объектов исследования были выбраны композиты на основе ИЖ с одним и тем же катионом – 1-этил-3-метилимидазолием (Emim) и анионами различных органических кислот: глицина (Gly), аланина (Ala) и уксусной кислоты (Ac). В работе также использовали альтернативный органический хемосорбент CO_2 – полиэтиленимин (PEI) со среднемассовой молекулярной массой $M_w \sim 800$. В качестве носителей использовались материалы с различной химией поверхности и пористой структурой: силикагель, активированный уголь и др. Целью работы было изучение зависимости сорбционных характеристик полученных композитных материалов от выбора носителя, концентрации ИЖ и условий сорбционного эксперимента.

Композитные сорбенты готовили методом пропитки пористой матрицы по избытку спиртовым раствором ИЖ или PEI с заданной

концентрацией. Сушку материала проводили сначала в термошкафу при температуре 50°C , а затем при 100°C в токе гелия. Измерение сорбционных и термических характеристик для полученных композитных материалов, а также исходных носителей и ИЖ проводили методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Сорбционную емкость материалов определяли при температуре 30°C с использованием газовых смесей CO_2 и He, содержащих от 2,5 до 33 об. % углекислого газа.

На рисунке 1 можно заметить, что диспергирование ИЖ приводит к значительному ускорению сорбции CO_2 . При этом величина сорбционной емкости по CO_2 зависит от выбора носителя. Так, при использовании газовой смеси, содержащей 2,5 % CO_2 , динамическая емкость за 40 минут для чистой ИЖ составляет 3,72 мг/г, а для композитного материала 50% [Emim][Gly]/ SiO_2

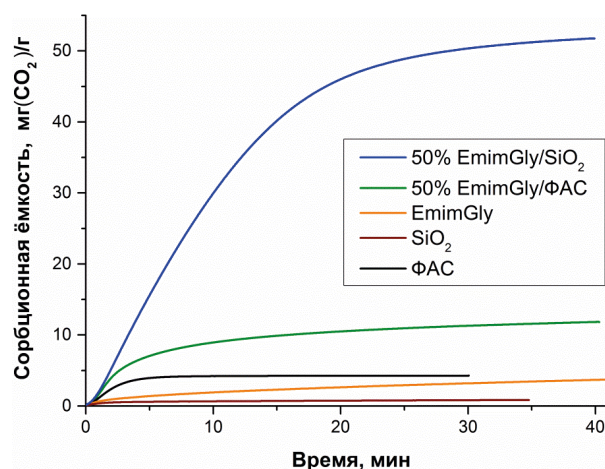


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции CO_2 для композитных сорбентов, индивидуальных носителей и ионной жидкости [Emim][Gly]

– 52 мг/г. Для немодифицированного пористого носителя (SiO_2) значение сорбционной емкости по CO_2 значительно ниже – 0,85 мг/г. При замене мезопористого силикагеля на микропористый активированный уголь марки ФАС сорбционная емкость композитного сорбента, содержащего 50 масс.% $[\text{Emim}][\text{Gly}]$, снижается до 11 мг/г, что, скорее всего, связано с блокировкой пор микропористого носителя. При увеличении массового содержания нанесенной ИЖ динамическая сорбционная емкость материала проходит через максимум, поскольку при определённой степени

заполнения пористого пространства носителя возникают диффузионные затруднения, существенно замедляющие скорость сорбции CO_2 .

Для материала 50% $[\text{Emim}][\text{Gly}]/\text{SiO}_2$ показано, что повышение концентрации CO_2 с 2,5 до 33 об.% значительно увеличило скорость сорбции и привело к повышению динамической ёмкости с 52 мг/г до 61 мг/г. Теплоты сорбции CO_2 для композитных сорбентов, содержащих ИЖ, составляют 80–90 кДж/моль, для чистых носителей – 30 кДж/моль.

Список литературы

1. Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids // *Journal of the American Chemical Society*, 2005. – №8 (127). – P. 2398–2399.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.З. Ягафаров, А.С. Критченков, В.Н. Хрусталева
Научный руководитель – к.х.н., ассистент кафедры А.С. Критченков

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»
117198, Россия, ЮЗАО, в. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, niyaz-yagafarov@yandex.ru

В данной работе показывается, что тиол-ионовая клик-реакция может быть эффективно опосредована ультразвуковым облучением. Эта реакция применима к химии хитозана как полимераналогичное превращение [1]. Оптимизация таких факторов, как мощность и частота ультра-

звукового облучения, позволяет сохранить селективность реакции и избежать деградации полимерной цепи хитозана. Так, был получен новый водорастворимый бетаин (схема 1). С помощью метода ионного гелеобразования были

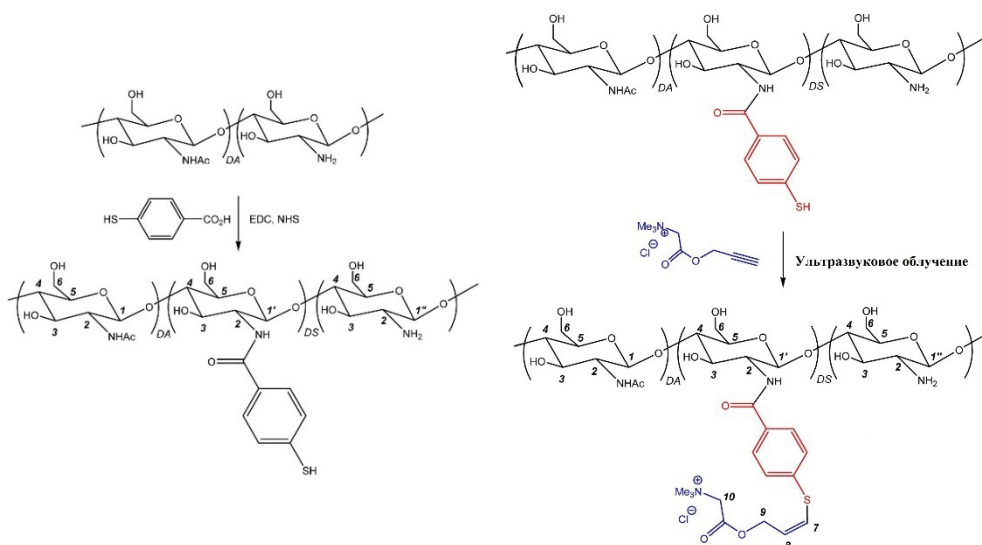


Схема 1. Синтез производного хитозана

получены наночастицы данного бетаина с одно-модальным распределением.

Кроме того, были получены результаты анализов антибактериальной активности производных хитозана и наночастиц на их основе [2]. Отметим, что одно из производных со средним молекулярным весом и высокой степенью замещения продемонстрировало лучший антибактериальный эффект. Это наночастицы с размером около 100 нм и ζ -потенциалом около +69 мВ, которые по антибактериальной активности сравнимы с такими коммерчески доступными антибиотиками, как ампициллин и гентамицин (таблица 1). Особо стоит подчеркнуть следую-

Список литературы

1. Kritchenkov A.S. et.al // *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019. – №137. – P. 592–603.
2. Verlee A. et.al. // *Carbohydr. Polym.*, 2017. – №164. – P. 268–283.

Таблица 1. Сравнение антибактериальной активности лучшего производного хитозана и известных антибиотиков с использованием зоны ингибирования (мм)

образец	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
производное хитозана	28,1±0,2	21,8±0,1
ампициллин	30,2±0,2	–
гентамицин	–	22,1±0,2

щее: полученные производные хитозана и их наночастицы являются нетоксичными.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №19-33-60039 и 19-016-00077.



SYMPOSIUM

Dedicated to the Megagrant by Decree of the Government of the Russian Federation № 220 (application № 2020-220-08-8827)

«NON-COVALENT INTERACTIONS IN CRYSTALOCHEMICAL DESIGN AND SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY»

TOMSK 2021

Speakers



Prof. Resnati Giuseppe
Politecnico di Milano, Italy, Professor of chemistry
for materials

Prof. Dr. Sergey Z. Vatsadze
Lomonosov Moscow State University, N.D. Zelinsky
Institute of Organic Chemistry Russian, Academy of
Sciences, Russia, Professor of the Russian Academy of
Sciences



Prof. Dr. Natalia V. Belkova
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement
Compounds of Russian Academy of Sciences, Professor
of the Russian Academy of Sciences

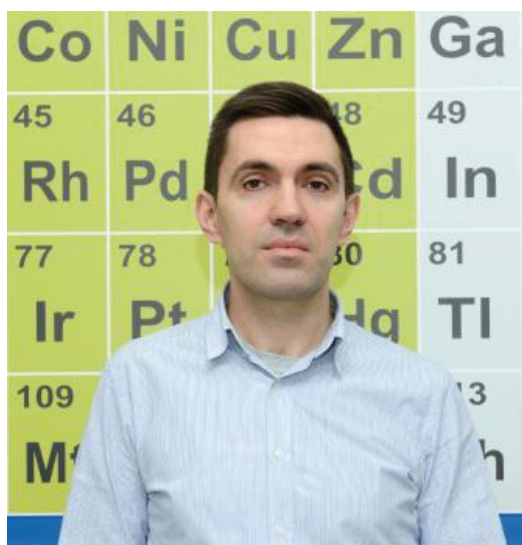


Dr. Sergey S. Adonin
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB Russian
Academy of Sciences, Russia, Leading researcher

Speakers

Dr. Evgeny V. Tretyakov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry
Russian Academy of Sciences, Russia, Leading
researcher



Dr. Artem L. Gushchin

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB
Russian Academy of Sciences, Russia, Head of
Laboratory

Dr. Ekaterina V. Bartashevich

South Ural State University, Head of Laboratory,
Professor of the Chemical Department



Dr Pavel A. Abramov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB Russian
Academy of Sciences, Russia, Polyoxometalate Group
Leader, Laboratory of Complex Compounds Synthesis

UNUSUAL π - π -STACKING INTERACTIONS IN THE STRUCTURE OF HYBRID POLYOXOMETALATES: EXPERIMENTAL AND DFT STUDIES

P.A. Abramov¹, A.S. Novikov²

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
3 Akad. Lavrentiev Ave., 630090 Russia;

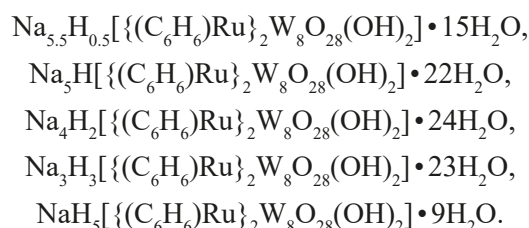
²Institute of Chemistry
Saint Petersburg State University
Universitetskaya Nab., 7/9, Saint Petersburg, Russian Federation

Interest in hybrid complexes of polyoxometalates (POM) with coordinated organometallic fragments of noble metals is primarily due to their possible catalytic applications. Stable semi-sandwich fragments $\{Cp^*M\}^{2+}$ ($Cp^* = \eta^5$ -pentamethylcyclopentadienide, $M = Rh, Ir$) and $\{(arene)Ru\}^{2+}$ (arene = benzene and its derivatives) are most frequently used for coordination to POM. The simultaneous presence of hydrophobic and hydrophilic sites within the same molecule is interest for crystal engineering. This "Janus-like" nature might suggest new strategies for constructing solids from the same building blocks by balancing hydrogen bonding and cation coordination with π - π -stacking interactions, which could in principle lead to dramatic changes in the packing simply in function of protonation degree, and to arrive at a situation when specific crystal packing in POMs would be strongly directed by π - π and CH- π interactions.

The π - π -interactions play important role in supramolecular chemistry. Many aromatic molecules in water are typically self-associated via such interactions. The association occurs both for larger molecules like porphyrins and for smaller ones, like caffeine. In the case of highly negatively charged POM anions cation-anion interactions are much stronger and π - π as well as CH- π interactions can be completely suppressed. In the solid state the crystal packing is strongly controlled by the arrangement of large POM anions, and space between anions is usually chaotically filled with cations and water crystallization (which are usually plentiful). This typically

results in massive disordering of solvated cations in POM structures. Taking into account the energy of π - π and CH- π interactions, they cannot overrule packing as dictated by the necessity to accommodate POM anions, but in the case of hybrid anions they can significantly alter their arrangement.

The $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ hybrid anion was used as a pH-tunable building block to create special conditions for realizing π - π interactions in the crystal structure. Changing pH of $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2] \cdot 16H_2O$ aqueous solution results in isolation of a series of new compounds with different Na^+/H^+ ratio in the cationic composition:



All complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction (SCXRD) analysis and ICP-AES data. The presence of π - π stacking was detected for moderate-to-highly protonated complexes. The energy of such interactions was calculated to increase in the following order: $NaH_5[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2] \cdot 9H_2O$ (1.2 kcal/mol) < $Na_3H_3[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2] \cdot 23H_2O$ (1.8 kcal/mol) < $Na_5H[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ (2.4 kcal/mol).

This work was supported by RSF (grant number 19-73-10027).

POLYHALOGEN-HALOMETALATES OF 15 AND 16 GROUP ELEMENTS: STRUCTURAL OVERVIEW

Sergey A. Adonin

Ability of halide complexes (hetero- or, more commonly, homoleptic) to form inclusion compounds with di- or polyhalogens via halogen bonding (XB) was noticed decades ago. Surprisingly,

this feature was not systematically studied for years; after a long pause, this area experiences revival nowadays. The talk covers the results obtained by our group within the last few years: the family

of structurally diverse polyhalide-halometalates of Group 15 and 16 elements, as well as their physical properties relevant to modern materials science.

This work was supported by Russian Science Foundation (Grant. № 18-73-10040).

THE NONCOVALENT BONDS SYSTEM (HaB, ChB, PnB, TtB, *ets.*) RELAYS ON ELECTRONIC CRITERION

E.V. Bartashevich

South Ural State University
Chelyabinsk, Russia

Diversity of orientations of the covalently bound halogen, chalcogen, pnictogen atoms complicates the categorizing of the halogen (HaB) [1], chalcogen (ChB) [2] and pnictogen (PnB) [3] bonds, if the mutual directionality of the electrophilic and nucleophilic sites deviates from the ideal. In some cases, close to 'hole-to-hole' orientations, the directionality of σ -holes makes it difficult to distinguish the chalcogen and halogen bonds for I...S interactions. In our study, the simple electronic criterion for HaB/ChB/PnB categorizing that based on the superposition of electron density and electrostatic potential has been proposed and its effectiveness has been demonstrated [4]. To categorize the type of noncovalent bonding in complicated cases for

the short contacts in crystals, we suggested the following rule. The minimum of electrostatic potential along the interatomic line is located closer to the atom that has excess of electron density. The minimum of electron density is always closer to the atom that delivers its electrophilic site for noncovalent bonding. The order of minima in electron density and electrostatic potential along the interatomic line turned out to be a reliable criterion that helped us to recognize whether the HaB or the ChB occurs, for example, in organic crystals of polyiodides.

This work supported by the Ministry of Science and High Education of Russian Federation, FENU 2020-0019.

References

1. Desijaru G., Ho P., Kloo L., Legon A., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure Appl. Chem.*, 2011. – P. 1711–1713.
2. Aakeroy C., Bryce D., Desiraju G., Frontera A., Legon A., F. Nicotra F., Rissanen K., Scheiner S., Terraneo G., Metrangolo P., Resnati G. // *Pure Appl. Chem.*, 2019. – P. 1889–1892.
3. Bryce D., Desiraju G., Frontera A., Krossing I., Legon A., Nicotra F., Rissanen K., Scheiner S., Terraneo G., Metrangolo P., Resnati G. // *Pure Appl. Chem.*, 2021.
4. Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Yushina I.D., Tsirelson V.G. // *Acta Crystallogr. B75*, 2019. – P. 117–126.

CRYSTAL ENGINEERING BASED ON HALOGEN SUBSTITUTED PHTHALONITRILES

S.V. Baykov, D.M. Ivanov

Institute of Chemistry
Saint Petersburg State University
26 Universitetsky Pr., Saint Petersburg 198504, Russian Federation, s.baykov@spbu.ru

Due to general interest of our group to the discovery new XB donors, we focused our attention on halogen-substituted phthalonitriles. First, the cyano-group is a substantially stronger electron withdrawing substituent than fluorine according to the mesomeric effect, whereas the inductive effects are quite similar. Consequently, CN-group induc-

es a larger σ -hole on Br or I substituent and it also increases a π -hole of arenes. Second, CN-group (similar to F-group) displays a planar geometry being linked to an arene, and these two groups exhibit similar steric effects. Third, it is known that, in crystalline phase, halogen-substituted phthalonitriles form supramolecular associates via the halo-

gen bonding (XB) between the nitrogen of cyano group and the halogen atom [1, 2]. At the same time, their ability to act as donors of noncovalent interactions, particularly XB donors, toward external nucleophiles was not studied to date.

In this work, we report that 4-bromo- and 4-iodo-5-nitrophthalonitriles (BNPN and INPN) are promising $\sigma(h)$ and $\pi(h)$ donors and can form multicomponent supramolecular associates [3, 4]. As a result of cocrystallization of BNPN and INPN with various Lewis bases: $[M(acac)_2]$ ($M = Pd, Pt$), azines and DMSO, several series of adducts were obtained. In all cases, $X \cdots Nu$ halogen bonds were revealed and studied by appropriate theoretical calculations. In addition to XB, π -hole $\cdots dz_2[M]$ and the rare dipole–dipole interactions between the CN and SO groups were revealed for $XNPN \cdot [M(acac)_2]$ ($M = Pd, Pt$) and $XNPN \cdot (DMSO)$ cocrystals correspondingly. Examples of obtained structures presented on figure 1–3.

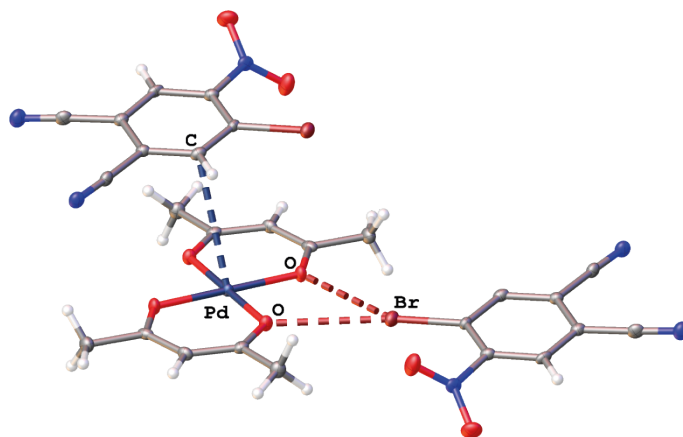


Fig. 1. Noncovalent interactions in $2BNPN \cdot [Pd(acac)_2]$ cocrystal

Acknowledgements. This study was supported by the Russian Science Foundation (project 20-73-00038). Physicochemical studies were performed at the Center for Magnetic Resonance, Center for X-ray Diffraction Studies, Center for Chemical Analysis and Materials Research (all belonging to Saint Petersburg State University).

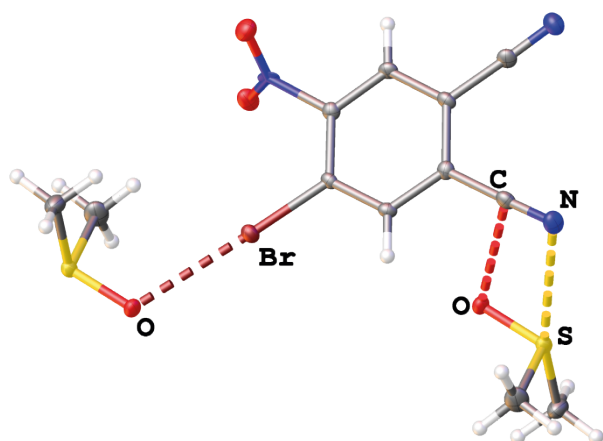


Fig. 2. Noncovalent interactions in $BNPN \cdot DMSO$ cocrystal

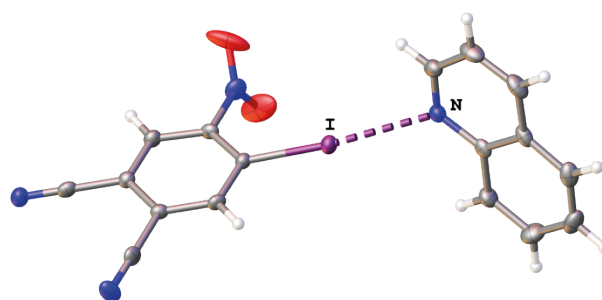


Fig. 3. Halogen bonding in $INPN$ -quinoline cocrystal

References

1. Reddy D.Sh., Ovchinnikov Yu.E., Shishkin O.V., Struchkov Yu.T., Desiraju G.R. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. – Vol. 118. – P. 4085–4089.
2. Ates O.D., Zorlu Y., Kanmazalp S.D., Chumakov Yu., Gürek A.G., Ayhan M.M. // *CrystEngComm.*, 2018. – Vol. 20. – P. 3858–3867.
3. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ananyev I.V., Ivanov D.M., Kukushkin V.Yu. // *Cryst. Growth Des.*, 2020. – Vol. 20. – P. 995–1008.
4. Ivanov D.M., Baykov S.V., Novikov A.S., Romanenko G., Bokach N.A., Evarestov R.A., Kukushkin V.Yu. // *Cryst. Growth Des.*, 2020. – Vol. 20. – P. 3417–3428.

REACTIONS OF TRANSITION METAL HYDRIDES ORCHESTRATED BY NON-COVALENT INTERACTIONS

N.V. Belkova, E.S. Osipova, O.A. Filippov, E.S. Gulyaeva, V.A. Kirkina, E.S. Shubina

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds

Russian Academy of Sciences (INEOS RAS)

119991 Moscow, Russia, nataliabelk@ineos.ac.ru

Among the materials most promising for hydrogen storage a special role is taken by tetrahydroborate salts (BH_4^-) and ammonia-borane (NH_3BH_3). Indeed, the homogeneously-catalyzed dehydrogenation/hydrolysis of these compounds is the effective chemical path to exploit them as hydrogen storage materials. Coordination compounds containing BH_4^- ligands possess many other practically valuable properties and may be used as selective reducing agents, precursors for the production of molecular or nanostructured borides, hydrides and other inorganic materials, and also as discrete catalysts for carrying out important industrial processes. In this talk, we discuss the role of non-covalent interactions in reactions of transition metal tetrahydroborate and hydride complexes, that involve proton transfer and hydride transfer steps and eventually lead to H_2 evolution [1–5]. Our studies on the mechanisms of amine boranes dehydrogenation catalyzed by various transition metal hydride complexes showed the importance of relatively weak metal-ligand interactions for keeping the active conformation of catalyst or for its activation.

Some parts of this work were financially supported by the Russian Science Foundation (project № 19-13-00459).

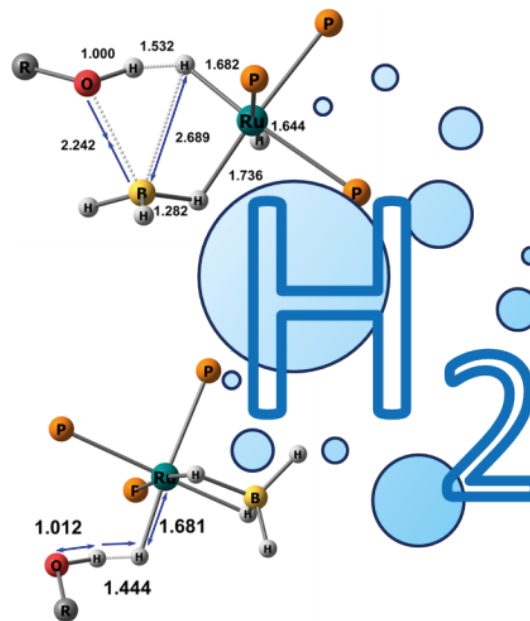


Fig. 1.

References

1. Belkova N.V., Filippov O.A., Osipova E.S., Safronov S.V., Epstein L.M., Shubina E.S. *Coord. Chem. Rev.*, 2021. – 438. – 213799.
2. Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S. *Chem. Eur. J.*, 2018. – 24. – 1464.
3. Titova E.M., Osipova E.S., Pavlov A.A., Filippov O.A., Safronov S.V., Shubina E.S., Belkova N.V. *ACS Catal.*, 2017. – 7. – 2325.
4. Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkina V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S. *Chem. Sci.*, 2021. – 12. – 3682.
5. Osipova E.S., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. *Mendeleev Comm.*, 2019. – 29. – 121.

SUPRAMOLECULAR ASSEMBLY OF DINUCLEAR PLATINUM(II) AND RHODIUM(I) COMPLEXES VIA HALOGEN BONDING

A.A. Eliseeva¹, D.M. Ivanov¹, V.Yu. Kukushkin^{1,2}

¹Institute of Chemistry
Saint Petersburg State University
Universitetskaya Nab. 7/9, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

²Laboratory of Crystal Engineering of Functional Materials
South Ural State University
Lenin Av. 76, Chelyabinsk, 454080, Russian Federation, a.a.eliseeva@spbu.ru

Halogen bonding (XB) – together with other types of noncovalent interactions – has exponentially emerged as an important concept in supramolecular design and crystal engineering, synthetic coordination chemistry, polymer science, XB-involving catalysis, medicinal chemistry, and human physiology.

Organic iodine (I)-based species featuring electron-withdrawing groups ($R^{EWG}-I$) are the most popular XB donors, while commonly applied XB acceptors predominantly include electronegative

heteroatoms bearing lone pair(s) (Hal, O, S, N, P, electron-donating C). Much less common is the application of metal complexes featuring positively charged d_z^2 -orbital donating metal centers as XB acceptors. In this study, we explored the potential of dinuclear platinum(II) and rhodium(I) complexes as useful XB-accepting synthons for supramolecular chemistry and crystal engineering.

The hexaiododiplatinates(II) and cyclooctadiene rhodium(I) halide dimers were co-crystalized with $R^{EWG}-I$ s to give corresponding co-cryst-

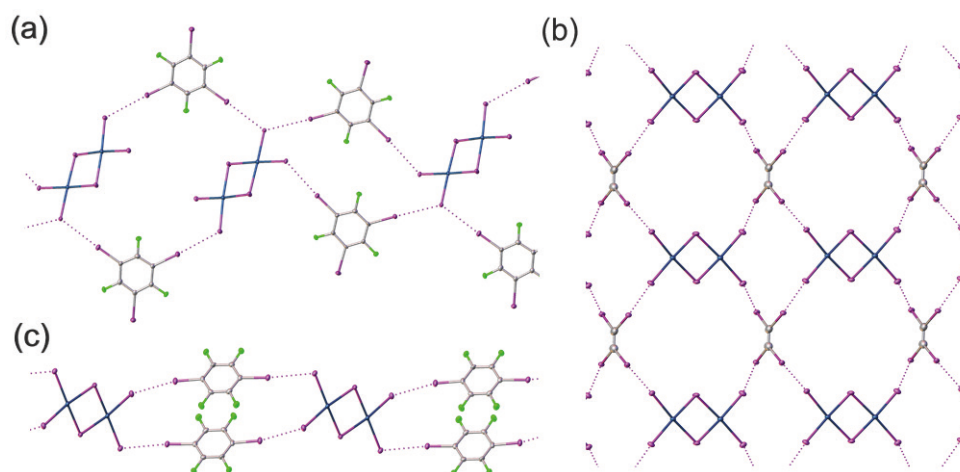


Fig. 1. The 1D-chains (a, c) and the layer (b) formed by $R^{EWG}-I \cdots I-$ Pt XBs between $[Pt_2(\mu-I)_2I_4]_2$ – and $R^{EWG}-I$ s

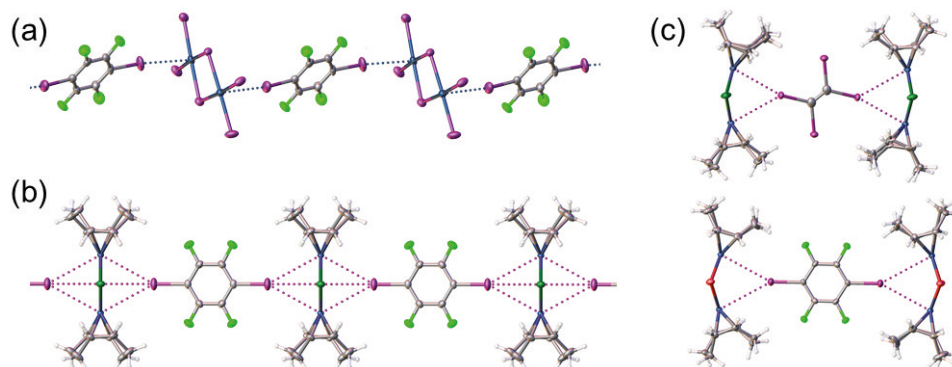


Fig. 2. The 1D-chains (a, b) and the isolated clusters (b) formed by the $R^{EWG}-I \cdots [d_z^2-Pt]$ (a) and $R^{EWG}(\mu_2-I) \cdots [Rh, Rh]$ (b, c) metal-involving XBs

tals [1–3]. In the XRD structures of the obtained adducts involving $[\text{Pt}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_4]^{2-}$, we identified various modes of $\text{R}^{\text{EWG}}\text{-I}\cdots\text{I-Pt}$ XBs; four out of the five adducts form heterotetrameric clusters that lead to supramolecular assembly (Figure 1) [1–2].

Upon analysis of noncovalent forces in the XRD structures of the co-crystals, in addition to rather conventional XBs involving halide ligands, we identified $\text{R}^{\text{EWG}}\text{-I}\cdots[d_z^2\text{-M}]$ ($\text{M}=\text{Pt}^{\text{II}}, \text{Rh}^{\text{I}}$) XBs involving metal centers (Figure 2). In the crystal structures of the rhodium (I) adducts, we recognized hitherto unknown bifurcated $\text{R}^{\text{EWG}}(\mu_2\text{-I})\cdots[\text{Rh}, \text{Rh}]$ interactions involving simultaneously two RhI centers [1]. Moreover, we also identified unique tetra-furcated $\text{R}^{\text{EWG}}(\mu_4\text{-I})\cdots[\text{Rh}_2\text{Cl}_2]$ contacts involving whole $[\text{Rh}_2\text{X}_2]$ metal cores (Figure 2b). XRD stud-

ies and extensive theoretical considerations indicate that the d_z^2 -orbitals of two positively charged rhodium (I) atoms provide sufficient nucleophilicity to form three-center XBs with the σ -hole donors. We found that the two rhodium (I) centers act as an integrated XB acceptor, providing assembly via metal-involving XB (Figure 2b, c).

These findings open up an avenue to the application of dinuclear platinum(II) and rhodium(I) complexes as rectangular (for $[\text{Pt}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_4]^{2-}$) and d_z^2 -nucleophilic (for Rh^{I} complexes) synthons for XB-involving crystal engineering.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation (project 19-73-10016).

References

1. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Yu. // *CrystEngComm.*, 2019. – 21. – 616–28.
2. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Rozhkov A.V., Korniyakov I.V., Dubovtsev A.Yu., Kukushkin V.Yu. // *Dalton Trans.*, 2020. – 49. – 356–67.
3. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Frontera A., Kukushkin V.Yu. // *JACS Au.*, 2021. – 49. – 356–67.

NONCOVALENT INTERACTIONS IN THE STRUCTURES OF NOBLE METAL COMPLEXES WITH REDOX ACTIVE LIGANDS

Artem L. Gushchin¹, Alexander S. Novikov²

¹A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
SB RAS

prospect Lavrentieva 3, Novosibirsk, Russia, gushchin@niic.nsc.ru

²Institute of Chemistry

Saint Petersburg State University

Universitetskaya Nab., 7/9, Saint Petersburg, Russia, a.s.novikov@spbu.ru

Redox-active ligands are capable of being in several stable oxidation states, between which reversible redox changes are possible. The classical redox-active ligands include α -diimines, dithiolenes, and o-quinones. A unique property of these ligands lies in their ability to reversibly transform into radical anion or dianionic forms while maintaining a bond with a metal atom. It is worth especially mentioning acenaphthene-1,2-diimine (bian) ligands, which are capable of accepting up to four

electrons due to the reduction of both diimine and naphthalene components. Transition metal complexes in combination with redox-active ligands are very often used to stimulate redox-based catalytic reactions and to activate small molecules.

In this work, a theoretical study of intra- and intermolecular interactions (π - π stacking, Au...Au and Au...N) in X-ray structures of palladium and gold complexes with redox-active ligands of the diimine and dithiolene type has been carried out.

FROM SEMICOORDINATION TO METAL-INVOLVING HALOGEN BONDING IN ADDUCTS OF SQUARE PLANAR DITHIOCARBAMATES WITH *sym*-TRIIODOTRIFLUOROBENZENE

D.M. Ivanov^{1,2}

¹Saint Petersburg State University
7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg, Russia, 199034, d.m.ivanov@spbu.ru

²National Research Tomsk Polytechnic University
30, Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050

Metallophilic interactions [1], R–H⋯M hydrogen bonding [2], and semi-coordination bonding [3] are widely investigated metal-involving noncovalent interactions. In cases of polar $M^{\delta+}\cdots M^{\delta-}$ metallophilic interactions and hydrogen bonding metal centers can be nucleophilic partners. The nucleophilicity of such metal centers as Ni^{II} , Pd^{II} , and Pt^{II} is provided by their sterically available d_{z^2} orbitals. Recently, the metal-involving halogen bonding were found [4–7], where these metal centers are nucleophiles toward covalently bound halogen atoms as σ -hole electrophiles [8].

In this work, we describe the rare C–I⋯M interactions between metal centers in square planar dithiocarbamates $[M(Et_2NCS_2)_2]$ ($M=Cu^{II}$, Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II}) and iodine atoms of *sym*-triiodotrifluorobenzene (FIB) (Fig. 1), which were found in their isomorphous 1 : 2 adducts investigated by single-crystal X-ray diffraction experiments.

In all cases, the C–I⋯M contacts are followed by the C–I⋯S halogen bonding (Fig. 2). Accordingly to further theoretical calculations (Fig. 3), the nature of metal-involving interaction changes from semicoordination in case of electrophilic Cu^{II} to halogen bonding with nucleophilic Ni^{II} , Pd^{II} and Pt^{II} centers. Due to isomorphism of four adducts, other crystal packing effects are almost similar, and the differences between the C–I⋯M interactions can be correlated with the differences between metal centers.

We believe these new metal-involving interactions can be important in supramolecular chemistry and in the mechanistic studies of metal-involving reactions.

The proposed research was supported by The Ministry of Science and High Education of Russian Federation in frame of 220PP project (number 2020-220-08-8827).

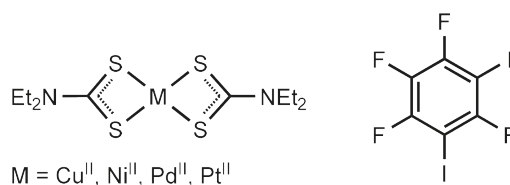


Fig. 1. Structures of compounds under consideration

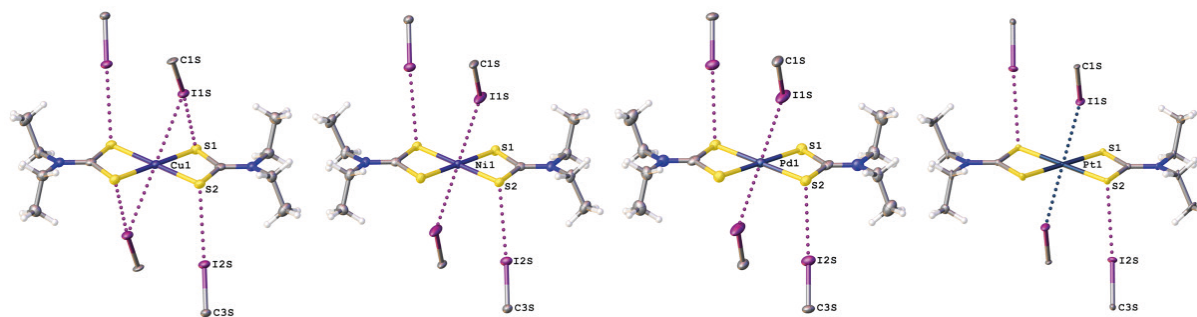


Fig. 2. Noncovalent interactions found in $[M(Et_2NCS_2)_2] \cdot 2FIB$. Only C–I fragments of FIB were left for clarity

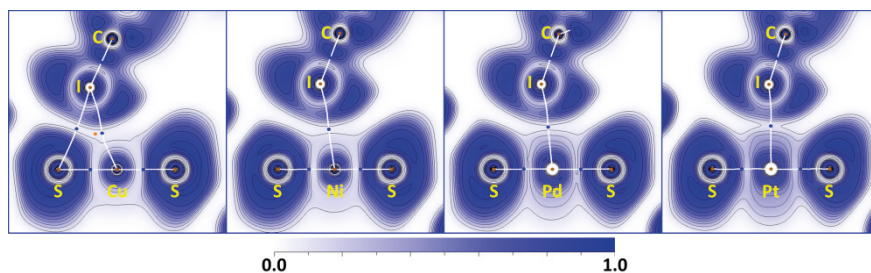


Fig. 3. The electron localization function projections of the C–I...M interactions

References

1. Katz M.J., Sakaib K., Leznoff D.B. // *Chem. Soc. Rev.*, 2008. – Vol. 37. – P. 1884–1895.
2. Brammer L. // *Dalton Trans.*, 2003. – P. 3145–3157.
3. Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // *Inorg. Chem.*, 2017. – Vol. 56. – P. 13562–13578.
4. Ivanov D.M., Kirina Yu.V., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kukushkin V.Yu. // *Chem. Commun.*, 2016. – Vol. 52. – P. 5565–5568.
5. Baykov S.V., Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. // *Cryst. Growth Des.*, 2018. – Vol. 18. – P. 5973–5980.
6. Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S., Matveychuk Y.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // *Cryst. Growth Des.*, 2019. – Vol. 19. – P. 1364–1376.
7. Roznokov A.V., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // *CrystEngComm*, 2020. – Vol. 22. – P. 554–563.
8. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*, 2013. – Vol. 85. – P. 1711–1713.

DESIGN OF NEW SUPRAMOLECULAR COORDINATION CAGES BASED ON TETRASULFONYLCALIX[4]ARENES IN THE CRYSTALLINE PHASE

M.V. Knyazeva¹, A.S. Ovsyannikov¹, E.V. Popova¹, S.R. Kleshnina¹, D.R. Islamov¹, P.V. Dorovatovskii³, A.T. Gubaydullin¹, S.E. Solovieva^{1,2}, I.S. Antipin^{1,2}

Supervisor – Ph.D. in Organic chemistry A.S. Ovsyannikov

¹Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
FRC Kazan Scientific Center
Russian Academy of Sciences
420088, Kazan, Arbuzova, 8

²Kazan Federal University
420008, Kazan, Kremlevskaya, 18

³National Research Center “Kurchatov Institute”
123182 Moscow, Kurchatova, 1, knyazeva255@gmail.com

Tetrasulfonylcalix[4]arene (SO₂C[4]A) in the cone stereoisomeric form, due to the presence of closely disposed donor oxygen atoms (Fig. 1) (from OH groups both with SO₂-bridges), are attractive polydentate ligands and are widely used as molecular building blocks for the construction of new polynuclear supramolecular discrete or polymeric coordination compounds [1, 2]. In particular, the involving of polytopic auxiliary ligands bearing

carboxylic binding sites in coordination with *in situ* generated *d*-clusters based on sulfonylcalix[4]arene may lead to formation of porous discrete entities, called supramolecular coordination cages, possessing of different attractive functions (gas/liquid storage, separation, traps for highly reactive particles, nanoreactors, catalysis, especially, photocatalysis, etc.) [3, 4].

In this work, we present the synthesis of new supramolecular cages which was achieved by combination of sub-building blocks -tetrasulfonylcalix[4]arene based tetranuclear clusters $[M_n(SO_2C[4]A)]^{q+}$ ($M=Co, Ni, Zn, n=3-4, q=2,4$), with various dicarboxylic acids different by the nature of organic

spacer (length, flexibility and the presence of additional functional groups) and that influence on their adsorption properties towards volatile solvent molecules.

This work was supported by RSF (project № 19-73-20035).

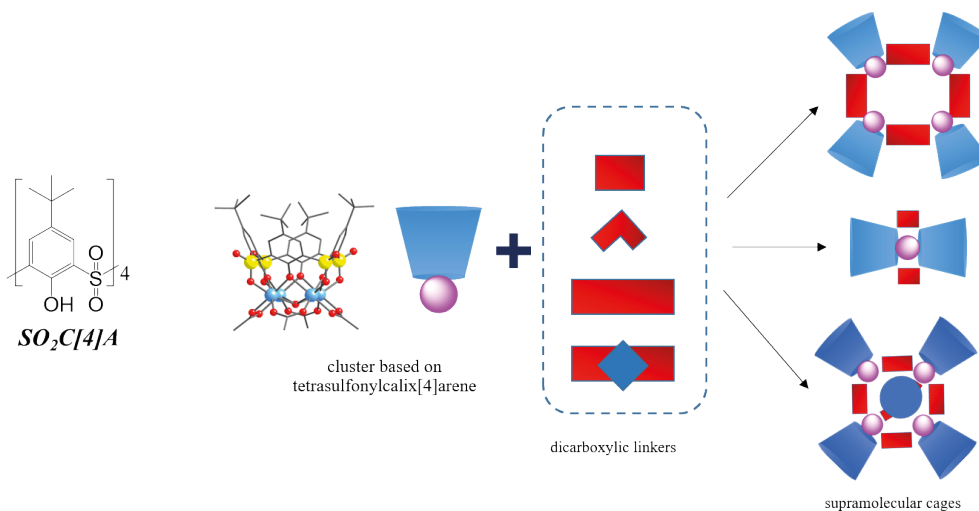


Fig. 1. Design of new supramolecular coordination cages using the *in situ* generated tetrasulfonylcalix[4]arene supported tetranuclear d-clusters and dicarboxylic linkers presenting different shape and nature of the organic spacer

References

1. W. Liu, M. Liu, S. Du, Y. Li, W. Liao. *Journal of Molecular Structure*, 2014. – 1060. – P. 58–62.
2. X. Hang, B. Liu, S. Wang, Y. Liu, W. Liao. *Dalton Trans.*, 2018. – 47. – P. 1782–1785.
3. F.-R. Dai, Y. Qiao, Z. Wang. *Inorg. Chem. Front.*, 2016. – 3. – P. 243.
4. S. Wang, X. Gao, X. Hang, X. Zhu, H. Han, W. Liao, W. Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016. – 138. – P. 16236–16239.

SUPRAMOLECULAR MOTIVES IN THE COMPLEXATION OF CROWN-CONTAINING ANTHRAQUINONE IMINES WITH METAL CATIONS

A.A. Kudrevatykh
Supervisor – D.Chem. L.S. Klimenko

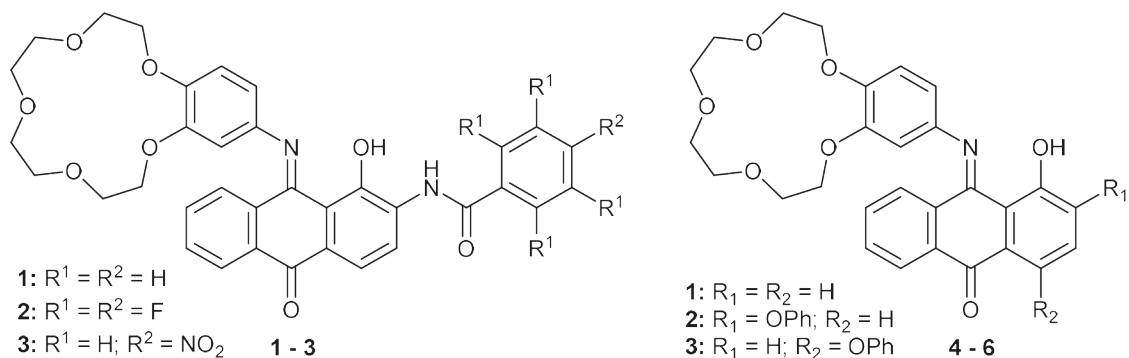
Yugra State University
Russia, Khanty-Mansiysk, Chehov st., 16, 628012, alexandra.korolkova@mail.ru

The study of intermolecular interactions involving aromatic rings and connections between the structure and strength of the π -stacking interactions is important for the chemical-biological recognition and design of various supramolecular systems [1].

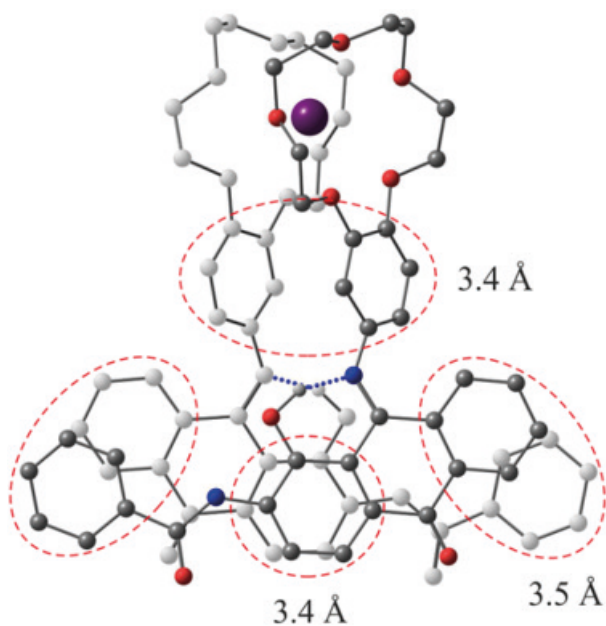
As is known, crown compounds can form 2 : 1 (ligand – metal) sandwich complexes with metal cations, the diameter of which is greater than the diameter of the crown ether cavity [2]. There is a wide range of different supramolecular guest-host devic-

es, but the effect of interactions between substituents in host molecules for stability of the complex has not yet been sufficiently studied. To study the effect of the nature of substituents on the stability of sandwich complexes we synthesized a series of crown-containing imines **1–6** with donor and acceptor substituents in the anthraquinone nucleus [3–6].

Crown-containing anthraquinone imines **1–6** were synthesized photochemically. In acetonitrile absorption spectra of pure dyes **1–6** in the visible



Scheme 1.



Scheme 2.

region of the spectrum is two broad overlapping bands of imine-enamine isomers. With the addition of metal cations, a contrasting color change of the solution is observed from red-brown to light yellow. In this case, the shape of the absorption band changes, which is associated with a change in the tautomeric composition and a shift in the tautomeric equilibrium towards the iminoform.

The results of spectrophotometric titration (table) show that ligands 1–6 can bind the cations

Table 1. Values of stability constants for L-Meⁿ⁺ complexes 2: 1 and 1: 1 for target compounds and B15C5 with Sr²⁺ and Ba²⁺ cations in acetonitrile

L (ligand)	B15C5	1	2	3
$K_{2:1}/K_{1:1} (Sr^{2+})$	0.3500	8.7500	5.96	17.3
$K_{2:1}/K_{1:1} (Ba^{2+})$	0.6700	7.6000	9.72	12.5

of the alkaline earth metals Sr²⁺ and Ba²⁺ to form sandwich complexes of the type 2: 1 (two ligands for one metal). The stability constants of such complexes ($K_{2:1}$) have higher values in comparison with complexes 1: 1 ($K_{1:1}$). Structures of biligand complexes with Ba²⁺ in acetonitrile are studied by quantum chemistry methods.

It has been shown experimentally that the introduction of acceptor substituents increases the stability of sandwich complexes and changes the ratio of tautomeric forms, therefore, we observe a significant increase in the spectral response and a contrast change in the color of the solution upon complexation with cations of alkaline earth metals. The results of this work can be used in the development of optical chemosensors for a visual test for the selective determination of metal cations in aqueous organic media.

The work was supported by the RFBR and the Government of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Ugra (Project № 18-43- 860005).

References

1. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003. – V. 42(11). – P. 1210–1250.
2. An H., Bradshaw J.S., Izatt R.M., Yan Z. // *Chem. Rev.*, 1994. – V. 94(4). – P. 939–991.
3. Mart'yanov T.P., Klimenko L.S., Ushakov E.N. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2016. – V. 52(8). – P. 1126–1136.
4. Mart'yanov T.P., Klimenko L.S., Kozlovskiy V.I., Ushakov E.N. // *Tetrahedron*, 2017. – V. 73. – P. 681–691.

5. Martyanov T.P., Kudrevatykh A.A., Strel'nikov I.G., Klimenko, L.S., Korchagin, D.V., Chernyak A.V., Ushakov E.N. // *Supramolecular Chemistry*, 2018. – V. 30. – P. 918–928.

6. Kudrevatykh A.A., Martyanov T.P., Ushakov E.N., Chernyak A.V., Klimenko L.S. // *Macroroheterocycles*, 2020. – V. 13 (1). – P. 55–63.

(THIA)CALIX[4]ARENES AND THEIR FUNCTIONAL DERIVATIVES AS VERSATILE BUILDING BLOCKS FOR DESIGN OF CRYSTALLINE MATERIALS

A.S. Ovsyannikov¹, M.V. Knyazeva¹, S.E. Solovieva², I.S. Antipin²

¹Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
FRC Kazan Scientific Center
Russian Academy of Sciences, 420088, Kazan, Akademika Arbuzova, 8

²Kazan Federal University
420008, Kazan, Kremlevskaya, 18, osaalex2007@rambler.ru

(Thia)calix[4]arenes represent an universal molecular platform for the creation of supramolecular structures in the crystalline phase. When fixed in one of two symmetric conformations (cone or 1,3-alternate), they can bind the metal cations leading to formation of either cluster type discrete coordination compounds or coordination polymers (Figure 1) [1–4].

It is worth noting that the control on the self-assembly of (thia)calix[4]arene based coordination supramolecular systems can be achieved by rational design both the molecular building blocks and auxiliary co-ligands, thus forming the structure of the

crystalline phase [5]. Such approach can be successfully applied for synthesis of materials exhibiting attractive functional properties (molecular magnets, luminescence, porosity etc.).

In this work, we present synthesis and rational design of new (thia)calix[4]arene based coordination supramolecular assemblies in the crystalline phase. Some the most important regularities, supramolecular motifs of the obtained coordination compounds both with the possible aspects of application will be discussed.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation № 19-73-20035.

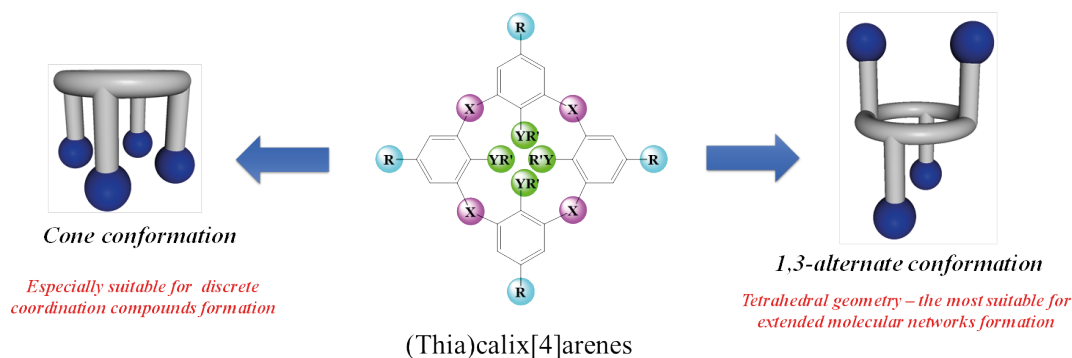


Fig. 1. (Thia)calix[4]arene conformations used for synthesis of coordination supramolecular systems in the crystalline phase

References

1. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Ferlay S., *Coordination Polymers based on calixarene derivatives: Structures and properties / CoordChemRev.*, 2017. – 352. – 51–186.
2. Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Kyritsakas N., Hosseini M. W., *Molecular Tectonics: high dimensional coordination networks based on a methylenecarboxylate appended tetramercaptothiacalix[4]arene in 1,3-Alternate conformation / CrystEngComm*, 2018. – 20. – 1130–1140.

ular Tectonics: high dimensional coordination networks based on a methylenecarboxylate appended tetramercaptothiacalix[4]arene in 1,3-Alternate conformation / CrystEngComm, 2018. – 20. – 1130–1140.

- Ovsyannikov A.S., Khariushin I.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., Komiya H., Marets N., Tanaka H., Ohmagari H., Hasegawa M., Zakrzewski J.J., Chorazy S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., Ferlay S., Mixed Tb/Dy coordination ladders based on tetra(carboxymethyl) thiocalix[4]arene: a new avenue towards luminescent molecular nanomagnets / *RSC Adv.*, 2020. – 10. – 11755–11765.
- Kniazeva M.V., Ovsyannikov A.S., Islamov D.R., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Dorovatovskii P.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., Ferlay S., Nuclearity control in calix[4]arene-based zinc (II) coordination complexes / *Crys-tEngComm*, 2020. – 22. – 7693–7703.
- Bi Y., Du S., Liao W., Thiocalixarene-based nanoscale polyhedral coordination cages / *Coord-ChemRev.*, 2014. – 276. – 61–72.

ZWITTERIONIC IODONIUM SALTS AS TECTONS FOR DESIGN OF HALOGEN BONDED ORGANIC FRAMEWORKS (XOFs)

N.S. Soldatova^{1,2}, D.M. Ivanov^{1,2}, P.S. Postnikov¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University
30, Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050, soldatovans@tpu.ru

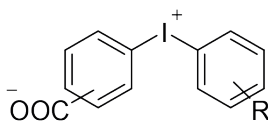
²Saint Petersburg State University
7/9 Universitetskaya Emb., Saint Petersburg, Russia, 199034

Noncovalent organic frameworks (nCOFs) are porous compound formed by various noncovalent interactions as hydrogen bonding, halogen bonding, π - π stacking and etc. [1, 2]. Halogen bonded organic framework (XOFs) is relatively new type of noncovalent organic frameworks formed by halogen bonding (XB). Currently only several examples

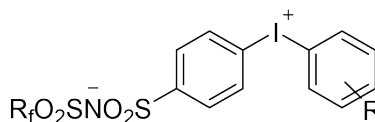
of XOFs were reported [3–6]. All reported XOFs were formed with monovalent organic halides as 1,4-diiodotetrafluorobenzene or tetrabromobenzene-1,4-dicarboxylic acid.

Hypervalent iodine compounds, particularly iodonium salts are a relatively new object of research for the chemistry of halogen bonding [7–9].

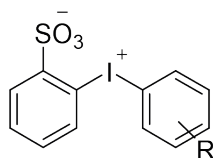
Previous works



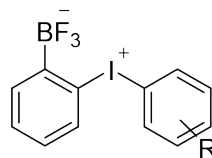
Beringer, F. M. & Lillien, I., 1960
Luis, S. V. et al, 1989



DesMarteau, D. D. et al, 2003

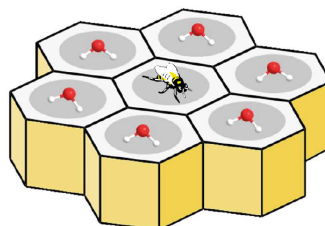
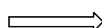
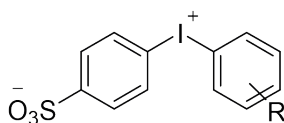


Updegraff, J. B. et al, 2009



Legault, C. Y. et al, 2017

This work



3D XOF bearing hexagonal pores

Scheme 1. Zwitterionic iodonium salts as tectons for synthesis of XOFs

Halogen bonding in iodonium salts is more strength due to charge assistance that can be useful for mechanical properties of XOFs formed by iodonium salts. In particular zwitterionic iodonium salts often exhibit 1D and 2D supramolecular structures that can be useful for the design of various XOFs.

In this work we prepared a range of 4-(aryliodonio)-benzenesulfonates from the 4-iodobenzoic acid and arene with Oxone as oxidant. Importantly, that new zwitterionic iodonium salts 4-(aryliodonio)-benzenesulfonate can be utilized for synthesis of first 3D XOFs bearing hexagonal pores filled with disordered water (Scheme 1).

References

1. Little M.A., Cooper A.I. // *Adv. Funct. Mater.*, 2020. – V. 30. – №41. – P. 1909842.
2. Lü J., Cao R. // *Angew. Chemie – Int. Ed.*, 2016. – V. 55. – №33. – P. 9474–9480.
3. Shankar S., Chovnik O., Shimon L.J.W., Lahav M., van der Boom M.E. // *Cryst. Growth Des.*, 2018. – V. 18. – №4. – P. 1967–1977.
4. Chongboriboon N., Samakun K., Inprasit T., Kielar F., Dungkaew W., Wong L.W.-Y., Sung H.H.-Y., Ninković D.B., Zarić S.D., Chainok K. // *CrystEngComm*, 2020. – V. 22. – №1. – P. 24–34.
5. Martí-Rujas J., Colombo L., Lü J., Dey A., Terraneo G., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G. // *Chem. Commun.*, 2012. – V. 48. – №66. – P. 8207.
6. Raatikainen K., Rissanen K. // *Chem. Sci.*, 2012. – V. 3. – №4. – P. 1235.
7. Cavallo G., Murray J.S., Politzer P., Pilati T., Ursini M., Resnati G. // *IUCrJ*, 2017. – V. 4. – №4. – P. 411–419.
8. Catalano L., Cavallo G., Metrangolo P., Resnati G., Terraneo G. // *Top. Curr. Chem.*, 2016. – V. 373. – P. 289–310.
9. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y., Ivanov D.M., Yusubov M.S., Galmés B., Frontera A., Kukushkin V.Y. // *Org. Chem. Front.*, 2020. – V. 7. – №16. – P. 2230–2242.

INTERIONIC HALOGEN BONDING IN HEXAIODODIPLATINATES (II)

A.I. Sumina, A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov
PhD in Chemistry, research fellow A.A. Eliseeva

Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University
198504, Russia, St. Petersburg, Petrodvorets, Universitetskii pr., 26, st062016@student.spbu.ru

Noncovalent interactions play an important role in many advanced areas of modern science spanning from supramolecular chemistry to molecular biology. While amount of studies on hydrogen bonding, metallophilic interactions and π -stacking is gradually stabilized, many novel types of noncovalent forces including halogen bonding (XB) were recognized only recently thus providing a new tool for crystal engineering.

It was previously shown that hexaiododiplatinate(II) can be co-crystallized with iodine-based organic compounds, forming C–I \cdots I–Pt interactions through iodide ligands. X-ray diffraction (XRD) studies revealed that $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$ anions behave as rectangular nucleophiles, forming XBs via two, three, and even four terminal ligands [1]. In the present work, two new compounds are discussed,

viz. $[\text{Ar}^1\text{IAr}^2]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$ and $[\text{Ar}^2\text{IAr}^3]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$ (Ar^1 – Ph, Ar^2 – Ph(OMe) $_3$, Ar^3 – PhCl). The complexes were obtained by the treatment of tetraethylammonium hexaiododiplatinate(II) with diaryliodonium salts. In the obtained co-crystals, we identified interionic C–I \cdots I–Pt XBs formed between the iodide ligands of the anions and I centers of the cations (Fig. 1).

The $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$ anions are linked to the diaryliodonium cations by the C–I \cdots I–Pt XBs thus forming extended 1D-chains consisting of heterotetrameric clusters (Fig. 2). To the best of our knowledge, this is the first example of interionic XB involving hexaiododiplatinate(II). The distances I \cdots I are less than the sum of van der Waals radii (3.8044(7) and 3.6328(6) Å for $[\text{Ar}^1\text{IAr}^2]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$; 3.6954(6), 3.5888(5) and 3.9183(5) Å for $[\text{Ar}^2\text{IAr}^3]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$),

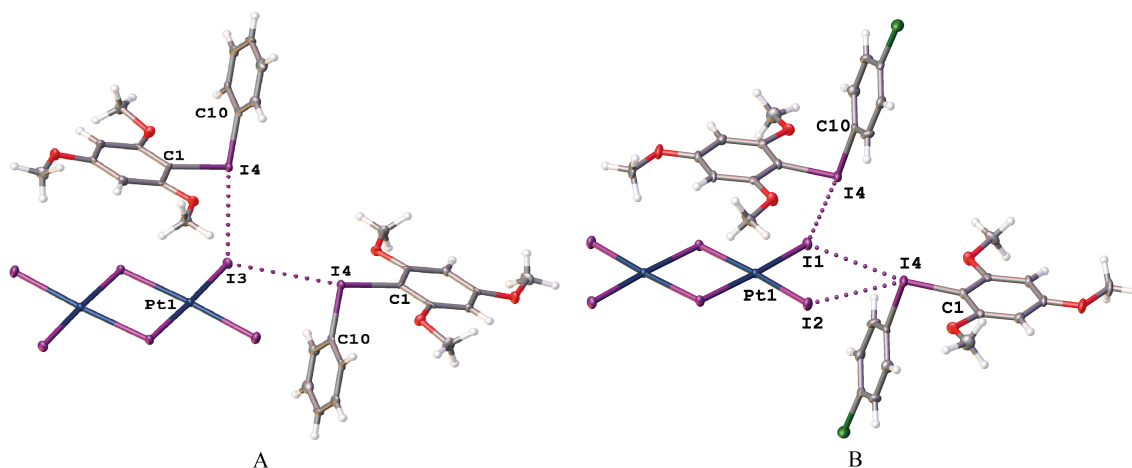


Fig. 1. Interionic C–I...I–Pt XBs in the XRD structures of $[Ar^1IAr^2]_2[Pt_2I_6]$ (A); $[Ar^3IAr^2]_2[Pt_2I_6]$ (B)

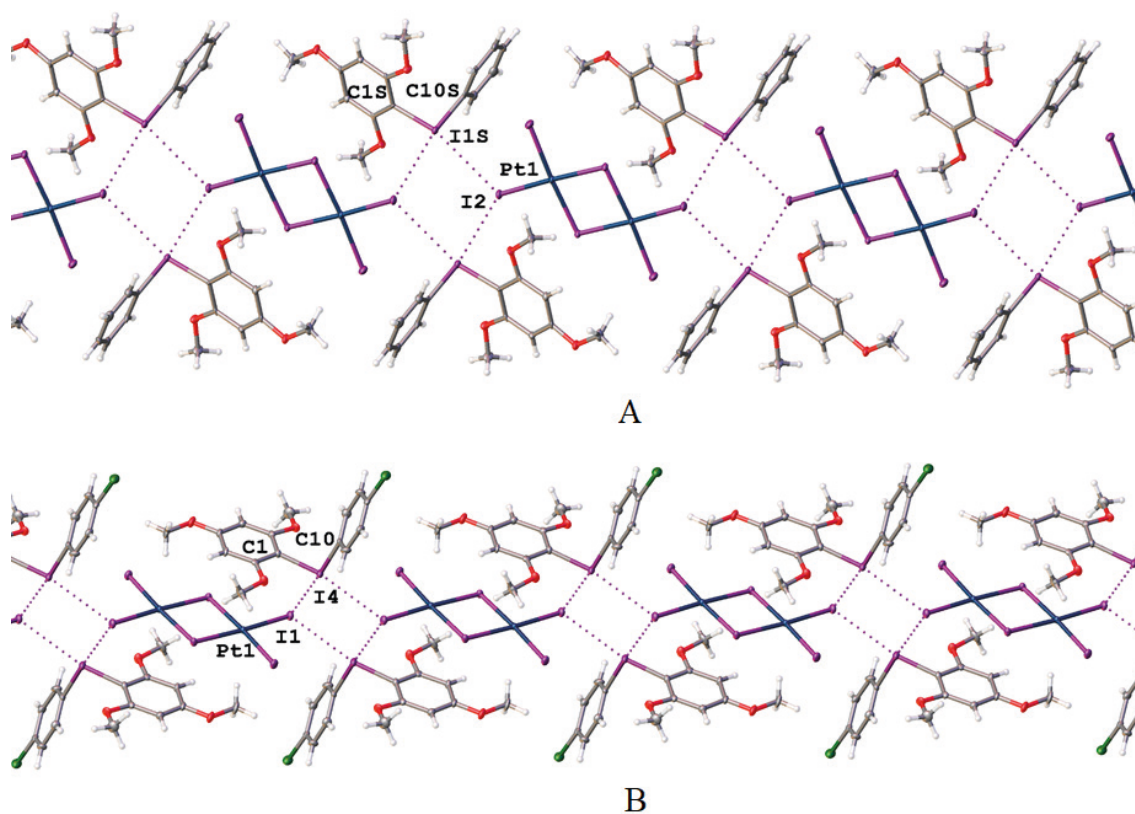


Fig. 2. 1D-chains in the XRD structures of $[Ar^1IAr^2]_2[Pt_2I_6]$ (A); $[Ar^3IAr^2]_2[Pt_2I_6]$ (B)

and the angles around the iodine centers are fulfill to the IUPAC criteria for XBs.

To conclude, we demonstrated the ability of hexaiododiplatinates(II) to form interionic XBs;

$[Pt_2I_6]^{2-}$ anions behave as XB acceptors forming C–I...I–Pt interactions via terminal iodide ligands.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation (project 19-73-10016).

References

1. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Rozhkov A.V., Korniyakov I.V., Dubovtsev A.Y., & Kukushkin V.Y. // *Dalton Trans.*, 2020. – Vol. 49. – №2. – 356–367.

ULTRA-DEFORMABLE LIPID NANOCARRIERS FOR AGRICULTURAL APPLICATION

L.A. Vasileva, G.A. Gaynanova, L.Ya. Zakharova
Scientific adviser – Full Professor, Chief Researcher L.Ya. Zakharova

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
FRC Kazan Scientific Center of RAS
8 Arbuzov str., 420088, Kazan, Russian Federation, lkelv@bk.ru

Introduction

Lipid nanocontainers are the most successful and promising agents for creating pharmaceutical formulations [1, 2]. The range of lipid carriers is quite wide: solid lipid particles, nanostructured lipid carriers, liposomes, including niosomes, transfersomes, porphisomes, etc. Each type of formulation has its own advantages and application area [3]. For instance, in order to improve transdermal drug delivery, ultra-deformable liposomes – transfersomes are often used [4, 5]. There are no published data on the use of transfersomes in agriculture. Although there is a need to overcome biological barriers (surface of leaves, cuticle of fruits) for the delivery of pesticides, for example. Therefore, the aim of this work is to obtain transfersomes based on phosphatidylcholine and a nonionic surfactant Tween-20 with subsequent loading of a fungicide carboxin.

Materials and methods

Phosphatidylcholine with different purity (Lipoid E PC S (95%, egg) and Lipoid S 75 (70%, soybean)) was used in the work. The nonionic surfactant Tween-20 (Ferak, Berlin) was chosen as an edge activator. Preparation of transfersomes was carried out by the lipid film hydration method [6]. The physicochemical characteristics of transfersomes (hydrodynamic diameter, polydispersity index, zeta potential) were estimated using dynamic and electrophoretic light scattering by Zetasizer Nano device (Malvern, UK). Encapsulation effi-

ciency and *in vitro* carboxin release rate were identified spectrophotometrically (Specord 250 PLUS, Analytik Jena, Germany).

Results and Discussion

At the first stage, empty transfersomes were obtained and characterized. The hydrodynamic diameter of all systems was within 115 nm, regardless of the ratio of components with a polydispersity index not exceeding 0.2. The inclusion of the nonionic surfactant in the lipid bilayer led to an increase of zeta potential for the Lipoid S75/Tween-20 system, which probably indicates the shielding and diluting of the liposomes negative charge by the oxyethyl mantle of the nonionic surfactant. The systems were stable for more than 4 months.

At the second stage, the fungicide carboxin with systemic action was encapsulated into the obtained transfersomes. For liposomes loaded with carboxin, besides the basic characteristics, the values of encapsulation efficiency and loading capacity of fungicide and its *in vitro* release rate were determined. An increase of surfactants amount leads to a decrease in the encapsulation efficiency. At the same time, the substrate release rate is slowed down, but insignificantly.

The work was carried out with the financial support of Russian Foundation for Basic Research and the Cabinet of Ministers of the Republic of Tatarstan within the framework of the scientific project № 18-43-160015.

References

1. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F., E. Campos V.R., Rodriguez-Torres M.D.P., Acosta-Torres L.S., Diaz-Torres L.A., Grillo R., Swamy M.K., Sharma S., Habtemariam S., Shin H.S. // *J. Nanobiotechnology*, 2018. – V. 16. – №71.
2. Mansour H.M., Rhee Y-S., Park C-W., DeLuca P.P. *Lipids in Nanotechnology*, 2012. – P. 221–268.
3. Cao J., Huang D., Peppas N.A. // *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2020. – V. 167. – P. 170–188.
4. Fernández-García R., Lalatsa A., Statts L., Bolás-Fernández F., Ballesteros M.P., Serano D.R. // *Int. J. Pharm.*, 2020. – V. 573. – P. 118817.
5. Ascenso A., Raposo S., Batista C., Cardoso P., Mendes T., Praça F.G., Bentley M.V.L.B., Simões S. // *Int. J. Nanomedicine*, 2015. – V. 18. – №10. – 5837–5851.
6. Kuznetsova D.A., Gaynanova G.A., Vasileva L.A., Sibgatullina G. V., Samigullin D.V., Sapunova A.S., Voloshina A.D., Galkina I.V., Petrov K.A., Zakharova L.Ya. // *J. Mater. Chem. B.*, 2019. – V. 7. – P. 7351–7362.

SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS IN THE CHEMISTRY OF BISPIDINES

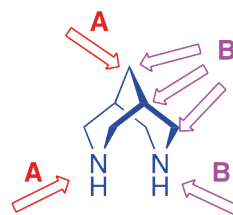
S.Z. Vatsadze

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
Laboratory of Supramolecular Chemistry (№2)
119991, Moscow, Leninsky Pr., 47, vatsadze@ioc.ac.ru

This report is focused on the rich chemistry of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes (bispidines – Figure). Due to multiple possibilities of functionalization at N-atoms (way A) or introduction of functional groups at the synthesis of the bicyclic core itself (way B), these molecules represent highly exploited class of organic compounds, either in medicinal or in coordination chemistry.

We will discuss here several types of supramolecular interactions, which were found by our lab in the crystals of diversely substituted bispidines – H-bonds, Hal-bonds, Hal-pi-bonds, pi-pi-stackings etc.

The author is grateful for supporting this work by Russian Science Foundation (Grant. №19-73-20090).



Functional groups:
Alk, Ar, Hetar, COR
alkene, alkyne
OH, NH₂

Fig. 1.

ТЕТРАХЛОРОАУРАТЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ

И.С. Алиярова, Н.С. Солдатова, Д.М. Иванов
Научный руководитель – академик РАН В.Ю. Кукушкин

СПбГУ, Институт Химии
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, просп. Ленина, 30, st072374@student.spbu.ru

Нековалентные взаимодействия играют важную роль как в супрамолекулярной химии, так и в биологических системах. Понимание происхождения и типов этих связей позволяет осуществлять кристаллохимический дизайн супрамолекулярных систем функциональных материалов. Классическим нековалентным взаимодействием являются водородные связи, однако существуют относительно малоизученные (неклассические) типы контактов – галогенные связи (ГС) и их аналоги, обладающие более высокой направленностью. ГС представляет собой межмолекулярное электростатическое взаимодействие между нуклеофильным центром и областью положительного потенциала (σ -дыркой), возникающей на поверхности ковалентно связанного атома галогена [1].

Соли диарилиодония – это соединения иода(III), которые находят широкое применение в современном органическом синтезе в качестве мягких окислителей [2] в процессах C–H активации [3] и в невалентном катализе [4]. В последнее время проводятся активные исследова-

ния ГС, где в качестве донора выступает гипервалентный иод, однако до сих пор количество теоретических и кристаллографических сведений по данной теме весьма ограничено. По сравнению с ГС в соединениях иода(I), имеющими одну σ -дырку, катионы диарилиодония образуют две ГС с нуклеофильными центрами, выступая как двойные доноры σ -дырки [5].

В данном исследовании основное внимание уделяется ГС между различными катионами диарилиодония и тетрахлороаурат-анионом $[\text{AuCl}_4]^-$. Выбор акцептора ГС – тетрахлороаурат-аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ обусловлен наличием стерически доступного металлоцентра, который может вступать в различные слабые взаимодействия, и компактных хлоридных лигандов. В работе были разработаны методы синтеза и кристаллизации разных тетрахлороауратов диарилиодония. Все соединения исследованы физико-химическими методами, в том числе РСА. Во всех синтезированных образцах обнаружены бифуркатные ГС между атомами иода кати-

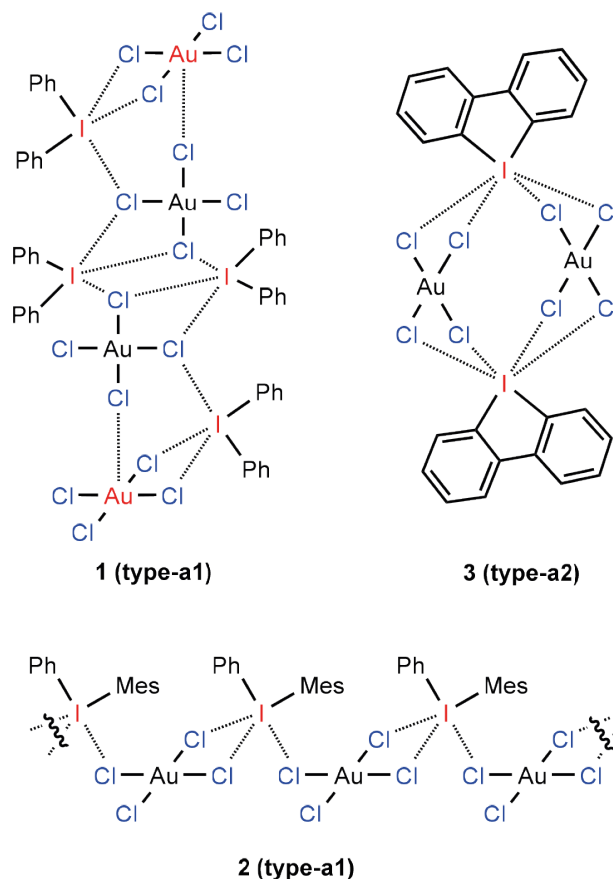


Рис. 1. Галогенные связи в структурах $[Ar^1IAr^2][AuCl_4]$, где $Ar^1/Ar^2 = Ph/Ph$ (1), Ph/Mes (2), $o-(C_6H_4)_2$ (3)

она диарилиодония и хлоридными лигандами $[AuCl_4]$ [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образо-

вания Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 2020-220-08-8827).

Список литературы

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*, 2013. – Vol. 85. – №8. – P. 1711–1713.
2. Ladziata U., Zhdankin V.V. // *Arkivoc*, 2006. – P. 26–58.
3. Li G.X., Morales-Rivera C.A., Wang Y.X., Gao F., He G., Liu P., Chen G. // *Chemical Science*, 2016. – Vol. 7. – №10. – P. 6407–6412.
4. Wolf J., Huber F., Erochok N., Heinen F., Guérin V., Legault C.Y., Kirsch S.F., Huber S.M. // *Angewandte Chemie – International Edition*, 2020. – Vol. 59. – №38. – P. 16496–16500.
5. Cavallo G., Murray J.S., Politzer P., Pilati T., Ursini M., Resnati G. // *IUCrJ*, 2017. – Vol. 4. – P. 411–419.
6. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S., Novikov A.S., Postnikov P.S., Yusubov M.S., Kukushkin V.Yu. // *Crystal Growth & Design*, 2021. – Vol. 21. – №2. – P. 1136–1147.

ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТЫ КАК НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕКТОНЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА

В.В. Суслонов, А.А. Елисеева, Н.С. Солдатова, А.С. Новиков,
Д.М. Иванов, А.Ю. Дубовцев, Н.А. Бокач
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Бокач

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30*

*Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии*

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26, v.suslonov@spbu.ru

Инженерия кристаллических структур на сегодняшний день является перспективным направлением для фундаментальных и прикладных исследований в области создания новых материалов с прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Для обеспечения направленного получения таких материалов необходимо определить закономерности кристаллизации и исследовать движущие силы, вызывающие самоорганизованное построение таких систем. Примерами таких структурообразующих сил являются меж-молекулярные нековалентные донорно-акцепторные взаимодействия, под которыми до последнего времени в литературе чаще всего подразумевались водородные связи. Однако в последние два десятилетия усиливается интерес к иным видам нековалентных взаимодействий с участием π -систем [1] и галогенных связей [2] (ГС), в том числе из-за обнаружения их роли в механизмах биологического распознавания [3].

В нашей работе главным образом рассматриваются системы, содержащие галогенные связи, в частности, с участием тетрахлороплатинатов, так как данные плоскоквадратные комплексы обладают стерически доступным металлоцентром, который также может выступать в качестве потенциального акцептора ГС; также тетрахлороплатинаты не получили широкого освещения в литературе в качестве тектонов для инженерии кристаллов.

Так как тетрахлороплатинатные комплексы несут двойной отрицательный заряд на комплексном анионе, можно рассматривать два подхода к получению сокристаллизатов с его участием: с нейтральными донорами ГС и «инертным» противоионом, и с катионными донорами ГС. Опираясь на эти два подхода нами были получены сокристаллизаты, как с нейтральными донорами ГС: $(PPN)_2[PtCl_4] \cdot (1,4-C_6F_4I_2)$, $(PPN)_2[PtCl_4] \cdot (1,4-C_6F_4Br_2)$ (где PPN^+ – μ -нитридо-бис(трифенилфосфор); $1,4-C_6F_4I_2$ –

$1,4$ -дииод- $2,3,5,6$ -тетра-фторбензол (FIB); $1,4-C_6F_4Br_2$ – $1,4$ -дибром- $2,3,5,6$ -тетрафторбензол (FBB)), так и с заряженными донорами ГС: $(Ph_3PCH_2I)_2[PtCl_4]$ [4], $(Ar_1Ar_2I)_2[PtCl_4]$. Наличие галогенных связей между атомами хлора тетрахлороплатината и галогенами доноров ГС во всех сокристаллизатах было подтверждено результатами квантово-химических расчетов. Нами была продемонстрирована способность тетрахлороплатинатного аниона выступать в качестве бидентатного акцептора ГС, который склонен образовывать 1D цепочки с бидентатными донорами ГС (FIB, FBB) и островные структуры с монодентатными донорами.

Исследование сокристаллизатов с заряженными донорами ГС представляется нам более интересным, так как положительный заряд на молекуле донора способен увеличить электроноакцепторную силу атома, связанного с галогеном и, тем самым, увеличить силу донора ГС.

Особое внимание к себе привлекают иодониевые соли тетра-хлороплатинатов, что обусловлено рядом причин: положительный заряд донора ГС локализован главным образом на атоме иода, что потенциально способно усилить донорную способность центра; сам донорный центр обладает двумя областями положительного потенциала, что обуславливает его потенциальную бидентатность; разработаны стратегии синтеза иодониевых катионов с широким спектром заместителей, позволяющих варьировать электронные и геометрические характеристики донорного катиона.

В настоящее время продолжают исследования тетрахлороплатинатных комплексов в качестве тектонов для кристаллохимического дизайна.

Данное исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках проекта 220ПП № 2020-220-08-8827 и РФФИ (грант 19-33-90059).

Список литературы

1. Bibi A., Khan I., Andleeb H., Simpson J., Tahir M.N., Hameed S., Frontera A. // *Journal of Molecular Structure*, 2021. – Vol. 1227. – статья № 129425.
2. Lin J.-X., Daolio A., Scilabra P., Terraneo G., Li H., Resnati G., Cao R. // *Chemistry – A European Journal*, 2020. – Vol. 26. – №51. – P. 11701–11704.
3. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. // *Angewandte Chemie – International Edition*, 2003. – Vol. 42. – №11. – P. 1210–1250.
4. Suslonov V.V., Eliseeva A.A., Novikov A.S., Ivanov D.M., Dubovtsev A.Y., Bokach N.A., Kukushkin V.Y. // *CrystEngComm.*, 2020. – Vol. 22. – №24. – P. 4180–4189.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллин И.Р.	332	Быков Р.А.	41
Абызова Е.Г.	312	Валеева А.Р.	240
Аверкиев А.А.	313	Валиева Э.Ф.	140
Аганичева Е.К.	137	Валиев Д.Т.	356
Айтбекова Д.Е.	57	Василенко К.В.	301
Акимов А.С.	236	Василец Е.П.	142
Алашкевич Ю.Д.	164	Васильева Д.Ю.	116
Алексеева Е.В.	316	Васильева К.А.	241
Алексенко В.О.	255	Васильева Т.А.	317
Алиярова И.С.	420	Вахин А.В.	77
Алтынов А.А.	23, 29, 67, 90	Великанов Д.А.	311
Амеличкин И.	130	Вилков И.В.	318
Андреева Т.А.	107	Виноградов А.В.	327, 380, 381
Андрянова А.Н.	369	Висурханова Я.А.	243
Апарина Е.С.	25	Власова А.А.	332
Арасланова А.Т.	301	Вознесенский М.А.	368
Аркенова С.Б.	26, 28	Вознесенский М.А.	332, 359
Арт О.В.	142	Волкова А.П.	320
Астафьев О.Н.	108	Волкова Н.А.	143
Афанасьева А.Д.	84	Волков В.С.	380, 381
Афанасьева Д.А.	26, 28	Волков Д.С.	333
Багдасарян Н.С.	29	Волокитин О.Г.	397
Бадараев А.Д.	315	Ворнакова Е.А.	321
Бакина О.В.	321, 394	Вымятнин Е.К.	78
Балпанова Н.Ж.	85	Гапич Д.И.	322
Баянова Д.Е.	283	Гафарова Э.Р.	237
Безруких П.Д.	31	Гафаров Р.Е.	323
Белецкий Е.В.	316	Гвозденко А.А.	325
Белинская Н.С.	32, 42	Гетц Д.С.	380
Белозерцева Н.Е.	33, 90, 94	Гец Д.С.	381
Беляков И.А.	109	Главинская В.О.	326
Бердникова А.А.	35, 66	Голик А.Б.	325
Бикбулатова Г.М.	240	Голубова С.И.	268
Блинов А.В.	325	Гончаренко А.О.	327
Бобков А.Г.	138	Гончаров А.В.	44
Бобрышева Н.П.	326, 332, 359, 368	Гончарук А.Ю.	287
Богданов И.А.	36, 48, 53, 62, 69, 74, 92	Горбунова А.	244
Бокач Н.А.	422	Гордиенко П.С.	330
Больбасов Е.	312	Грачев Е.К.	111
Бородин С.А.	63	Григораш М.С.	45
Бояр С.В.	60	Гриценко Е.Ф.	31
Брагина Ю.А.	38	Грубова И.Ю.	320
Будаев Ж.	139	Гузъ Д.Д.	289
Буинов А.С.	237, 346	Гуляев Р.О.	328
Бунаев А.А.	39, 189	Гуменюк А.Н.	165
Бунаев Т.А.	284	Гумовская А.А.	341
Бурдуковский В.Ф.	257, 351	Гусельникова О.А.	328, 372
Буслович Д.Г.	239, 255	Данилова С.Н.	330
Бутько А.О.	286	Данилов С.Е.	316
Быкова В.В.	42	Дахно П.Г.	289

Дерягина Н.В.	113, 155	Каренгин А.А.	339
Деулина Д.Е.	331	Каюкова Г.П.	77
Дмитриева О.С.	112	Керн Р.Е.	53
Дмитриев К.И.	22	Киеу Т.Б.	117, 118
Дмитриев М.Г.	112	Киргина М.В.	33, 41, 48
Добровольская Г.М.	283	Кирдяшкина А.А.	283
Догадина Е.	312	Климов Н.А.	283
Долганов А.А.	289	Ковалева Е.Б.	54
Долганова И.О.	39, 131, 189	Ковалевский Н.С.	378
Долганов И.М.	39, 87, 103, 131, 189	Коваль Н.Н.	320
Долгих А.И.	20	Ковель Е.С.	157
Долгов И.Р.	46	Кожухов В.А.	164
Доме К.В.	245	Козлова М.М.	148
Донцов Ю.В.	239	Кокорина А.И.	341
Доронин В.П.	22	Колесник О.В.	157
Дубовцев А.Ю.	422	Колобова А.А.	112
Дьяченко П.Б.	273	Колобова Е.Н.	244
Елесин Е.В.	273	Колчанов Д.С.	380, 381
Елисеева А.А.	422	Комлев В.С.	382
Елисеев И.Е.	381	Копанева К.О.	112
Емельянов М.А.	144	Коптюг А.В.	320
Ермолаев Г.А.	380	Копытова Е.С.	342
Ермолаев Г.А.	381	Корепанов Е.Е.	289
Ершов В.А.	316	Корнилов А.С.	112
Ефанова А.О.	48	Коробицына Л.Л.	139
Ефремова К.Б.	290	Костерина Д.А.	283
Жарков А.А.	247	Кочетов И.И.	343
Желтова В.В.	332	Красовская О.К.	56
Жунусбекова Н.М.	49	Кревсун В.В.	149, 251
Забелкин С.А.	240	Кривцова К.Б.	52, 60, 91, 100
Загорская Т.А.	50	Кривцов Е.Б.	44
Зайцева Д.С.	248	Крисанова П.К.	63
Заречнев В.В.	361	Критченков А.С.	400
Земцов Д.А.	113	Криштоп В.В.	327
Зиновьев А.Л.	244	Кропанева М.Д.	344
Зиновьева Ю.Н.	146	Кропотова С.С.	134
Змеева Е.С.	292	Кудайбергенова Ж.Г.	57
Зырянова П.И.	52	Кудрявцева Е.В.	142
Иванова Н.М.	243	Кудрявцева Е.И.	151
Иванов Д.М.	420, 422	Кузнецова А.С.	346
Игошина А.А.	50	Кузнецов В.А.	322, 346, 388, 395
Изварин А.И.	390	Кузнецов М.Н.	293, 307
Илела А.Э.	356	Кузнецов М.С.	252
Иовик Ю.А.	44	Кузьмичева М.В.	155
Исаева А.А.	334	Курило А.В.	253
Исаева Е.А.	336	Кусков Т.Е.	58
Исаев Д.Д.	333	Кучур О.А.	327
Искакова Т.К.	277	Лапина М.А.	157
Йе Ко Ко Хтун	337	Ларионов В.А.	144
Казанцев С.О.	338	Ларюшкина Д.Д.	59
Казанцова В.А.	115	Левин Ю.И.	347
Казютина А.А.	147	Левченко А.Г.	289
Калетина П.М.	250	Ле Ш.Х.	117, 118
Калиев Т.А.	26, 28, 84	Лин Н.Х.	349, 350
Кальнин А.Ю.	316	Липин П.В.	22
Каплёв Е.В.	116	Лихачева А.М.	294
Капралов Д.А.	112	Логачева Д.Н.	60
Карелин В.А.	117, 118	Ломовский И.О.	58

Ло Цзянкунь	255	Опра Д.П.	377
Лукьянов Д.А.	316	Орешина А.А.	31, 78
Лукьянов Д.М.	62	Орешкина Ю.Л.	122
Ляшко И.А.	152	Орлова А.	79
Магадова Л.А.	63	Осмоловская О.М.	326, 332, 368
Маглакелидзе Д.Г.	325	Осмоловский М.Г.	326, 332, 359, 368
Маевский М.А.	120	Оспанова А.Т.	49
Майлин М.В.	82	Охлопкова Е.А.	124
Макаров С.В.	380, 381	Охотникова Е.С.	275
Макенов Д.К.	65	Павленко А.В.	81
Максимова У.В.	256	Павлова А.А.	82
Малеев В.И.	144	Павлова А.Д.	66
Малкин Д.Н.	63	Павлюк А.Н.	264
Мамец А.С.	35, 66	Пайгин В.Д.	331, 356
Марданов К.Э.	67	Панарек О.И.	284
Марков В.Ф.	148	Парий И.О.	361
Мартыанова Е.И.	69	Патз М.О.	220
Маскаева Л.Н.	148	Патрихин М.Ю.	155
Матвеева А.Г.	58	Перевощикова А.С.	283
Матвеев З.А.	257, 351	Передерин Ю.В.	98, 99, 115, 122, 129
Машнич В.В.	82	Пермякова Е.С.	383
Медведев Р.	130	Петрушина М.Ю.	358
Межова М.Ю.	70	Пивень А.О.	263
Меняйлов Д.С.	352	Пивоваров И.А.	125
Мерзляков К.К.	72	Плехова К.С.	22
Милованкин А.А.	77	Плехун Е.А.	137
Михеева Л.А.	259	Подгорбунских Е.М.	58
Мичурина В.С.	298	Подурец А.А.	359
Молодцова Т.А.	354	Полежаев А.В.	380, 381
Молодцов Р.И.	248	Помешалкина М.А.	253
Монастырёв А.Ф.	98, 99	Попова В.К.	360
Морозова А.В.	73, 81	Потавина Е.И.	265
Морозова С.М.	327, 380	Потапенко О.В.	22
Морозова Я.П.	74	Потехин Г.С.	153
Мостовщиков А.В.	168	Прасолов П.В.	282
Мотина Е.В.	299	Прач А.А.	361
Мошняга М.А.	347	Прядко А.	363, 376
Муравская Ю.А.	76	Рабина А.А.	126
Мурзова А.Е.	327	Радченко Н.Д.	83
Мусханов Д.А.	121	Раев М.Б.	344
Назарова Г.Ю.	70, 78, 88	Рапинов А.Р.	142
Насырова З.Р.	77	Расторгуев В.И.	339, 365
Наумкин А.С.	153	Рафиков Т.Д.	302
Наумова Л.Б.	321, 394	Рахимбеков К.А.	366
Нелюбова Д.М.	83	Редикульцев А.А.	252
Нетеребская В.О.	327	Речков И.В.	155
Неумоин А.И.	355	Рогожкин А.Ю.	268
Неумолотов Н.К.	260	Родригес Р.Д.	312, 313
Никифорова К.А.	303	Родченко О.С.	138
Никонова В.В.	261	Рожкова В.И.	236
Никонов М.А.	265	Романова М.Н.	156
Никонорова В.Г.	327	Румянцева А.А.	303
Новиков А.С.	422	Рябцева М.В.	347
Новоселов И.Ю.	339, 365	Сабирзянова А.И.	240
Носкова А.А.	251, 263	Саввина Н.А.	267
Объедков А.М.	318	Савичева С.О.	267, 274
Олейникова П.Е.	301	Садецкая А.В.	368
Опейкин И.Н.	253	Садыков Т.Т.	369

Самойлов Е.Р.	84	Трегубенко М.В.	383
Санникова В.А.	126	Третьякова М.С.	307
Сартбаева К.М.	277	Третьяков Я.В.	274
Сафарова В.И.	140	Трефилина Д.А.	385
Сачков В.И.	168	Троцкий Ю.А.	160
Свириденко Н.Н.	95	Тулина В.Б.	161
Свиридова Е.В.	342, 370	Тусипхан А.	57
Сейтжан Р.С.	85	Түсіпхан А.	85
Селезнев А.А.	268	Тюрин А.И.	320
Семенов В.Г.	332	Тянах С.	57
Семенов И.П.	132	Умирбекова Ж.Т.	163
Семенов О.В.	328	Уразаев Р.В.	301
Семёнов О.В.	372	Уразов Х.Х.	95
Семенуха О.В.	373	Уракова А.О.	386
Сергеев В.В.	127	Урлуков А.С.	96
Серебрянников А.А.	269	Усольцева И.О.	98, 99, 115, 122, 129
Сечин А.И.	169	Ушаков А.В.	164
Симакина Е.А.	374	Фазылзянова Г.Р.	275
Синчинов С.А.	129	Федецов С.Ю.	259
Синявский С.В.	363, 376	Федоров А.А.	388
Сладков Д.Ю.	87	Федорова А.А.	316
Смирнова Н.А.	278	Федорова Е.Н.	100
Соболева Е.А.	243	Фетисова В.Э.	382
Соболев П.С.	264	Фирсова Ю.А.	389
Соколов А.А.	355, 377	Фокин П.С.	101
Солдатова Н.С.	420, 422	Францина Е.В.	35
Солдатов В.К.	88	Фролов И.А.	396
Соловьева М.И.	378	Хадиятова А.А.	289
Соловьёв В.С.	130, 157	Хатмуллина Р.М.	140
Солопова А.А.	87, 131	Ходырева М.А.	165
Сорокина Т.П.	22	Холхоев Б.Ч.	257, 322, 351, 388, 395
Соснина Д.В.	90	Хохлов К.А.	164
Сосновский С.А.	168	Храменкова А.В.	390
Спиридонова Д.В.	316	Храмцов П.В.	344, 391
Старостин Н.М.	59	Храпов Д.	320
Стаценко Т.Г.	380, 381	Хрусталеv В.Н.	400
Степанов А.А.	139	Худайбергенов Н.С.	277
Степанов С.А.	356	Хузина Д.Р.	166
Столетова Н.В.	144	Цхе А.А.	168
Стреляев А.Д.	91	Чайкина Я.И.	102
Сурменева М.А.	386, 392	Чалдаева Е.И.	169
Сурменев Р.А.	320	Чекменёва Д.В.	278
Суслова М.В.	304	Черкасов С.А.	250
Сулонов В.В.	422	Чернозем П.В.	392
Сычева О.И.	132	Чернозем Р.В.	386, 392
Сюккалова Е.А.	326	Чернышев И.Ю.	380, 381
Табунова Н.Г.	347	Чернышенко А.О.	347
Та Куанг Кыонг	270	Чернышов М.Н.	103
Тапыев С.А.	272	Чжоу В.Р.	394
Твердохлебов С.И.	312	Чикава А.Р.	289
Тересов А.Д.	320	Чуклин Е.В.	135
Тетерина А.Ю.	382	Чупикова Л.В.	170
Тимерханов С.А.	273	Чухарева А.С.	395
Титаев К.М.	92	Шалева Е.А.	105
Тихонов А.Е.	365	Шальгина Е.С.	396
Ткаченко П.П.	134	Шевелева Е.Н.	306
Торопов А.С.	159	Шелудякова А.Т.	293, 307
Торчакова О.М.	33, 94	Шербоев Т.Т.	137

Шеремет Е.С.	313	Gudun K.A.	172
Шеховцов В.В.	323, 397	Gulyaeva E.S.	408
Шешковас А.Ж.	399	Gushchin Artem L.	410
Шлапакова Л.Е.	251	Hasan M.	205
Шлегель Н.Е.	134	Islamov D.R.	412
Штекляйн В.М.	279	Ivanov D.M.	406, 409, 411, 416, 417
Штобза Д.В.	161	Kalashnikova I.N.	200
Юнусов Т.И.	72	Kaliyev T.A.	177
Юртаева А.С.	22	Khachkovsky A.V.	201
Ябланович А.Д.	260	Khalimon A.Y.	172
Ягафаров Н.З.	400	Kirgina M.V.	190
Яровая О.С.	308	Kirkina V.A.	408
Ярусова С.Б.	330	Kleshnina S.R.	412
Ясен Д.А.	280	Knyazeva M.V.	412, 415
Abramov P.A.	405	Kononenko P.N.	232
Adilkhanova A.A.	172	Konstantinova E.	222
Adonin S.A.	405	Kudrevatykh A.A.	413
Afanasyeva D.A.	177	Kukushkin V.Yu.	409
Akosah Y.A.	173	Kutugin V.A.	234
Albadi Y.	174	Leonov K.A.	221, 223
Altynov A.A.	183	Lipovka A.	202, 222
Altynov A.A.	176, 208, 230	Lykhanov D.M.	203
Amin I.	202	Morozova C.M.	381
Antipin I.S.	412, 415	Makhmet A.M.	205
Arkenova S.B.	177	Maksimova U.V.	206
Atmadzhidi A.S.	179	Man Singh	311
Avetian D.L.	180	Mardanov K.E.	208
Badretdinova V.T.	181, 227	Martyanova E.I.	209
Bagdasaryan N.S.	183	Matković A.	310
Bartashevich E.V.	406	Mindubaev A.Z.	173
Bastrygina O.A.	194	Mironova I.A.	211
Baykov S.V.	406	Morozova Y.P.	212
Belinskaya N.S.	192	Murastov G.	202
Belkova N.V.	408	Nazarova G.Y.	216
Belozertseva N.E.	185, 230	Noskova A.A.	224
Berdnikova A.A.	186	Nosova M.V.	213
Bogdanov I.A.	188, 203, 209, 212	Novikov Alexander S.	410
Bykova V.V.	192	Novikov A.S.	405
Bykov R.A.	190	Novoselov I.Yu.	231
Carabineiro S.A.C.	244	Oreshina A.A.	216, 233
Chen J.	202	Orlova A.	218
Chernova A.P.	194, 227, 234	Osipova E.S.	408
Deryagina N.V.	199	Ovsyannikov A.S.	412, 415
Dolganova I.O.	219	Pasyukova M.A.	219
Dorovatovskii P.V.	412	Pavlenko M.A.	221
Drannikov A.A.	193	Peshkov A.A.	205
Efremenko E.A.	194	Petrov I.	202, 222
Eliseeva A.A.	409, 417	Philonenko A.A.	223
Eremina Yu.A.	197	Piven A.O.	224
Eremin D.N.	196	Popova E.V.	412
Fahmy M.M.	199	Postnikov P.S.	416
Fatkullin M.	202	Prakash V.	222
Filippov O.A.	408	Puškáčková A.	226
Frantsina E.V.	186	Rodriguez R.D.	202, 222
Frolova V.F.	172	Růžičková I.	226
Gafiyatullin I.M.	196	Sachin Dev	311
Gaynanova G.A.	419	Serykh T.A.	181, 227
Gubaydullin A.T.	412	Shadenko S.	222

Shchadenko S.	202	Tuan H.T.	202
Sheng W.	202	Vasileva L.A.	419
Sheremet E.	202	Vassilyeva Yu.Z.	232
Shubina E.S.	408	Vatlin I.S.	193
Smirnova K.S.	228	Vatsadze S.Z.	420
Soldatova N.S.	416	Villa N.E.	202
Solopova A.A.	219	Vymyatnin E.K.	216, 233
Solovieva S.E.	412, 415	Wanner J.	226
Sosnina D.V.	230	Zakharova L.Ya.	419
Sumina A.I.	417	Zaman M.	205
Tikhonov A.E.	231	Zemtsov D.A.	199
Torchakova O.M.	185	Zhimareva A.E.	234

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 2

Материалы
XXII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 125-летию со дня основания
Томского политехнического университета

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 11.05.2021. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 50,02. Уч.-изд. л. 45,24.
Заказ 87-21. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ



ГАЛАХИМ

+7 (495) 151-01-50
mailto:mailbox@galachem.su
www.galachem.su

Все для Вашей Лаборатории
Надежность. Сервис. Качество.

■ аналитические приборы	■ лабораторное стекло	■ фотореакторы
■ лабораторное оборудование	■ химические реактивы	■ электросинтез
■ все для хроматографии	■ проточные реакторы	■ мебель

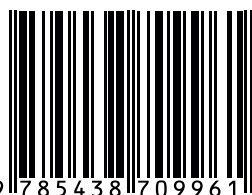
ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 2

ХХТ-2021

17–20 мая 2021 года, г. Томск

ISBN 978-5-4387-0996-1



9 785438 709961