

2. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane cracking for hydrogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis // *Energies*. – 2021. – Т. 14. – № 11. – С. 3107.
3. Quirino P. P. S. et al. Modeling and simulation of an industrial top-fired methane steam reforming unit // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Т. 59. – № 24. – С. 11250-11264.
4. Zhang H., Sun Z., Hu Y. H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Т. 149. – С. 111330.
5. Герман Э. Д. Теория кинетики разрыва связей xh ($x = c, o$ и h) на металлических поверхностях. применение для моделирования каталитического парового риформинга метана // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – № 10. – С. 1379-1389.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА **Подогов С.А., Савинова О.В.**

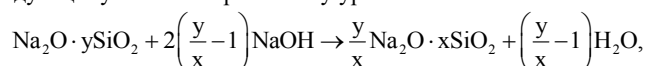
Научный руководитель доцент В.А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Силикатный модуль является одной из характеристик жидких стекол, от величины которой зависят химические и физические свойства материала, а также его область применения. К примеру, при синтезе геополимеров значение силикатного модуля жидкого стекла влияет на прочностные характеристики геополимерного камня [2, 4].

Обычно для определения силикатного модуля используют химические методы анализа, которые имеют такие недостатки, как большая продолжительность анализа, множество манипуляций и влияние человеческого фактора. В данной работе исследованы возможности рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (XGT-7200 фирмы Horiba) для определения силикатного модуля жидкого стекла. Метод основан на измерении характеристических спектров флуоресценции элементов анализируемой пробы. Компонентный состав жидкого стекла определен спектроскопией комбинационного рассеяния (Thermo Fisher Scientific DXR2 Raman).

Для количественного определения силикатного модуля с помощью рентгенофлуоресцентного анализа необходимо было предварительно приготовить серию образцов с известными значениями силикатного модуля и построить градуировочную зависимость по полученным характеристическим спектрам. Образцы готовились путем добавления щелочи по следующему стехиометрическому уравнению:



где x – необходимое значение силикатного модуля (1,65; 1,85; 2,13; 2,41; 2,58); y – начальное значение силикатного модуля (3,04).

Растворы готовились по точным навескам на аналитических весах. Массовая доля NaOH в используемом реактиве определялась титриметрическим методом по ГОСТ Р 55064-2012 [3]. Содержание щелочи рассчитывалось по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2 \cdot 0,1) \cdot 40,00 \cdot 1 \cdot V_k \cdot 100}{50 \cdot 1000 \cdot m_n},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм³, израсходованный на титрование по фенолфталеину, см³; V_2 – объем добавленного раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование по метиловому оранжевому, см³; 40,00 – молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль; V_k – объем раствора в колбе, см³; 50 – объем раствора пробы, взятой для анализа, см³; 1/1000 – коэффициент пересчета молярной концентрации раствора соляной кислоты из моль/дм³ в моль/см³; m_n – масса пробы, взятой для анализа, г.

Для подтверждения полученных силикатных модулей использовался титриметрический метод с использованием смешанного индикатора по ГОСТ 13078-2021 [4]. Силикатный модуль рассчитывался по формуле:

$$M = \frac{V_1 - V_2}{2 \cdot V},$$

где V – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,5 моль/дм³, израсходованный при титровании, см³; V_1 – объем добавленного раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,5 моль/дм³, добавленный, см³; V_2 – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации 0,5 моль/дм³, израсходованный при титровании, см³.

Натриевое жидкое стекло представляет собой коллоидный раствор, полностью диссоциированный на катионы натрия и кремнекислородные анионы (ККА), которые в зависимости от количества силоксановых связей подразделяются на: мономеры или островные силикаты (Q^0), дисиликаты (Q^1), цепочечные силикаты (Q^2), слоистые силикаты (Q^3), каркасные силикаты (Q^4). Таким образом, компоненты жидкого стекла можно условно классифицировать на низко-, средне- и высокомолекулярные [5]. На рис. 1 представлены обзорные КР-спектры образцов с силикатными модулями: 1,65; 2,13 и 3,04.

Смещение полосы комбинационного рассеяния вблизи 1000 см^{-1} в сторону более высоких волновых чисел, а пика на 600 см^{-1} в сторону более низких волновых чисел объясняется увеличением степени полимеризации стекол. Гауссовская аппроксимация пика в районе 1000 см^{-1} также показала увеличение доли средне- и высокомолекулярных компонентов в стеклах при увеличении силикатного модуля.

Для определения модуля методом рентгенофлуоресцентного анализа проба жидкого стекла выдерживалась сутки в сушильном шкафу при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. После сушки проба помещалась в муфельную печь и подвергалась термообработке по режиму: нагрев до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 30 мин, изотермическая выдержка – 30 мин. Затем проба остужалась до комнатной температуры и измельчалась в фарфоровой ступке до фракции $0,075\text{ мм}$.

Данные для построения градуировочного графика (рис. 2) и градуировочные характеристики приведены в таблице ниже.

Сравнение значений, полученных с помощью титриметрического и рентгенофлуоресцентного методов анализа: при сигнале $27,114\text{ м}$ $m = 2,116$; при определении титрованием $m = 2,119$; отличие составляет $0,126\text{ }\%$.

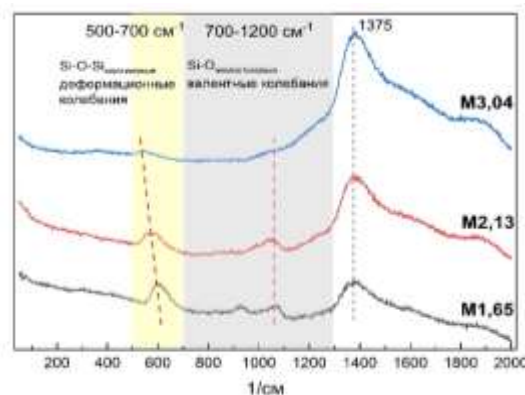


Рис. 1. КР-спектры образцов жидкого стекла с силикатным модулем 1,65, 2,13 и 3,04

Таблица

Значения для построения зависимости

Сигнал	Силикатный модуль		
23,33	1,85	n	4
30,84	2,41	a	15,572
4,47	2,58	b	-5,813
41,84	3,04	R ²	0,995

Таким образом, предварительные результаты показали, что использование рентгенофлуоресцентного анализа для количественного определения силикатного модуля натриевого жидкого стекла представляется перспективным в силу экспрессности, простоты и точности метода.

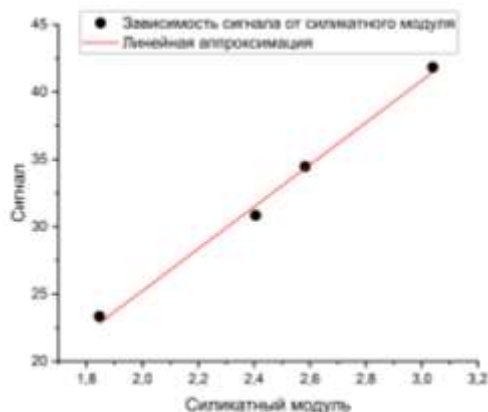


Рис. 2. Градуировочный график зависимости сигнала от силикатного модуля

Литература

- Голосова А. С., Клименко Н. Н., Делицын Л. М. Влияние вида щелочного активатора на структуру и механические свойства композиций на основе отходов ТЭК // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 4 (214). – С. 51-53.
- ГОСТ 13078-2021. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200180909/titles/7DA0K5>.
- ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий технический. Технические условия. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200101778?ysclid=lv5i4ms47651740657>.
- Парфенова Л. М., Разуева Е. А., Высоцкая М. Н. Оптимизация концентрации щелочного активатора для геополимерного вяжущего. – 2018.

5. Хабибулин Ш. А. Разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционных материалов на его основе: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17. 11: дис. – 2015.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ 2-МЕТИЛПИРИДИНА НА ГРУППОВОЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВЫ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ И ИХ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Савченко А.С.

Научный руководитель доцент Д.С. Корнеев

Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск, Россия

В настоящее время ведется интенсивное освоение трудноизвлекаемых запасов тяжелой нефти [1]. Одной из ключевых проблем при добыче и переработке такого сырья является неуправляемая агрегация асфальтенов. Наличие агрегатов в нефтяных системах приводит к образованию отложений в технологическом оборудовании, в связи с чем снижается эффективность добычи, переработки и транспортировки нефти. Для ингибирования агрегации асфальтенов в нефть добавляют различные поверхностно-активные вещества. Несмотря на эффективность дорогостоящих ингибиторов считается, что нефтяные смолы не менее эффективно справляются с данной задачей [5]. Известно, что выделенные из нефтяных смол концентраты азотистых оснований при добавлении в нефтяные системы снижают образование асфальтенового осадка, повышая их коллоидную стабильность [2]. Однако нефтяные азотистые основания, выделенные из смол, содержат в своем составе различные гетероатомные соединения, которые неоднозначно могут повлиять на механизм образования асфальтенов. Существует ограниченное количество информации о свойствах и поведении асфальтенов в различных условиях. Например, слабо изучены реакционная способность асфальтенов и их взаимодействие с другими компонентами нефти, а также факторы, влияющие на их стабильность. Также, необходимо учитывать различные свойства асфальтенов, которые зависят от состава нефти, условий добычи и переработки, а также наличия примесей и добавок. Это делает прогнозирование и контроль поведения асфальтенов еще более сложным и требует дополнительных исследований и разработок. В связи с этим, представляет интерес установить достоверность влияния азотсодержащих фрагментов на образование надмолекулярных структур асфальтенов. В работе [3] было установлено, что присутствие низкомолекулярных азотистых оснований в нефти способствует значительному повышению скорости роста агрегатов и снижению коллоидной стабильности нефтяных систем. Расширяя область исследований [3] в данном направлении, было предложено оценить влияние прочих низкомолекулярных азотистых оснований, присутствующих в нефтях, на изменение состава нефтяных систем и асфальтенов.

Целью данной работы является изучение влияния 2-метилпиридина на групповой состав нефтяных систем и элементный состав асфальтенов.

Для оценки влияния 2-метилпиридина на состав тяжелых нефтей были приготовлены модельные нефтяные системы с содержанием азота 0,5, 1, 2 и 3 % мас. Определение группового состава исследуемых образцов проводилось по стандартной методике [4]. Для определения элементного состава асфальтенов использовался метод прямого сжигания образца (содержание кислорода оценивалось по разнице между 100 % и суммарным содержанием элементов C, H, N, S). В качестве объектов исследования использовались тяжелые высоковязкие нефти Зюзеевского (метановая) и Усинского (нафтенная) месторождений. Обе нефти являются высокосмолистыми, при, практически, одинаковом содержании асфальтенов (11-12 % мас.). По данным группового состава (таблица 1) видно, что с увеличением содержания основного азота в нефтяных системах до 3 % мас. снижается содержание асфальтенов примерно на 2,8 % мас. и 3,44 % мас. для Зюзеевской и Усинской нефтей, соответственно. Также, снижается доля смолистых веществ: для Зюзеевской нефти – на 8,24 % мас. и для Усинской нефти – на 4,69 % мас. Относительное содержание масел возрастает в обоих случаях, что, очевидно связано с накоплением в них 2-метилпиридина. Таким образом, добавка концентрируется в низкомолекулярных соединениях, при этом оказывает влияние на групповой состав смолисто-асфальтеновых компонентов. Вероятно, значительное снижение асфальтенов Усинской нефти связано с участием 2-метилпиридина в формировании надмолекулярных структур асфальтеновых веществ, в связи со схожей химической природой компонентов нафтенной нефти.

Таблица 1

Групповой состав исходных и модельных нефтяных систем

Образец	Содержание компонентов, % масс.		
	Масла	Смолы	Асфальтены
ЗН _{исх}	64,69	24,06	11,25
ЗН _{0,5}	66,11	24,09	9,80
ЗН ₁	66,65	23,66	9,69
ЗН ₂	71,89	18,91	9,20
ЗН ₃	75,73	15,82	8,45
УН _{исх}	57,72	30,67	11,61
УН _{0,5}	58,64	29,91	11,45
УН ₁	60,94	29,17	9,89
УН ₂	63,00	28,05	8,95
УН ₃	65,85	25,98	8,17