

ХХТ-2015

МАТЕРИАЛЫ

XVI Международной научно-
практической конференции
студентов и молодых ученых
«Химия и химическая
технология в XXI веке»,
посвященной 115-летию со дня
рождения профессора Л.П. Кулёва

Том II

25-29 мая 2015 г.

г. Томск



При поддержке:



РОССИЙСКИЙ
ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РФ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XVI Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых,
посвященной 115-летию со дня рождения
профессора Л.П. Кулёва

25–29 мая 2015 г.

Том 2

Томск 2015

УДК 54+66(063)

ББК 24+35л0

X46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
X46 XVI Международной научно-практической конференции студентов
и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения
профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 25–29 мая 2015 г.) / Томский
политехнический университет. В 2 томах. Том 2. – Томск : Изд-во
Томского политехнического университета, 2015. – 392 с.

ISBN 978-5-4387-0571-0 (т. 2)

ISBN 978-5-4387-0569-7

В сборнике представлены материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии органических и неорганических веществ и материалов. Значительное внимание уделено физико-химическим методам анализа и их применению в исследовании объектов окружающей среды, а также ресурсосберегающим и безотходным технологиям, технологиям редких элементов, обезвреживанию и утилизации токсичных веществ и материалов.

УДК 54+66(063)

ББК 24+35л0

Оргкомитет
конференции:

634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ауд. 135,
каф. ХТТиХК
Тел. +7 3822 606337
e-mail: orgcomHHT@tpu.ru
www.hht.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-0571-0 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-0569-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2015
© Авторы, 2015

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

Новые композиционные материалы для очистки нефтей от гетероатомных компонентов

А.О. Абрамов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Б. Голушкова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, egol74@mail.ru

Экологическая безопасность нефтеперерабатывающих производств напрямую зависит от качества сырья, поступающего на нефтепереработку. Снижение содержания компонентов в нефтях, загрязняющих окружающую среду, позволяет уменьшить вред, наносимый нефтехимическими производствами. Среди таких загрязнителей особое место занимают сернистые и азотистые соединения нефтей. Существенно снизить их концентрацию возможно путем предварительной очистки исходного сырья, используя избирательную адсорбцию этих компонентов на специально приготовленных композиционных материалах на основе металлических порошков.

В работе приведены данные по применению композитов на основе грубодисперсных промышленных порошков железа и меди, модифицированных ионами никеля Ni^{2+} и кобальта и Co^{2+} . Металлические порошки были получены методом электрического взрыва проводников в среде аргона, их модификация проводилась из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта. Было изучено влияние данных композитов на состав сборной западно-сибирской нефти и нефти Усинского месторождения, которые различаются по содержанию гетероатомов и смолисто-асфальтеновых компонентов. Сравнительное исследование состава исходных нефтей и нефтей, обработанных композитами, проводили с использованием комплекса аналитических методов, включающего элементный анализ, ИК-, ЯМР-спектроскопию и хромато-масс-спектрометрию.

В результате проведенных исследований установлено, что обработка сборной западно-сибирской нефти композитами не приводит к существенному изменению ее качественного состава. Согласно данным элементного анализ, и ЯМР-спектроскопии в нефти практически не меняется содержание гетероатомов, степень их ароматичности, характер распределения протонов в ароматических и насыщенных структурах. В ИК-спектрах всех исследованных образцов присутствует один и тот же набор характеристических полос поглощения. По значениям таких спектральных показателей как: ароматичность, алифатичность и осерненность исходная нефть и нефти после обработки не различаются. Показатель окисленности для обработанных нефтей несколько возрастает.

Обработка указанными композитами нефти Усинского месторождения, для которой характерно повышенное содержание азот- и сероорганических соединений, приводит к снижению их концентрации. Наибольшее уменьшение отмечено для образца, обработанного композитом на основе порошка железа, модифицированного ионами Ni^{2+} и Co^{2+} .

Дальнейшее исследование состава гетероорганических компонентов проведено для нефти Усинского месторождения, так как для этой нефти установлено значительное влияние композитов на состав указанных соединений. По данным хромато-масс-спектрометрии азотистые и сернистые соединения исходной усинской нефти представлены сложной смесью ароматических гетероциклических компонентов. В составе сернистых соединений идентифицированы бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены и их алкилпроизводные. Преобладают дибензотиофеновые структуры. Среди азотистых соединений усинской нефти присутствуют нейтральные и основные вещества. В составе нейтральных азотистых соединений установлено присутствие карбазола и его алкилгомологов, в составе азотистых оснований - только алкилпроизводных азааренов и азотсерусодержащих структур.

Хромато-масс-спектральное исследование образца усинской нефти после обработки показало, что обработка композитом на основе порошка железа, модифицированного ионами никеля и кобальта, приводит к снижению в составе гетероатомных компонентов доли алкилпроизводных бензотифенов, хинолинов, тиофенохинолинов и карбазолов. Отмеченный факт может быть связан с хемосорбцией гетероорганических соединений на поверхности композитов. Механизм протекающего процесса и химическая природа образующихся продуктов требует дальнейшего детального исследования.

Таким образом, показано, что композиты на основе грубодисперсных промышленных порошков железа и меди, модифицированных ио-

нами кобальта и никеля, могут быть использованы для предварительной очистки углеводородного сырья с высоким содержанием гетероатомных компонентов.

Исследования выполнены при финансовом обеспечении Гранта в рамках программы финансовой поддержки научно-исследовательских проектов BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED.

Синтез и свойства механически активированных массивных дисульфидов молибдена

А.С. Акимов, М.А. Морозов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Т.А. Федущак

Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, zerobox70@mail.ru

В последнее десятилетие значительное внимание в мире науки и технологий уделяется массивным сульфидным катализаторам гидроочистки нефтяных фракций, для которых содержание активного компонента может достигать 100 %, и которые представляют собой дисульфид молибдена высокой дисперсности, в сочетании с промоторами, или без них. Примерами массивных сульфидных каталитических систем служат псевдогомогенные катализаторы, синтезированные путем мицеллярного синтеза, катализаторы, активный компонент которых образуется в процессе твердофазного измельчения товарного молебденита (MoS_2) в среде растворителей (например, бутанола) в шаровой мельнице, в условиях, обеспечивающих высокую концентрацию дефектов и дислокаций. Это могут быть и продукты сульфидирования металл-оксидных прекурсоров с гидротальцитоподобной структурой, которая формируется в процессе соосаждения солей-предшественников. Или же это наночастицы MoS_2 , полученные посредством эксфолиации (расслаивания) с предварительной межслоевой интеркаляцией. Недостатками обозначенных методов остается их многостадийность, необходимость использования водных растворов, органических растворителей, ПАВ-ов, а также побочное образование сточных жидкостей с токсичными анионами.

Цель настоящего исследования состоит в реализации твердофазного синтеза однокомпонентных массивных сульфидных каталитических систем, исследовании их физико-химических свойств, и закономерностей протекания модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ) в их присутствии.

В данной работе впервые твердофазным способом, в одну стадию, были синтезированы монокомпонентные катализаторы на основе крупнодисперсного MoS_2 и микродобавок полярных жидкостей (вода, метанол в количествах 100 и 200 мкл) в условиях механоактивации (МА; для 100 мкл метанола время МА – 1,5; 3; 5; 8; 12; 16 часов; для 200 мкл метанола 5; 8; 12 и 16 часов; для 100 мкл воды – 8 часов).

Наибольшую активность в модельной реакции гидрогенолиза проявил катализатор состава $\text{MoS}_2 + 100$ мкл CH_3OH ; содержание остаточной серы снизилось от 500 ppm до 2 ppm. Как следует из ПЭМ-снимков, приведенных на рис. 1 и рис. 2, после механообработки (8 часов), оба образца сильно измельчены, кристаллиты агрегированы. При этом, в нанокристаллитных пачках собственно дисульфида молибдена (рис. 1) расстояния между гранями остаются близкими к 0,615 нм. На снимке образца MoS_2 , механодиспергирование для которого осуществлялось в присутствии 100 мкл CH_3OH (рис. 2), отражены кристаллографические сдвиги и вращение слоев, дополнительное образование дефектов, расщепление нанокристаллитов на отдельные слои. Иными словами, в исследованных условиях, в присутствии микроколичеств метанола, происходит твердофазная интеркаляция с частичной эксфолиацией, ранее не описанная в научной литературе.

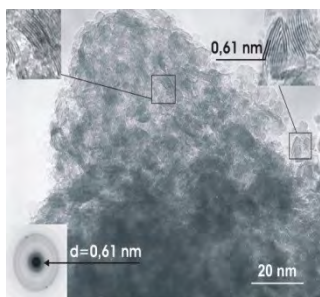


Рис. 1. ПЭМ-снимок для MoS_2 после МА (8 час)

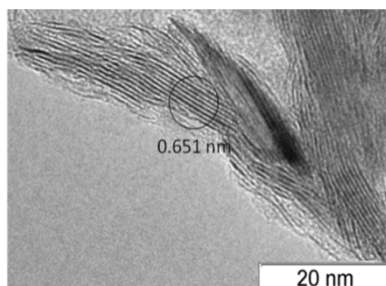


Рис. 2. Снимок системы $\text{MoS}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ (8 час)

В работе обсуждаются результаты РФЭС, рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа с масс-спектрометрией, для катализаторов «до» и «после» их участия в модельной реакции.

Таким образом, впервые предложен простой и оригинальный способ получения монокатализаторов на основе крупнодисперсного дисульфида молибдена и микродобавок метанола. Доказано увеличение межплоскостных расстояний в нанокристаллитах вследствие их частич-

ной эксфолиации, внутреннее пространство которых может выполнять роль реакционных центров. Катализаторы обладают высоким уровнем активности, обеспечивают ультранизкий уровень остаточной серы в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 24, 44).

Методика расчета низкотемпературных свойств гидроочищенных дизельных фракций

А.А. Алтынов, И.А. Богданов

Научный руководитель – ассистент М.В. Киргина

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mkirgina@gmail.com

В настоящее время требования к качеству дизельных топлив на территории Российской Федерации, строго регламентируется тремя основными стандартами: ГОСТ 305-82, ГОСТ Р52368-2005, и Техническим регламентом «О требованиях к бензинам автомобильному и авиационному, дизельному и судовому топливам, топливам для реактивных двигателей и топочному мазуту». Дизельное топливо занимает третье место после нефти и газа в структуре экспорта России. Каждый год мировой рынок потребляет миллионы тонн дизельного топлива [1].

Одними из важнейших регламентируемых характеристик являются цетановое число, плотность, вязкость и низкотемпературные свойства. К низкотемпературным свойствам дизельного топлива относят температуру застывания (T_z) и предельную температуру фильтруемости (ПТФ). На сегодняшний день существуют надежные методики экспериментального определения данных показателей, однако не существует точных методов расчета этих свойств.

В данной работе будут рассмотрены низкотемпературные свойства гидроочищенных фракций дизельных топлив.

В ходе работы на основании экспериментальных данных, с промышленных установок получения компонентов дизельных топлив одного из Российских НПЗ, были установлены корреляционные зависимости, связывающие температуру застывания и предельную температуру фильтруемости гидроочищенных фракций дизельных топлив с температурой кипения 10%-ной, 50%-ной и 90%-ной (по объему) фракций (табл. 1).

С использованием полученных зависимостей был произведен рас-

Таблица 1. Зависимости для расчета температуры застывания и предельной температуры фильтруемости дизельных топлив

Свойство	Формула
Температура застывания	$T_z = -153,42 + 0,03 \cdot \Phi C_{50\%} + 0,39 \cdot \Phi C_{90\%}$
Предельная температура фильтруемости	$ПТФ = -151,21 + 0,17 \cdot \Phi C_{50\%} + 0,27 \cdot \Phi C_{90\%}$

Таблица 2. Результаты расчета температуры застывания гидроочищенных фракций дизельных топлив

№	$\Phi C_{50\%}$	$\Phi C_{90\%}$	$T_{з\text{ экп}}$	$T_{з\text{ расч}}$	Δ
1	212	251	-50	-49,43	0,57
2	210	252	-48	-49,10	1,10
3	211	253	-48	-48,68	0,68
4	213	259	-47	-46,28	0,72
5	276	331	-16	-16,39	0,39
$\Delta_{\text{ср}}$					0,69

Таблица 3. Результаты расчета предельной температуры фильтруемости гидроочищенных фракций дизельных топлив

№	$\Phi C_{50\%}$	$\Phi C_{90\%}$	$ПТФ_{\text{экп}}$	$ПТФ_{\text{расч}}$	Δ
1	229	279	-36	-36,39	0,39
2	231	281	-35	-35,51	0,51
3	233	284	-33	-34,35	1,35
4	282	333	-13	-12,66	0,34
5	276	335	-12	-13,17	1,17
$\Delta_{\text{ср}}$					0,75

чет низкотемпературных свойств дизельных топлив, результаты расчета сравнили с экспериментальными значениями (табл. 2, 3).

Как можно видеть из результатов представленных в табл. 2, 3 средняя абсолютная погрешность расчета температуры застывания и предельной температуры фильтруемости фракций дизельных топлив не превышает 1 °С, что сопоставимо с точностью экспериментальных методов определения данных параметров. Данный факт свидетельствует о возможности применения установленных зависимостей для расчета низкотемпературных свойств фракций дизельных топлив.

Список литературы

1. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Издательство «Техника», 2002. – 64 с.

Структурно-механические свойства высокопарафинистой нефти, обработанной в высокочастотном акустическом поле

Р.В. Ануфриев¹, А.А. Крутей²

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Г.И. Волкова¹

¹Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, slaymer89@mail.ru

²Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Выработка запасов легкого углеводородного сырья вынуждает нефтяные компании разрабатывать месторождения высокопарафинистых нефтей, имеющих положительные температуры застывания [1]. Понижение температуры нефти сопровождается существенным повышением вязкости, вплоть до потери текучести. Улучшение низкотемпературных свойств нефтей достигается различными методами, в том числе обработкой излучением ультразвукового диапазона [2–4]. Цель данной работы: исследование влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на структурно-реологические характеристики высокопарафинистой нефти (ВПН) и состав дисперсной фазы. Групповой состав нефти представлен 98,6 % мас. масел (в том числе 10,1 % мас. n-алканов) и 1,4 % мас. силикагелевых смол. Температура застывания нефти (T_3) равна +8 °С.

Ультразвуковую обработку нефтей проводили на установке UD-20 при частоте поля 22 кГц и интенсивности 6,2 Вт/см². Реологические свойства изучали с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-III ULTRA, температуру застывания определяли на приборе «ИНПН» (КРИСТАЛЛ). Масляную фракцию нефти и осадков анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-DFS “Termo Scientific”. ИК-спектры нефти и ее компонентов регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000 см⁻¹.

Обработка ВПН в ультразвуковом поле приводит к росту динамической вязкости во всем интервале скоростей деформации и предельного напряжения сдвига (τ), рассчитанного с использованием двухпараметри-

ческого уравнения Кессона (табл. 1). При увеличении продолжительности воздействия растет также температура застывания, температуры фазовых переходов и энергия активации вязкого течения (ΔE) дисперсий, определенная по линейным участкам зависимости $\lg \eta = f(1/T^\circ K)$.

Таблица 1. Влияние времени УЗО на структурно-механические параметры ВПН

Время УЗО, мин.	η , мПа • с*	τ , Па	$T_{з'}$, °C	ΔE , кДж/моль
0	610	0,47	8	22
5	1770	1,37	11	38
10	2489	1,58	16	42
15	3579	1,84	17	44

* η – эффективная вязкость при скорости деформации 1 с^{-1} и температуре 20°C .

Температура начала кристаллизации н-алканов возрастает с 22,6 до $30,2^\circ \text{C}$ для исходной нефти и обработанной в течение 15 мин. соответственно. Для температуры спонтанной кристаллизации эти изменения составляют 20,8 и $23,6^\circ \text{C}$.

Величины энергии активации вязкого течения нефти в области зарождения кристаллов парафинов растут при увеличении времени обработки, что свидетельствует об образовании более прочных структур после снятия ультразвуковой нагрузки.

Отмеченные изменения структурно-механических свойств, повышение температуры формирования дисперсной фазы после обработки сказываются на седиментационной устойчивости нефти. УЗО усиливает процесс образования осадков и влияет на их физико-химические свойства: при увеличении времени воздействия существенно возрастает масса осадков, а их молекулярная масса и температура застывания, в отличие от нефти, снижаются (табл. 2). Групповой состав осадков, выделенных из обработанной нефти, практически не меняется.

Таблица 2. Влияние УЗО на массу и характеристики осадков

Время УЗО, мин	Масса осадка / 100 г нефти	$T_{з'}$, °C		ММ осадка, а.е.м.
		нефти	осадка	
0	17,0	6,8	16,8	283
5	29,7	10,8	14,7	270
10	34,2	16,1	14,1	266
15	34,5	17,3	14,0	264

По данным ИК-спектроскопии структурно-групповой состав масляной и смолистой фракций осадков не претерпевает существенных изменений при увеличении времени УЗО.

Список литературы

1. Рошин П.В., Петухов А.В., Васкес Карденас Л.К., Назаров А.Д., Хромых Л.Н. // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2013.– Т.8.– №1.– http://www.ngtp.ru/rub/9/12_2013.pdf.

Исследование влияния технологических параметров на процесс обезвоживания и обессоливания нефти в электрическом поле

Г.С. Архипов

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Gerchik@sibmail.com*

Сложность технологии разрушения водонефтяных эмульсий заключается в необходимости одновременного учета множества параметров, меняющихся в динамике. К ним относятся: расход водонефтяной эмульсии, степень ее обводненности, температурный режим, тип деэмульгатора, а также количество подаваемой пресной промывной воды [1]. Поэтому исследование влияния технологических параметров на качество подготовки товарной нефти, является весьма актуальным.

Для исследования химико-технологических процессов в настоящее время достаточно широко применяются математические модели, основанные на физико-химических закономерностях протекающих процессов. Нами были разработаны зависимость влияния напряженности электрического поля на процесс каплеобразования и зависимость, учитывающая влияние концентрации деэмульгатора на поверхностное натяжение, которые были введены в математическую модель процесса обессоливания нефти, разработанную на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики [2].

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на процесс обезвоживания и обессоливания нефти в электрическом поле.

С учетом разработанных зависимостей разработан программный блок модуля процесса обессоливания в объектно-ориентированном языке программирования Delphi.

С применением математической модели проведены исследования влияния технологических параметров (расход промывной воды, расход нефти и деэмульгатора, обводненность) на качество товарной нефти на выходе с установки промышленовой подготовки нефти. На рис. 1 приведены результаты исследований влияния концентрации деэмульгатора и расхода эмульсии на диаметр капель воды (температура в аппарате – 29 °С, давление – 91 кПа, объем электродегидрататора – 200 м³).

Показано (рис. 1), что с увеличением расхода водонефтяной эмульсии 150–350 т/ч, диаметр капель снижается с 255 до 150 мкм (расход реагента 60 г/т) и с 150 до 50 мкм при расходе химического реагента – 110 г/т.

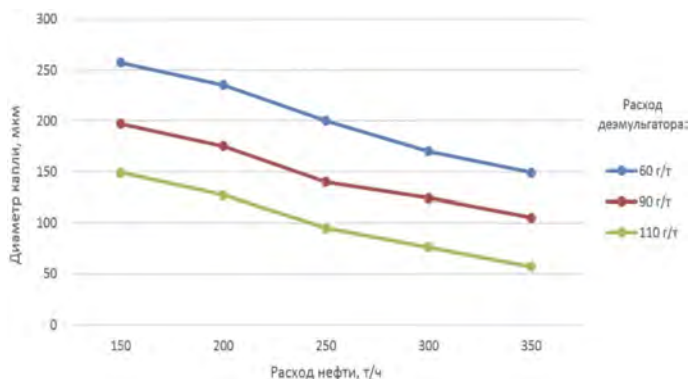


Рис. 1. Влияние расхода нефти на диаметр взвешенной капли при изменении расхода деэмульгатора

Исследования были проведены при входной обводненности 2,47% масс и исходном содержании солей в нефти – 1190 мг/л.

Таким образом, исследования показали, что с применением математической модели можно прогнозировать влияние технологических параметров (расход промывной воды, расход нефти, обводненность, концентрация деэмульгатора) на качество товарной нефти на выходе с установки подготовки нефти.

Список литературы

1. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти.– Казань: ФЭН, 2000.– 416 с.
2. Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Ким С.Ф., Влияние технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания нефти // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2014.– Т.57.– Вып.11.– С.101–103.

Подбор эффективного ингибитора для предотвращения солепарафиновых отложений

Д.Э. Асатурян

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, asaturyan_diana@mail.ru

Добыча парафинистых нефтей в низкотемпературных условиях Западной Сибири осложняется образованием асфальтосмолопарафинистых (АСПО) и солевых отложений на поверхности скважин и нефтепромыслового оборудования. И как следствие, снижается производительность системы и эффективность работы насосных установок.

Существует два способа борьбы с нефтяными отложениями: предотвращение отложений и удаление уже сформировавшихся отложений.

Выбор наиболее эффективного метода борьбы зависит от многих факторов, в том числе от способа добычи нефти, состава и свойства нефти, термобарических условий течения нефти.

Использование химических реагентов для борьбы с образованием нефтяных отложений является экономически более выгодным по сравнению с другими методами, например тепловыми (затраты на подогрев, перемешивание и т.д.).

Целью работы являлось определение эффективного ингибитора солепарафиновых отложений для высокопарафинистого образца нефти (табл. 1).

Ингибирование АСПО изучали на специальной установке по определению эффективного ингибитора нефтяных отложений. В качестве ингибиторов использовали следующие образцы: 1 – D_cT, 2 – ЭКС-2, 3

Таблица 1. Основные свойства нефти

Характеристики	Шифр
	НМЗ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,824
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	5,27
Массовое содержание, %	
– смол	4,13
– асфальтенов	3,38
– парафинов	71,92
Температура застывания	+7,4

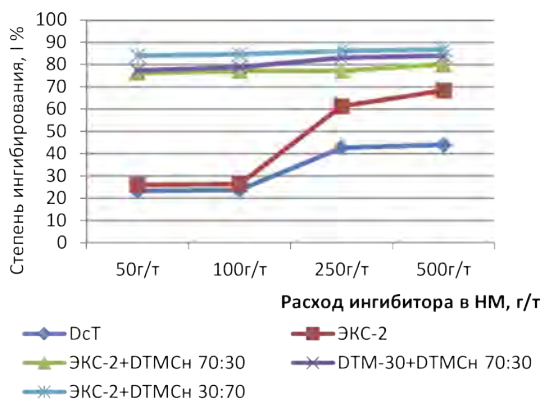


Рис. 1. Зависимость степени ингибирования от расхода ингибитора

– ЭКС-2+DTMC_н 70:30, 4 – DTM-30+DTMC_н 70:30, 5 – ЭКС-2+DTMC_н 30:70.

В результате экспериментов получены различные результаты эффективности ингибиторов солепарафиновых отложений (рис. 1, 2).

Из графиков 1, 2 установлено, что наиболее эффективными являются ингибиторы ЭКС-2+DTMC_н 70:30, DTM-30+DTMC_н 70:30 (степень ингибирования солепарафиновых отложений составляет 90%). Они могут быть рекомендованы для исследуемой нефти.

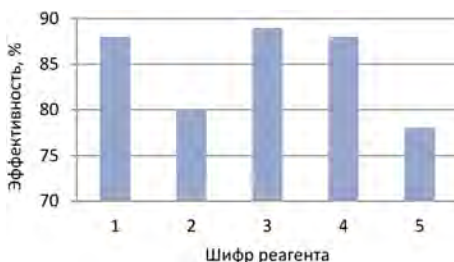


Рис. 2. Эффективность ингибиторов солеотложения при концентрации 250 мг/л

Список литературы

1. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. – №1. – С.268–284. URL: http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf.

Моделирование технологической схемы установки первичной подготовки нефти

И.С. Басюрина

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.А. Кузьменко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ira29_92@mail.ru

Установки подготовки нефти УПН (установка подготовки нефти) предназначены для предварительного разделения добываемой продукции нефтяных скважин на нефть, газ и пластовую воду с последующей очисткой, замером, откачкой продукции по трубопроводу, а также для окончательной подготовки нефти до товарного качества.

Разработка технологической схемы, подбор технологического оборудования и изготовление УПН выполняется в зависимости от физико-химических свойств поступающей на УПН газожидкостной смеси и требований к качеству подготовки, требуемой производительности установки, условий эксплуатации и индивидуальных требований Заказчика.

В результате предварительной оценки описанных выше показателей, моделировалась оптимальная технологическая схема установки предварительной подготовки нефти для разрабатываемого месторождения.

Проектируемая УПН является весьма масштабным объектом, включающим две параллельно работающие технологические линии подготовки нефти. Для удобства, данная схема была разбита на отдельные блоки аппаратов (табл. 1). На первой технологической площадке предложено разместить входные и нефтегазовые сепараторы, газовые сепараторы. На второй площадке размещаются трехфазные сепараторы со сбросом воды и отстойники нефти для глубокого обезвоживания продукции до товарной кондиции, газовые сепараторы, а также концевые сепарационные установки. Ещё одним блоком является площадка подогревателей нефти, для улучшения процесса разделения. Также предусмотрен блок технологических резервуаров (для товарной продукции и на случай вывода в ремонт) для отстаивания нефти и доведения её до товарной кондиции. В этом же блоке располагается система измерения количества нефти, для контроля обводненности. На этой же площадке размещен резервуар для сбора очистной воды, часть которой приходит со второй технологической площадки после сепарации и часть из технологических резервуаров. Следующий блок включает в себя компрессорную станцию низкого давления и установку улавливания легких фракций, в которые газ поступает после сепарации и из технологических и

Таблица 1. Структура технологической схемы УПН

Наименование блока	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования
Площадка 1	ВС (входные нефтегазовые сепараторы)	2
	ГС (газовые сепараторы)	2
Площадка 2	ТФС (трехфазные сепараторы)	2
	ОН (отстойники нефти)	2
	КСУ (концевые сепарационные установки)	2
Блок подогревателей нефти 1,2	П (подогреватель)	4
Резервуарный парк	РВС-1(резервуар технологический)	1
	РВС-2 (резервуар товарный резервный)	1
	РВС-3...7 (резервуар товарный)	5
	РВС-8 (резервуар воды)	1
	СИКН (система измерений количества нефти)	2
Блок приема газа	КСНД (компрессорная станция низкого давления)	1
	УУЛФ (установка улавливания легких фракции)	1

товарных резервуаров.

Для всего емкостного оборудования предусмотрена возможность опорожнения с направлением жидкости в емкости.

Для сбора дренажной жидкости используется шесть подземных дренажных ёмкостей.

Для создания принципиальной технологической схемы и функциональной схемы автоматизации данной УПН использовались PID-технологии, которые позволяют организовать на каждом рабочем месте проектировщика ту конфигурацию системы, которая необходима лично ему для выполнения работ, имеют базу данных по оборудованию, трубопроводам, арматуре, позволяют установить связи между элементами оборудования, дают возможность построения трехмерной модели объекта.

Модель технологической схемы УПН будет использоваться для проектирования реального технологического объекта, расположенного на территории Западной Сибири.

Определение группового состава нефти с использованием тонкослойной хроматографии и пламенно-ионизационного детектора

Е.С. Бахтина

Научные руководители – д.г.-м.н., профессор И.В. Гончаров;
к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

Институт химии нефти

*Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4*

Для определения группового состава нефти применяется большое число методов, используя которые получают различные результаты по числу групп, их содержанию и структуре (спектроскопия, ЯМР, люминесцентный анализ, ТСХ, адсорбционно-жидкостная хроматография). Все эти методики длительны, трудоемки и многостадийны, поэтому в настоящее время идут поиски экспрессного метода определения группового состава нефтей.

За рубежом распространение получил метод тонкослойной хроматографии, реализуемый на приборе Iatroscan в соответствии с международным стандартом IP 469/01 (2006). Стандарт выделяет 4 типа соединений, а именно насыщенные, ароматические, полярные (I) и полярные (II) соединения и определяет их количество. Метод основан на разделении смеси определенных компонентов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на кварцевых стержнях с нанесенным силикагелем. Для разделения групп соединений применяются растворители гептан, смесь толуол: гептан (80 : 20), смесь дихлорметан: метанол (95 : 5). Дальнейшее детектирование групп углеводородов осуществляется пламенно-ионизационным детектором. Данный метод применим для тяжелых нефтепродуктов (вакуумные газойли, базовые компоненты, смазочные масла и т.п.) [1].

Целью данной работы является оценка возможности определения группового состава сырых нефтей с использованием кварцевых стержней Chromarode-SIII с нанесенным силикагелем. Детектирование групп осуществляли на приборе «Iatroscan MK-6S» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Для разделения нефтей на фракции (парафино-нафтеновая, ароматическая, смолы, асфальтены) применялись серии растворителей. Использовали как чистые, так и их смеси. При подборе необходимой подвижной фазы основным условием было совпадение содержания групп нефти с полученными при анализе по методике ВНИИНП. Сущность метода ВНИИНП заключается в выделении асфальтенов н-гексаном из нефти и последующем отделении их фильтрованием. Мальтены адсорбируются на силикагеле и затем поочередно десорбируются: гексаном – насыщенные соединения, гексан-толуольной смесью – ароматические соединения и спирто-толуольной смесью – смолы.

В нашей работе для отделения насыщенных соединений мы использовали чистый гексан, для ароматических соединений – смесь гексан:толуол (4 : 1), для смолистых – смесь спирт:толуол (9 : 1). А асфальтены ничем не элюировались и оставались на старте.

На рисунке представлена типичная хроматограмма, полученная с использованием трех различных растворителей. Данное деление можно считать удовлетворительным.

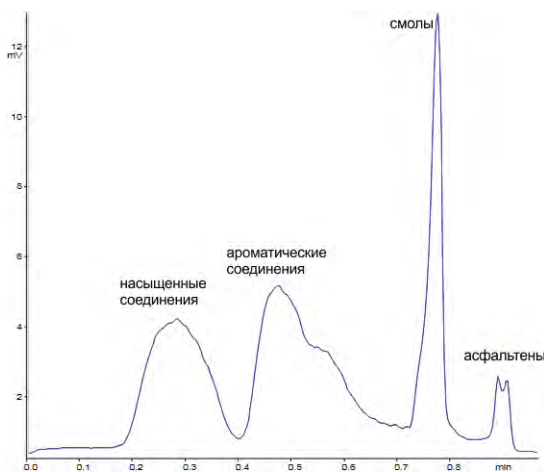


Рис. 1. Хроматограмма нефти, полученная с использованием оптимальной смеси растворителей

Предлагаемая методика позволяет экспрессно провести оценку группового состава нефти для прогнозирования ее физико-химических характеристик.

Список литературы

1. IP-469-01. Определение содержания насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии и детектированием ионизации пламени. Введен 2001 г.– 10 с.
2. Томин В.П. и др. Битумы. Экспрессная идентификация групп ароматических соединений // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2010.– №2.– С.6–8.

Определение термодинамических закономерностей процесса сульфирования линейных алкилбензолов олеумом

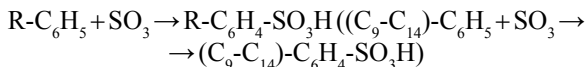
Д.А. Бизякина

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, good_charlottk@mail.ru

Получение сульфоновой кислоты (ЛАБСК) заключается в сульфировании линейных алкилбензолов (ЛАБ) триоксидом серы (целевая реакция) [1, 2]:



Наряду с основной реакцией протекает ряд побочных реакций [1, 2].

- 1) $\text{R-C}_6\text{H}_5 + 2\text{SO}_3 \rightarrow \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$ (образование пиросульфоновой кислоты)
 $(\text{C}_9\text{-C}_{14})\text{-C}_6\text{H}_5 + 2\text{SO}_3 \rightarrow (\text{C}_9\text{-C}_{14})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$
- 2) $\text{R-C}_6\text{H}_5 + \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H} \rightarrow \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R} + \text{H}_2\text{O}$ (образование сульфонов)
- 3) $2\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{-H} + 3\text{SO}_3 \rightarrow \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (образование ангидрида сульфоновой кислоты).

Целью данной работы является определение термодинамических закономерностей процесса сульфирования ЛАБ олеумом для увеличения выхода целевого продукта.

Как показал анализ экспериментальных данных, полученных с ООО «Киниф», качество и выход целевого продукта ЛАБСК зависит от точного мольного соотношения между SO_3 и ЛАБ [1]. Оптимальным является мольное соотношение от 1,020 до 1,040 молей SO_3 на 1 моль ЛАБ. В то же время, в рассматриваемый период работы промышленной установки (2013–2015 гг.) мольное соотношение SO_3 /ЛАБ достигало 2.

Отклонение данной параметра от оптимального было вызвано нарушением равномерного распределения ЛАБ по реакционной поверхности цилиндров пленочного реактора сульфирования, которое привело к нарушению органической пленки и, как следствие, к различному мольному соотношению по поверхностям цилиндра. При этом в одной части реактора продукт недостаточно сульфруется, а в других зонах избыточно сульфруется.

Результаты экспериментальных исследований 2 образцов ЛАБСК методом ИК-спектроскопии (за июнь и ноябрь) подтвердили наличие в образцах побочных продуктов: пиросульфоновой кислоты $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H)$ и сульфонов $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-(C_9-C_{14}))$, что также подтверждено также результатами термодинамического анализа.

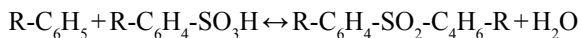
При выполнении термодинамического анализа процесса сульфирования были рассмотрены как целевые (сульфирование ЛАБ с линейной углеводородной цепочкой C_9-C_{14} в орто-, мета- и параположение), так и побочные химические реакции (сульфирование ЛАБ с углеводородной цепочкой изостроения C_9-C_{14} в орто-, мета- и параположение, образование пиросульфокислот линейного и изостроения, образование сульфонов линейного и изостроения).

Как показали расчеты, выполненные с использованием квантово-химических методов, при сульфировании ЛАБ как в ортоположение, так в метаположение термодинамически наиболее вероятна реакция при длине углеводородной цепи в боковом радикале ЛАБ, равной C_{11} ($\Delta G = -205,25$ кДж/моль).

В случае сульфирования ЛАБ с разветвленной углеводородной цепочкой как в ортоположение, так и в мета- и параположение при длине углеводородной цепи C_9-C_{14} , реакция сульфирования в ортоположение протекает с высокой долей термодинамической вероятности. В случае, когда алкильный заместитель ЛАБ имеет разветвленное строение и двойную связь, его сульфирование протекает с высокой степенью термодинамической вероятности, значение энергии Гиббса являются максимальными при длине цепи C_9 и C_{12} ($\Delta G = -247,3$ кДж/моль). В случае же линейного строения боковой углеводородной цепи ЛАБ энергия Гиббса в зависимости от ее длины имеет практически одинаковые значения (около -205 кДж/моль).

Реакции образования пиросульфокислот нормального и изостроения протекают с высокой долей вероятности. При этом наиболее вероятно образование пиросульфокислот из ЛАБ с длиной углеводородной цепи равной 11–13 атомов углерода (ΔG равно около -93 кДж/моль). Значение ΔG реакции образования сульфонов как нормального, так и

изостроения близко к 0, что говорит равновесии данной реакции. Вместе с тем, сульфоны образуются при взаимодействии ЛАБ с ЛАБСК по реакции:



Следовательно, регулируя параметры проведения процесса сульфирования, можно обеспечить сдвиг равновесия данной реакции в сторону образования не побочных, а целевых продуктов.

Таким образом, качество продукта сульфирования зависит от состава ЛАБ. Если компонентный состав ЛАБ более однородный (преобладают алкилрадикалы C_{11} - C_{12}), то его сульфирование будет более равномерным. Фракции C_{11} сульфировются быстрее, а фракции выше C_{12} – медленнее, поскольку длина алкилрадикала влияет на скорость реакции сульфирования. Это подтверждают и термодинамические расчеты: реакции сульфирования ЛАБ с длиной цепи C_9 - C_{11} более вероятны, чем реакции сульфирования ЛАБ с длиной цепи C_{12} - C_{13} .

Если в ЛАБ присутствуют непредельная связь в алкильном заместителе, то это снижает качество ЛАБСК (особенно сильно влияет на цветность).

Термодинамическими расчетами подтверждается образование как ЛАБС изостроения, так и непредельного строения, а также образование побочных продуктов, таких как пиросульфокислоты и сульфоны (линейного и разветвленного строения).

Список литературы

1. Технологический регламент по производству алкилбензолсульфоновой кислоты (ООО «КИНЕФ»)
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Часть 2.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001.– 415 с.

Использование методов квантовой химии для оценки термодинамических и кинетических параметров реакций процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

С.С. Бойченко, А.Е. Нурмаканова, Е.А. Досычева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, boychenko-stanislaw@mail.ru*

Получение высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов является весьма важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. Это обусловлено тенденцией к ужесточению экологических требований на выпускаемую продукцию, постоянным введением новых стандартов на производство топлив, а также проблемой загрязнения окружающей среды.

В настоящее время алкилат становится важнейшим компонентом экологически чистых бензинов, поскольку имеет высокие октановые числа, низкое давление насыщенных паров, не содержит ароматических соединений, олефинов и серы [1].

Для оптимизации процессов нефтепереработки и нефтехимии, в том числе, алкилирования эффективно используют в настоящее время математические модели, учитывающие термодинамику и кинетику химических превращений, протекающих в нефтехимическом процессе.

Целью данного исследования стало определение термодинамических и кинетических параметров реакций процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с использованием квантовохимических методов.

Оценка термодинамических и кинетических характеристик реакций в процессе алкилирования проводилась с использованием программного пакета Gaussian, содержащего процедуру B3LYP 3-21, метода DFT. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса были определены, исходя из теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходного состояния). Результаты приведены в таблице 1.

Проведенные расчеты показали, что целевые реакции образования высокооктановых компонентов 2,2,4-, 2,2,3-, 2,3,3-, 2,3,4- триметилпентанов протекают с наибольшей скоростью. Полученные закономерности легли в основу математической модели процесса алкилирования изобутана олефинами, с использованием которой рассчитаны составы алкилата при различных технологических условиях.

Таблица 1. Значения термодинамических и кинетических параметров реакций (ΔG_r – изменение энергии Гиббса; ΔH_r – изменение энтальпии; ΔS – изменение энтропии; k – константа скорости; E_a – энергия активации) в процессе алкилирования (при 283 К, $P = 4$ атм.)

Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль • К)	ΔG , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	k , м ³ /(моль • с)
Изобутан+бутилен-1→2,2,4-триметилпентан	–75,71	–178,65	–25,15	67,03	$2,09 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-1→2,3,3-триметилпентан	–65,58	–174,18	–16,29	64,50	$1,25 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-1→2,3,4-триметилпентан	–60,73	–168,43	–13,07	63,28	$1,38 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-2→2,2,4-триметилпентан	–63,27	–173,61	–14,14	63,92	$2,09 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-2→2,3,3-триметилпентан	–53,14	–169,13	–5,28	61,39	$1,25 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-2→2,3,4-триметилпентан	–48,29	–163,39	–2,05	60,17	$1,38 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-2→2,2,3-триметилпентан	–58,73	–173,79	–9,54	62,78	$4,56 \cdot 10^4$
Изобутан+изобутилен→2,2,4-триметилпентан	–61,11	–176,95	–11,04	63,38	$1,35 \cdot 10^{12}$
Изобутан+бутилен-1→2,3-диметилгексан	–72,28	–160,60	–26,83	66,17	$7,74 \cdot 10^{11}$
Изобутан+бутилен-1→2,4-диметилгексан	–76,99	–163,88	–30,61	67,35	$8,04 \cdot 10^{11}$
Изобутан+бутилен-1→2,5-диметилгексан	–81,05	–162,26	–35,13	68,36	$8,04 \cdot 10^{11}$
Изобутан+бутилен-2→2,3-диметилгексан	–59,83	–155,56	–15,81	63,06	$7,74 \cdot 10^{11}$
Изобутан+бутилен-2→2,4-диметилгексан	–64,55	–158,84	–19,60	64,24	$8,04 \cdot 10^{11}$
Изобутан+бутилен-2→2,5-диметилгексан	–68,61	–157,22	–24,11	65,25	$8,04 \cdot 10^{11}$
Изобутан+пропилен→2,3-диметилпентан	–75,26	–153,17	–31,91	66,91	$6,02 \cdot 10^{11}$
Изобутан+пропилен→2,4-диметилпентан	–85,25	–156,75	–40,89	69,41	$8,29 \cdot 10^{11}$

Согласно расчетам мольное соотношение триметилпентанов в продуктовой смеси реактора алкилирования составило 1,67:1,00:1,11 для 2,2,4-,2,2,3-,2,3,3-триметилпентанов соответственно. Мольное соотношение 2,3-,2,4-,2,5-диметилгексанов в продуктовом потоке составило 1,00:1,04:1,04 соответственно. Показана удовлетворительная сходимость результатов расчетов с экспериментальными данными хроматографического анализа.

Список литературы

1. Данхэм Д. Усовершенствование процесса алкилирования для нефтеперерабатывающей промышленности. // Нефтегазовые технологии, 2006.– №6.– С.81–84.

Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа в процессе получения жидких углеводородов из синтез-газа

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pr-bur@mail.ru*

Применение синтеза Фишера – Тропша (СФТ) для производства искусственных жидких топлив (ИЖТ) в настоящее время является альтернативой методу получения из нефти аналогичных продуктов. В частности, в России важность СФТ обусловлена необходимостью утилизации попутных нефтяных газов. Ограниченность запасов нефти также привлекает внимание специалистов со всего мира к поиску альтернативных источников углеводородов. Авторы работы [1] предложили способ синтеза авиационных топлив из смеси водорода и окиси углерода. Малоизученный механизм [2] не позволяет использовать СФТ на полную мощность, поэтому кинетика процесса также становится объектом исследований [3].

Целью данного исследования является создание высокоактивного катализатора на основе порошка железа, изучение процесса получения ИЖТ из синтез-газа и подборка оптимальных условий ведения технологического процесса. Эти условия должны способствовать наибольшему выходу бензиновой фракции углеводородов с высоким октановым числом.

Исследуемый катализатор приготовлен с помощью прессования

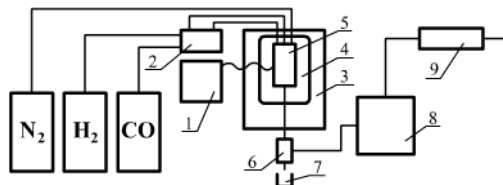


Рис. 1. *Схема каталитической установки: 1 – пульт управления, 2 – электронный расходомер, 3 – термошриф, 4 – рубашка, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – приёмник, 8 – хроматографический комплекс, 9 – вытяжка*

(давление 240 атм.) ультрадисперсного порошка железа. Данный порошок был получен методом электрического взрыва в среде окиси углерода [4]. В качестве связующего вещества использовался поливиниловый спирт с концентрацией 8 % мас.

Исследования полученных образцов катализатора проводились на каталитической установке, работающей при повышенном давлении. Для проведения опытов отбиралась фракция катализатора 1–2 мм. Объем загружаемого катализатора в каждом опыте составлял порядка 8 см³. Ниже представлена упрощённая схема каталитической установки.

Исследования проводились в диапазоне температур от 260 до 285 °С и давлении от 8 до 14 атм. Общая степень конверсии СО достигала 68 % при максимальном значении температуры. Увеличение температуры приводит не только к росту общей степени конверсии, но и к увеличению концентрации побочного продукта синтеза – углекислого газа. Анализ жидких продуктов показал, что в смеси углеводородов преобладают соединения парафинового и ароматического рядов. Увеличение давления в процессе синтеза приводит к общему утяжелению состава жидких продуктов и увеличению концентрации ароматических углеводородов в смеси.

Степень конверсии СО свыше 65 % позволяет сделать вывод о высокой активности железного катализатора в процессе синтеза жидких углеводородов из СО и Н₂. В целом, полученные жидкие продукты не соответствуют требованиям ГОСТ Р 51866-2002 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» на автомобильные бензины, и для их дальнейшего использования необходима последующая переработка и облагораживание.

Список литературы

1. Yan Q., Yu F., Liu J., Street J., Gao J., Cai Z., Zhang J. // *Bioresource Technology*, 2013. – №127. – С.281–290.

2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для вузов.– М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.– С.630–633.
3. Vahid S., Mirzaei A.A. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014.– №20.– С.2166–2173.
4. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков // Изв. высш. уч. зав. Физика, 1996.– № 4.– С.114–136.

Составление композиций из поверхностно активных веществ для устранения асфальтенопарафиновых отложений

Г.Р. Бурумбаева

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, burumbaeva.galiya@gmail.com

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), образующиеся в трубах, снижают производительность нефтяных скважин и повышают затраты на их эксплуатацию. Среди известных способов удаления этих отложений наиболее эффективным является химический, основанный на их растворении и диспергировании.

В связи с этим создание доступных и эффективных композиционных составов моющего действия (КСМД) на основе ПАВ и определение наиболее перспективных областей их использования представляют теоретический и практический интерес.

Целью в настоящее время является создание современных синте-

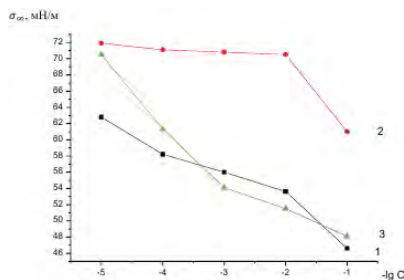


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения различных водных растворов: 1. метацид; 2. ПЭГ $M_r=200$; 3. Комплекс: метацид + ПЭГ $M_r=200$, при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

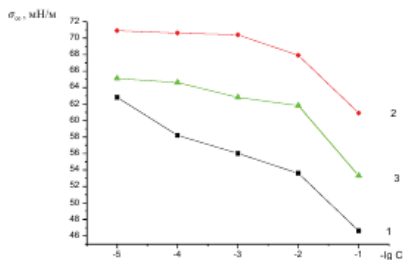


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения различных водных растворов: 1. метацид 2. ПЭГ $M_r=400$, 3. Комплекс: метацид + ПЭГ $M_r=400$, при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

тических моющих средств (СМС), в которых, как правило, наиболее рациональным является сочетание двух или трёх ПАВ с различными целевыми добавками.

В качестве объектов исследований выбран полиэтиленгликоль различной молекулярной массы ($M_r=200, 400$) ($C_2nH_4n+2On+1$), полигексаметиленгуанидин хлорид ($(C_7H_{16}N_3Cl)_n$), ОП-10 ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nOH$).

Как показывают результаты, при введении в раствор моющих веществ – полиэтиленгликолей и ОП-10 бактерицидно-фунгицидного компонента, поверхностная активность увеличивается (таблица 1), что дает возможность на их основе разработать новые моющие средства.

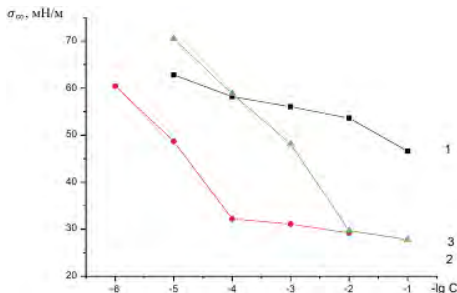


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения различных водных растворов: 1. метацид; 2. ОП-10; 3. Комплекс: метацид + ОП-10, при $T = 20^\circ C$

Таблица 1. Поверхностная активность водных растворов ПЭГ, ОП-10 и композиций на основе с введением метацида

Моющий компонент	$G = (-d\sigma / dC)_{C \rightarrow 0}$ мН/м • моль	Композиция	$G = (1d\sigma / dC)_{C \rightarrow 0}$ мН/м • моль
ПЭГ ($M_r = 200$)	80	Метацид + ПЭГ ($M_r = 200$)	250
ПЭГ ($M_r = 400$)	150	Метацид + ПЭГ ($M_r = 400$)	760
ОП-10	1260	Метацид + ОП-10	1900

Исследования показали, что:

- при введении в раствор моющих веществ – полиэтиленгликолей и ОП-10 бактерицидно-фунгицидного компонента, поверхностная активность увеличивается;
- улучшаются смачивающие и адгезионные свойства композиций;
- улучшается моющая способность.

Полученные композиции могут быть использованы в качестве бактерицида при добыче нефти или ее транспортировке путем смыва.

Влияние комплексного воздействия на структурно-механические свойства высокопарафинистой нефти

А.А. Васильева¹, О.С. Лазоренко²

Научные руководители – к.х.н., доцент Н.В. Ушева¹; к.х.н., с.н.с. Г.И. Волкова³

¹*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ananka1304@mail.ru

²*Томский государственный университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, olga.lazorenko.92@mail.ru

³*Институт химии нефти*

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, galivvol@yandex.ru

Исследования показывают, что акустическое воздействие полями ультразвукового диапазона на высокопарафинистые системы негативно сказывается на их структурно-механических характеристиках, в частности, увеличивается вязкость и температура застывания [1–2]. В данной работе определены структурно-реологические характеристики смолистой высокопарафинистой нефти (нефть) при комплексном воздействии ультразвуковой обработки (УЗО) и химических реагентов.

Ультразвуковую обработку нефти проводили на установке UD-20 при частоте поля 22 кГц и интенсивности 6,2 Вт/см². Определение реологических параметров проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV-III ULTRA, температуры застывания (T_3) – на приборе «ИНПН» (КРИСТАЛЛ). В качестве химических реагентов использовали депрессорно-диспергирующую присадку Difron 3004 (D04) и высокосмолистую нефть, содержащую 40 % мас. смолисто-асфальтеновых компонентов (САК). Химические реагенты вводили в охлажденную нефть до/после УЗО. Осадки, полученные на приборе, работающем по принципу «холодного стержня» анализировали методами хроматомасс-спектрометрии (хроматомасс-спектрометрическая квадрупольная система GSMS-DFS “Termo Scientific”) и ИК-спектроскопии (FTIR-спектрометр NICOLET 5700 в области 400–4000 см⁻¹).

Исследования показали, что ультразвуковое воздействие в течение 1 мин. приводит к снижению вязкости нефти с 93 мПа•с до 63 мПа•с. Температура застывания этого образца не меняется. Увеличение времени обработки сопровождается существенным ростом реологических параметров (126 и 273 мПа•с после 5 и 10 мин УЗО соответственно), температуры застывания, повышением температур фазовых переходов и внутренней энергии разрушения дисперсной системы (W), рассчитанной по кривым течения (таблица). Обработка нефти в течение 5 мин интенсифицирует кристаллизацию углеводородов и в дисперсной системе

Таблица 1. Температура застывания и внутренняя энергия разрушения структуры нефти

Образец	$T_z, ^\circ\text{C}$	W, Дж	
		0°C	5°C
Исходный	-4,4	786	143
1 мин. УЗО	-4,5	798	84
5 мин. УЗО	-0,6	Потеря текучести	158
10 мин. УЗО	+0,3	Потеря текучести	1123
+0,05 % мас. D04	-7,7	8	10
1 мин. +0,05 % мас. D04	-11,0	11	9

осуществляется переход золь – гель уже при 0°C . После 10 мин. обработки величина W, характеризующая прочность образовавшейся структуры, увеличивается практически на порядок по сравнению с исходной нефтью (таблица).

Исследованы вязкостно-температурные характеристики нефти в присутствии депрессорно-диспергирующей присадки D04. Присадку вносили в охлажденную до 0°C нефть в количестве 0,01–0,1 % мас. При оптимальной концентрации присадки (0,05 % мас.) температура застывания понизилась на $3,3^\circ\text{C}$, а энергия активации вязкого течения на 2 порядка.

Комплексное воздействие, включающее 1 мин УЗО и последующее внесение присадки в количестве 0,05 % мас., усиливает положительное влияние присадки: наблюдаем дополнительное снижение температуры застывания еще на $3,3$ градуса.

Кратковременная УЗО не влияет на распределение н-алканов в осадках, выделенных из нефти. В осадках нефти после введения присадки и комплексного воздействия увеличивается содержание н-алканов фракции $C_{18}-C_{33}$. Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии: увеличиваются значения нормированной оптической плотности полосы поглощения 725 см^{-1} .

Положительные результаты получены в случае замены присадки нефтью с высоким содержанием САК.

Список литературы

1. Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В., Муллакаев М.С., Абрамов В.О. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012.– №2.– С.3–6.
2. Тухватуллина А.З. Автореф. дисс...– Казань: ИОиФХ КНЦ РАН, 2013.– 24 с.

Окисляемость масляных смазочно-охлаждающих жидкостей

Ю.А. Власенко, Н.И. Кривцова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vlua_16@mail.ru

Смазочно-охлаждающие жидкости являются технологическим вспомогательными веществами, которые, с одной стороны, сводят к минимуму износ инструмента и, с другой стороны, обеспечивают требуемое качество поверхности и точность размеров изготавливаемых деталей. Повышение функциональных требований к компонентам и необходимость сокращения производственных затрат обуславливают появление новых технологий и неизбежно ведут к появлению новых смазочных материалов для металлообработки, обладающих совершенно другими свойствами.

Целью работы является изучение масляных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) и влияния их окисляемости на физико-химические свойства при эксплуатации.

Объектами исследования являются 3 масляные СОЖ: МР3, МР7, Garia.

Методики определения:

1. Плотность и вязкость на Вискозиметре Штабингера;
2. Содержание серы на спектрокане S;
3. Кислотное число по ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа;
4. Индекс вязкости рассчитан согласно ГОСТ 25371-97. Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости.

На графиках представлены экспериментальные зависимости изме-

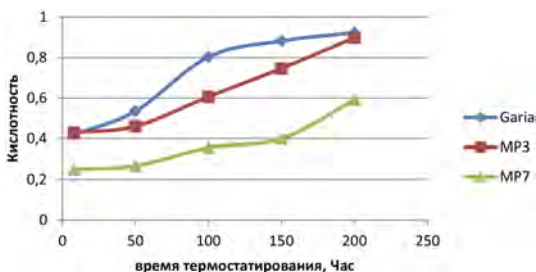


Рис. 1. Зависимость изменения кислотного числа от времени термостатирования

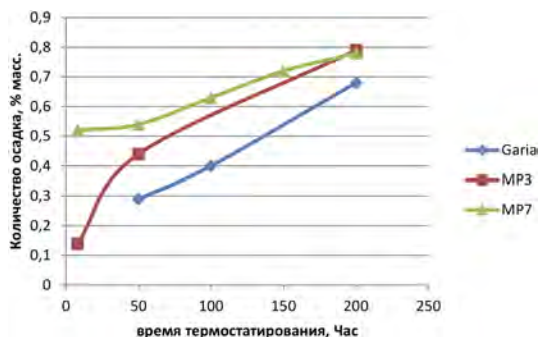


Рис. 2. Зависимость количества выпавшего осадка от времени термостатирования

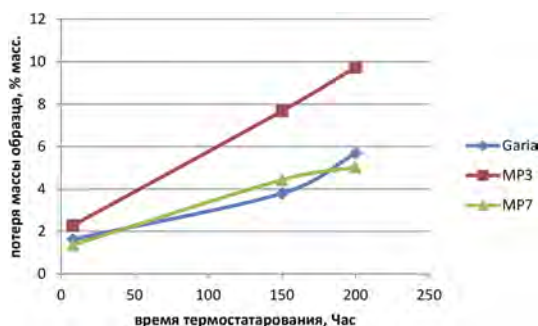


Рис. 3. Зависимость испаряемости от времени термостатирования

нения различных параметров образцов СОЖ от времени термостатирования. Как известно из литературы, при эксплуатации СОЖ окисляются кислородом воздуха с образованием новых продуктов, таких как пероксиды, кислоты, спирты и др., которые, накапливаясь, изменяют кислотное число и вязкость (рис. 1). Те продукты окисления, что нерастворимы в СОЖ, выпадают в осадок (рис. 2). А также из литературы известно, что при длительной эксплуатации на СОЖ действуют повышенные температуры и наиболее легкие углеводороды улетучиваются, что приводит к потере массы образцов (рис. 3). Из 3-х исследуемых СОЖ наиболее стойкими к окислению оказались: MP-7 и Garia.

Моделирование работы аппаратов установки подготовки газа и газового конденсата в технологии низкотемпературной сепарации

М.О. Писарев, И.М. Долганов, М.А. Волков
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

Целью исследования стало разработка нестационарных математических моделей аппаратов установки низкотемпературной сепарации (НТС) газа с возможностью имитации работы реального промышленного объекта. При этом необходима возможность отображать различные переходные физико-химические процессы в зависимости от управляющих технологических параметров и времени.

На основе физико-химических закономерностей процесса сепарации газа от жидких углеводородов и воды в работе создана математическая модель, с помощью которой имеется возможность отслеживать изменения в режиме реального времени технологических параметров процесса. Математическая модель реализована в виде программного продукта.

Расчет сепарационного оборудования и разделителей жидкости осуществлялся через законы фазового равновесия с использованием табличных значений констант фазового равновесия. Для уточнения использовались методы расчета (метод Шилова, Тека-Стила) и [1]. Пропускная способность клапанов рассчитывалась с помощью методики расчета движения жидкости через клапан [2]. Учет влияния на систему гидродинамического сопротивления аппаратов и трубопроводов осуществлялся расчетами с использованием формулы Дарси-Вейсбаха, уравнения Бернулли, и др.

Моделирование процесса НТС основывается на описании системы с использованием законов Дальтона, Рауля и Коновалова [3]. Для учета факторов уноса в модели сепараторов используются дополнительные коэффициенты. Плотность газов в условиях сепарации рассчитывалось с помощью уравнения Пенга-Робинсона [3]. Моделирование работы газового эжектора описывается процессом дросселирования с учетом коэффициента сжатия газа. Для математического описания работы теплообменного оборудования применялось основное уравнение теплопередачи.

Дальнейшим этапом работы являлась апробация разработанных математических моделей. Использовались данные с промышленной

установки.

Входные параметры газа: температура 15 °С, давление 7,1 Мпа, количество сырья в аппарат 2070 т/сут.

Были рассчитаны следующие показатели работы газового сепаратора в условиях технологического процесса: давление, расход газа на входе и выходе, расхода жидкости на выходе, уровня жидкости.

Расчеты показали, что в условиях стационарного режима при степени открытия жидкостного клапана 23 % и газового клапана 26 % показатели работы сепаратора остаются неизменными (из сепаратора количество газа составляет 2004 т/сут., жидкости – 66 т/сут.), однако начало перехода с одного режима работы сепаратора на другой наблюдается при изменении степени открытия клапанов (на газовом и жидкостном отводах).

Предложенный математический алгоритм позволяет имитировать изменение поведения системы при различной степени открытия регулирующих клапанов. Было показано, что при изменении скорости оттока газа изменение общего давления в сепараторе не происходит мгновенно. Показатели работы аппарата рассчитываются во времени, благодаря чему имеется возможность рассмотрения изменения параметров работы во времени, а также переходных режимов.

В созданной модели учтено влияние изменения давления в аппарате на фазовое равновесие в системе: увеличение количества отсепарированной жидкости происходит при повышении давления в системе, что приводит снижению уровня жидкости в аппарате. Замедление уменьшения уровня в аппарате наблюдается при закрытии клапана по жидкости.

На основе математической модели установки НТС возможна разработка тренажера для обучения технического персонала.

Список литературы

1. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.М. Технологические расчеты установок переработки нефти.– М.: Химия, 1987.– 350 с.
2. Flow Equations for Sizing Control Valves, Standart, ISA-75.01.01-2007 (60534-2-1 Mod).
3. Bruce E. Poling, John M. Prausnitz: The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition / McGraw-Hill Professional., 2000.– 768 p.

Изучение влияния физических свойств ультрадисперсных железных катализаторов на синтез жидких углеводородов методом Фишера-Тропша

Т.М. Гладченко, Е.В. Попок

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.И. Левашова

Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, tanya_gl_92@mail.ru

Продукты, получаемые из нефти, имеют ряд недостатков: низкое октановое число, высокое содержание ароматических соединений, серы и азотсодержащих веществ. Данная ситуация требует разработку технологий получения альтернативных топлив с улучшенными качествами [1]. Наиболее перспективным методом является синтез жидких топлив газа по реакции Фишера-Тропша.

Выбор катализатор является одним из основных факторов, влияющих на качество и выход продукта [1]. Вопрос подбора оптимального катализатора для проведения процесса, является основополагающим при изучении процесса Фишера-Тропша [2–4]. Электровзрывная технология производства ультрадисперсных порошков позволяют синтезировать частицы заданного фазового состава, с высокой удельной поверхностью, многоуровневой организацией структуры, значительным запасом свободной энергии [5].

Цель работы заключается в изучении физических свойств ультрадисперсных железных катализаторов полученных при электрическом взрыве железных проволочек в различных газовых средах.

Образцы были получены в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета на оборудовании и по методикам, описанным в работе [6]. В качестве газовой среды использовали: азот, оксид углерода и диоксид углерода.

Для определения удельной поверхности образцов использовали аппарат СОРБИ-М. Данный аппарат для определения удельной поверхности основан на теории 4-х точечного метода Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ).

Результаты измерений представлены в таблице 1.

Состав порошков исследовали с помощью рентгенофазового ана-

Таблица 1. Удельная поверхность порошков

Металл(среда)	Fe (N)	Fe (CO)	Fe (CO ₂)
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	5,627	8,030	8,345

лиза на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S (Япония) с независимым режимом сканирования θ - 2θ (Брэгговский угол) образца.

Изучив рентгенограммы образцов, было выявлено, что большая часть вещества находится в рентгенаморфном состоянии. В составе катализатора, полученного в газовой среде оксида углерода, обнаружено присутствие монооксида железа (вистют). Вистют образуется при распаде оксида углерода, благодаря образовавшемуся атомарному кислороду, который легко внедряется в решетку металла. Вистит не наблюдается в образцах, полученных в азоте и диоксиде углерода. Все образцы содержат различные модификации железа, в большей степени α -Fe.

Просвечивающая микроскопия показала, что образцы полученные в газовых средах CO и CO₂, имеют множество различных типов кристаллической решетки: сферическая, поликристаллическая различной сингонии, с незавершенной кристаллической структурой.

Из проведенных анализов можно сделать вывод, что наиболее перспективным катализатором для получения жидких углеводородов методом Фишера-Тропша является образец, полученный в процессе электровзрыва в среде оксида углерода. Ультрадисперсный железный катализатор, полученный данным образом, имеет высокую активность и наиболее благоприятен для проведения синтеза жидких углеводородов.

Список литературы

1. Pour A.N., Housaindokht M.R. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014.– №20.– P.591–596.
2. Chun D.H., Park J.C., Hong S.Y. // Journal of Catalysis, 2014.– №317.– P.135–143.
3. Keyvanloo K., Hecker W.C., Woodfield B.F. // Journal of Catalysis, 2014.– №319.– P.220–231.
4. Pour A.N., Housaindokht M.R. // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2013.– №14.– P.204–210.
5. Левашова А.И., Дубинин В.И., Юрьев Е.М. // Фундаментальные исследования, 2013.– №8.– С.645–649.
6. Яворовский Н.А. // Журнал Известия Вузов «Физика», 1994.– №4.– С.114–136.

Исследование влияния режима эксплуатации катализатора дегидрирования на его регенеративную способность

П.А. Глик¹, В.В. Платонов²

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

¹*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, gluk.pavel@mail.ru

²ООО «КИНЕФ»

187110, Россия, г. Куриши, platonovvv91@gmail.com

Производство моющих средств на основе жирных кислот органического происхождения не позволяют удовлетворить общую потребность в продукте, обладающем высокими поверхностноактивными свойствами. В то время производство синтетических моющих средств (СМС) на основе линейных алкилбензолов позволяет справиться с поставленной задачей.

Наиболее уязвимым звеном производства СМС является дегидрирование *n*-парафинов, т.к. платиносодержащий катализатор этого процесса подвержен дезактивации коксогенными соединениями в процессе эксплуатации. В ходе проведенных численных исследований с применением математической модели было установлено, что при проведении процесса при мольном соотношении водород/сырье, равном 6/1, можно обеспечить увеличение концентрации целевых продуктов – олефинов в продуктовом потоке до 10,5–11,5 % вместо 8,5–9,0 %. При этом необходимо обеспечить увеличенную подачу деминерализованной воды в реактор для компенсации дезактивации катализатора коксом.

Дегидрирующая функция катализатора (КД) высших парафинов C_9-C_{14} обеспечивается наличием в его составе Pt (около 0,92 % мас). Также катализатору присущи кислотные свойства, которые определяются наличием свободной фазы Al_2O_3 – носителя. Именно кислотные свойства определяют срок службы катализатора, поскольку кислотность свидетельствует о возможности разрушения коксогенных структур на поверхности катализатора при окислении их водой.

В работе были проведены исследования двух образцов катализатора дегидрирования: КД-О – образец отработавшего сырьевой цикл катализатора, КД-С – свежий катализатор дегидрирования из партии, что и КД-О. Образец КД-О эксплуатировался в течение всего цикла 2013–14 гг. Полученные образцы были исследованы с использованием различных методов анализа: ТГА, ИК-спектроскопии и РФА (РСА).

Термогравиметрический анализ отработавшего образца катализа-

тора позволил определить содержание коксогенных структур на поверхности на конец цикла (3,55 % мас). Метод ИК-спектроскопии позволил обнаружить на поверхности катализатора влагу (H_2O), а также CO_2 , CO , что свидетельствует о протекании ре-акций полного и частичного окисления кокса в результате подачи в реактор воды.

Наиболее значимыми оказались результаты рентгенофазового анализа. С помощью данного метода анализа было обнаружено, что на протяжении всего цикла кислотные свойства катализатора постепенно ухудшаются, что обусловлено снижением доли свободной фазы оксида алюминия. Результаты РФА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав образцов катализатора дегидрирования

Фаза \ Образец	КД-С (White)	КД-О (Black)
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	54,92	55,99
$MgAl_2O_4$	12,12	15,74
$\alpha-Al_2O_3$	9,82	2,34
$\gamma-Al_2O_3$	0,30	0,10
SiO_2	9,77	11,00
$MgSiO_3$	13,07	14,83
В сумме	100,0	100,0

Результаты анализов позволили определить значительное снижение доли свободного оксида алюминия, а также необратимость перехода модификаций Al_2O_3 в фазы $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и $MgAl_2O_4$. Таким образом, в результате регенерации катализатора возможно удалить только аморфную структуру кокса (1,1 % мас.), но невозможно полностью удалить графитированную структуру, а также восстановить прежние кислотные свойства катализатора. То есть регенерация катализатора является нецелесообразной. Моделирование процесса дегидрирования позволяет создать наиболее благоприятные условия проведения процесса в течение всего цикла с целью продления срока службы катализатора ввиду отсутствия возможности его регенерации.

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2011. – 429 с.

Предпроектная оптимизация схемы фракционирования нефти

И.А. Грязнова

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ingeborga@tpu.ru

Оптимизация проектируемых производств возможна в нескольких направлениях:

- оптимизация технологических режимов;
- оптимизация структуры и состава технологической схемы.

Причем второй путь существенно эффективнее. Его реализация возможна только на стадии разработки проекта с использованием математических моделей химико-технологических систем.

Целью настоящей работы являлась разработка математических моделей и предпроектная оптимизация установки фракционирования нефти. Критерием оптимальности являлось отношение производительности установки к сумме капитальных и эксплуатационных затрат при

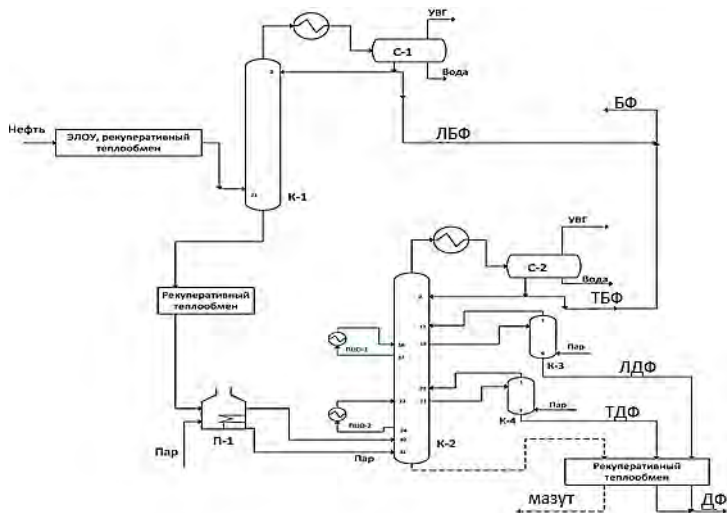


Рис. 1. Упрощенная схема установки: К-1 – колонна отбензинивания нефти, К-2 – основная атмосферная колонна, К-3, К-4 – отпарные колонны, С-1, С-2 – сепараторы, П-1 – печь; ЛБФ, ТБФ, БФ – легкая, тяжелая бензиновые фракции и их смесь; ЛДФ, ТДФ, ДФ – легкая, тяжелая дизельные фракции и их смесь

выполнении ограничений на выход и качество целевых продуктов. Для достижения поставленной цели разработана фундаментальная математическая модель установки в среде HYSYS для базовой технологической схемы (рис. 1), и выполнены расчеты со ступенчатым увеличением нагрузки на установку. Выполнен расчет печей – оценены тепловая мощность и теплонапряженности змеевиков. Учен рекуперативный теплообмен и возможность перераспределения нагреваемых потоков нефти между параллельными блоками теплообменников. Рассчитаны мощности основного насосного оборудования. Выполнены гидравлические расчеты колонн, оценены диаметры тарелок, обеспечивающие приемлемые нагрузки по пару и жидкости. Оценены выходы и качество продуктовых потоков.

Варианты оптимизации включали как изменение структуры технологической схемы с установкой дополнительного оборудования, так и замену контактных устройств на более эффективные с сохранением базовой технологической схемы и состава вспомогательного оборудования.

Для каждого варианта разработана математическая модель и выполнена параметрическая оптимизация по алгоритмам, описанным ранее [1, 2].

Анализ полученных результатов позволил оценить относительную эффективность различных схем фракционирования и выбрать оптимальный вариант для проектирования.

Список литературы

1. Самборская М.А., Вольф А.В., Грязнова И.А., Вдовушкина Н.С. Параметрическая оптимизация интегрированных схем фракционирования нефти // Фундаментальные исследования, 2013. – №8–3. – С.714–719.
2. Samborskaya M.A., Gusev V.P., Gryaznova I.A., Vdovushkina N.S., Volf A.V. Crude oil distillation with superheated water steam: parametrical ensitivity and optimization // Procedia Chemistry, 2014. – Vol.10. – P.337–342.

Разработка способов десульфуризации трансформаторных масел

Э.Б. Ерещенко²

Научные руководители – maître de conférences, HDR Université Paris-Sud 11

M. Mellah¹; к.х.н., доцент Н.А. Осипова²

¹Université Paris-Sud 11

Siège et Présidence Bât. 300 , 91405 Orsay cedex, France

²Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ereshenko.eleonora@mail.ru

Введение

Силовой трансформатор – это аппарат, используемый для преобразования электрической энергии переменного тока в электрическую энергию переменного тока другого напряжения без изменения частоты. Для охлаждения и изоляции трансформатора используют трансформаторное масло. Одной из основных проблем при эксплуатации этого оборудования является коррозия. Многие исследователи полагают, что решающую роль в этом процессе играет дибензил дисульфид (ДБДС).

Целью данной работы является нахождение простой и эффективной методики уменьшения в изоляционных маслах концентрации дибензил дисульфида. По нашей гипотезе этого можно достичь, используя адсорбционные свойства некоторых металлов.

Уменьшение концентрации соединений серы в трансформаторном масле

В ходе данной работы исследовались следующие металлы: железо, никель, золото, магний, цинк, медь. Они тестировались в разных температурных условиях в среде трансформаторного масла типа NYTRO GBN 10 (концентрация ДБДС в нём составила 48 ppm) с помощью газохроматографического анализа с использованием пламенно-фотометрического детектора.

Опыты показали, что после нагревания концентрация ДБДС значительно увеличивается, то есть имеют место процессы десорбции. Также можно заключить, что лучшие сорбционные свойства проявило железо при простом перемешивании с трансформаторным маслом, однако концентрация ДБДС вновь увеличилась при нагревании.

Цирконий проявил другие свойства при сорбции серосодержащих веществ. Так при простом перемешивании с трансформаторным маслом, площадь пика ДБДС практически не изменилась. Однако при нагревании концентрация ДБДС значительно уменьшилась (рис. 1).

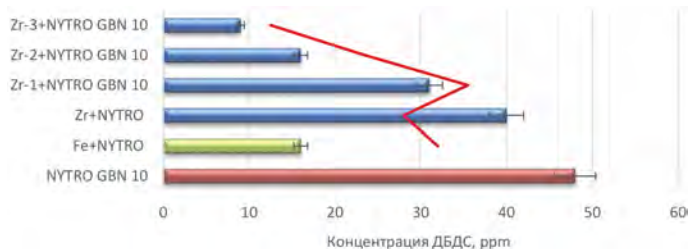


Рис. 1. Сравнительная диаграмма концентрации ДБДС при добавлении в трансформаторное масло железа (проба без нагревания) и циркония (*Zr + NYTRO GBN 10* – без нагревания, *Zr-1 + NYTRO GBN 10* – 100 °C в течение 1 часа, *Zr-2 + NYTRO GBN 10* – 100 °C, 12 часов, *Zr-3 + NYTRO GBN 10* – 100 °C, 48 часов)

В результате проведенного исследования можно утверждать, что цирконий является наиболее эффективным металлом для сорбции серо-содержащих веществ в изоляционных маслах в условиях работающего трансформатора (при высоких температурах). Именно эти опыты могут лечь в основу создания фильтров для трансформаторных масел.

Выводы и перспективы

Данное исследование было направлено на поиск простой и эффективной методики обессеривания трансформаторных масел. Для решения этой проблемы нами тестировался ряд металлов. Среди них лучшие сорбционные свойства проявило железо. При добавлении этого металла в масло концентрация ДБДС уменьшилась в три раза. Но при тестировании железа в условиях высоких температур концентрация ДБДС вновь увеличилась почти в 3 раза.

Однако опыты с использованием циркония показали лучший для нашего случая результат. Концентрация ДБДС при воздействии температуры +100 °C в течение 48 часов уменьшилась более чем в 5 раз и составила 9 ppm.

Мы надеемся, что данная работа станет основой для создания фильтров для уменьшения концентрации соединений серы в трансформаторном масле.

Физико-химические и молекулярные параметры нефтей Арчинского месторождения

Е.В. Зайцева, Н.И. Кривцова

Научные руководители – д.г.-м.н., профессор И.В. Гончаров¹;

к.т.н., доцент Н.И. Кривцова²

¹ОАО «ТомскНИПИнефть»

634000, Россия, г. Томск, пр. Мира 72

²Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Знание особенностей физико-химических свойств и состава нефти чрезвычайно важно с позиций организации добычи, промысловой подготовки нефти и выбора направления ее дальнейшей переработки.

Объектом исследования послужили 7 образцов нефтей палеозоя (Pz) Арчинской площади, исследования проводились физико-химическими и хромато-масс-спектрометрическим (ХМС) методами.

Во всех образцах нефтей определено содержание общей серы на приборе HORIBA по ГОСТ Р 51947-2002 рентгенофлюоресцентным методом.

Нефти проанализированы ХМС методом на приборе «Hewlett Packard» 6890/5973 с колонкой HP-1-MS в режиме SIM (регистрация индивидуальных ионов). Для идентификации пиков отдельных компонентов и расчета молекулярных параметров использовались опубликованные справочники по биомаркерам [1].

Рассчитанные молекулярные параметры основаны на содержании биомаркеров (алканов, изопреноидов, терпанов, стеранов), по количеству и составу которых можно судить о типе органического вещества, условиях осадконакопления и уровне катагенеза, что отображает происхождение нефти и ее характеристики. Отношение пристана к фитану (Pr/Ph) отражает степень аэробного окисления биомассы на стадии седиментации органического вещества. Величина отношения T24/t26 позволяет определить присутствие в исходных осадках бактериальных или водорослевых липидов, а относительный молекулярный параметр T_s/T_m отражает степень катагенетической превращенности нефтей. Для уточнения условий накопления органического вещества используется отношение диастеранов к регулярным (DIA/REG). Также этот параметр используется как параметр термического созревания органического вещества пород [1].

В таблице 1 приведены физико-химические и молекулярные параметры нефтей Арчинского месторождения.

Исследованные Арчинские нефти по расположению в пределах ме-

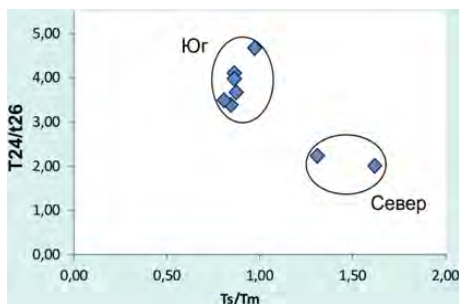
Таблица 1. Физико-химические и молекулярные параметры нефтей Арчинского месторождения

скв.	Интервал перфорации	Сера, % мас.	П / Ф	Ts / Tm	T24 / t26	DIA / REG
1191	–	0,3946	1,31	2,21	2,01	1,39
1199	–	0,2377	1,43	1,97	2,23	1,20
1011	3158,0–3179,0	0,7051	1,19	1,43	4,10	0,85
1104	3320,0–3330,0	0,6806	1,20	1,36	3,97	0,84
1013	3593,0–3605,0; 3605,0–3620,0	0,7018	1,18	1,35	3,38	0,97
1019	3875,54–3885,54	0,4568	1,21	1,33	3,67	0,88
1017	3732,0–3735,0	0,5718	1,18	1,28	3,48	0,75

сторождения можно разделить две группы: нефти из скважин северной части месторождения и нефти из южной части. К северной части месторождения относятся скважины 1191 и 1199, остальные – к южной. Как видно из таблицы 1 нефти из скважин 1191 и 1199 отличаются по физико-химическим и молекулярным параметрам от нефтей южной части месторождения (скважины 1011–1104). Так, содержание серы для северных нефтей меньше 0,4 % мас., а для южных – больше 0,45 % мас.; отношение T24/t26 для северных нефтей меньше 2,5, а для южных – больше 3,0; отношение DIA/REG для северных нефтей больше 1,20, для южных – меньше 1,0.

На рисунке 1 представлена зависимость биомаркеров T24/t26 от T_s/T_m , которая наглядно представляет различия нефтей северной части месторождения от южной по молекулярным параметрам.

Различия в значениях параметров нефтей обуславливают разный состав и, соответственно, разные пути добычи, сбора, подготовки и переработки нефти.

**Рис. 1.** Зависимость T24 / t26 от Ts / Tm

Список литературы

1. Peters, K.E., Moldowan J. M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, U.K., 1993.— 363 p.

Программа перспективного развития Ангарской промышленной площадки

Е.О. Зуева

Научный руководитель – начальник технологического отдела ОАО
«Ангарскнефтехимпроект» С.Ю. Щербаченко

*Ангарская государственная техническая академия
665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60, ftu@agta.ru*

*ОАО «Ангарскнефтехимпроект»
665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского, 58, anhp@anhp.ru*

Основным приоритетом ОАО «Нефтяной компании «Рос-нефть» является увеличение объема производства продуктов, расширение их ассортимента, получение продуктов с высокой добавочной стоимостью [1].

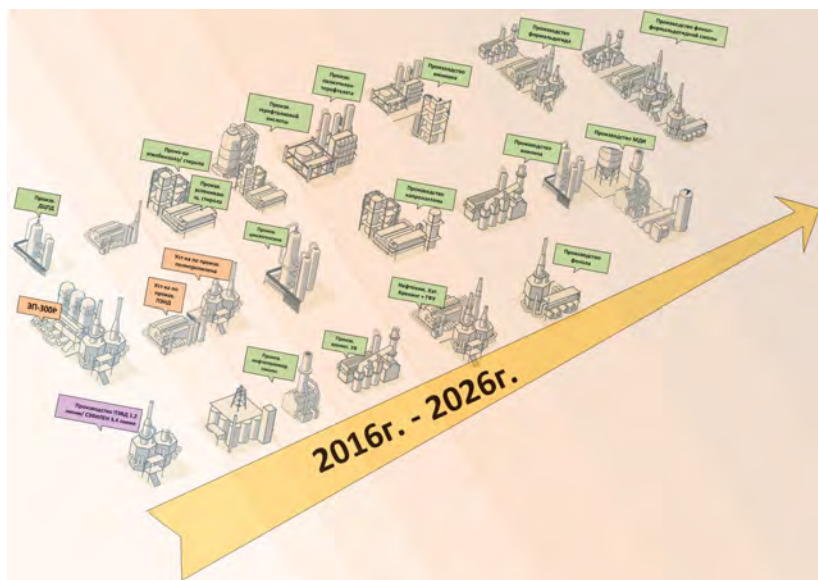


Рис. 1. Программа перспективного развития Ангарской промышленной площадки 2016–2026 гг.

В данной проектной работе представлена проработка вопроса организации программы перспективного развития Ангарской промышленной площадки. В работе использованы фактические данные по качеству и количеству продукции за период 2014–2015 гг. [2].

По доступной информации с учетом мирового опыта продукции и перспективы «захода» природного газа на Ангарскую промышленную площадку разработана принципиальная технологическая схема.

Далее рассчитан материальный баланс будущих процессов, оценены капитальные и эксплуатационные затраты, определен период окупаемости проекта строительства [3].

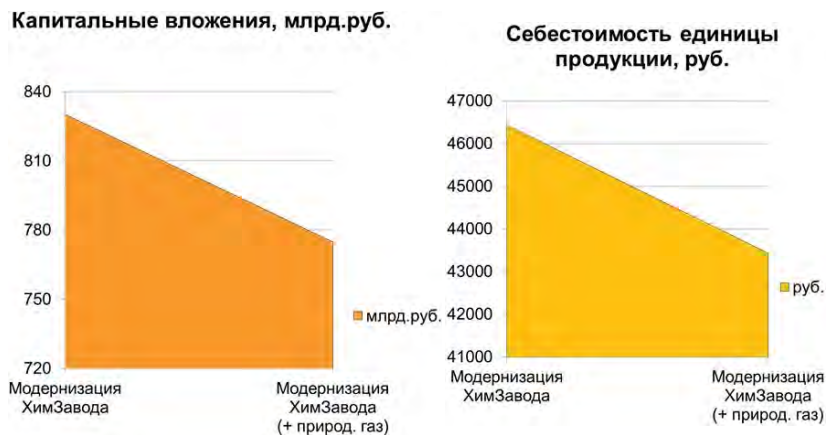


Рис. 2. Сравнение себестоимости продукции и капитальных вложений модернизации Химического завода



Рис. 3. Оценка экономической эффективности проекта

В представленной проектной работе показана высокая эффективность модернизации Ангарской промышленной площадки, а также внедрение новых производств. Программа перспективного развития Ангарской промышленной площадки позволит изменить сырьевую направленность экономики Иркутской области, обеспечить производство высокотехнологичной продукции, обеспечить продажу конкурентоспособной на мировом рынке продукции, внедрить новые инновационно-направленные российские разработки.

Список литературы

1. Данные Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии «Перспективы развития стандартизации топливноэнергетического комплекса России».
2. Б.К. Нефедов / Пути развития и модернизации российских НПЗ / Катализ в промышленности // М.: 2008. – №1.
3. Зеленцова Т.М. Учебно-методическое пособие к выполнению курсовых и дипломных работ // Ангарск: АГТА, 2004. – 74 с.

Перепрофилирование установки получения МТБЭ на получение новой продукции

Е.О. Зуева

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.Ю. Фереферов

*Ангарская государственная техническая академия
665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60, ftu@agta.ru*

Основной задачей, стоящей перед нефтеперерабатывающей промышленностью, является переход на европейское качество, отвечающее нормам Евро-3–Евро-5, российских нефтепродуктов путем введения в стране европейских требований к экологическим параметрам продукции нефтепереработки и нефтехимии. В завершении строительства на нефтеперерабатывающем заводе ОАО «АНХК» находится семь основных объектов, ввод в эксплуатацию которых позволит предприятию полностью перейти на выпуск продукции, соответствующей стандарту Евро-5, один из которых новая установка производства метил-трет-бутилового эфира (цех №202). С вводом новой установки по производству МТБЭ с 4-го квартала 2015 года производство МТБЭ на существующей установке становится менее прибыльным (себестоимость продукции на действующей установке производства МТБЭ больше, чем на строящемся) [1, 2].

МТБЭ – не единственный, хотя и наиболее распространенный эфир,

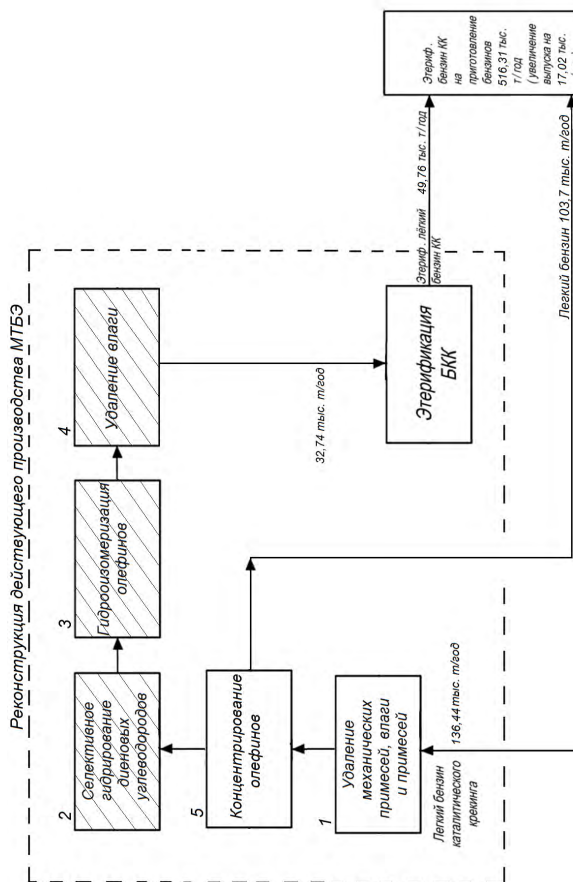


Рис. 1. Блок-схема строительства нового производства этерифицированного бензина (Вариант 2). Примечание: – необходимость в секции селективного гидрирования диеновых углеводородов (2), секции гидроизомеризации олефинов (3), секции удаления влаги (4) будет определена после получения фактических данных о компонентном составе легкого гидроочищенного БКК

применяемый для приготовления бензинов. В качестве компонента бензина используют трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ).

Рассматриваемые технологии производства ЭТБЭ, ТАМЭ, этерификации бензина каталитического крекинга позволяют получать дополнительные количества высокооктановых компонентов бензина менее токсичнее, чем МТБЭ [3].

В работе были сравнены 2 варианта реконструкции действующего производства МТБЭ. Первый вариант реконструкции позволяет перерабатывать часть лёгкого гидроочищенного бензина каталитического крекинга в количестве 60,35 тыс. т/год, при этом суммарный выход этерифицированного бензина каталитического крекинга увеличивается на 1,63 тыс. т/год. С целью получения дополнительного высокооктанового

Таблица 1. Ключевые показатели экономической эффективности вариантов перевода установки на производство новой продукции

Вариант	Кап. вложения, тыс. руб.	Годовая прибыль, тыс. руб.	NPV (Чистая приведенная стоимость), тыс. руб.	PI (Индекс рентабельности инвестиций), ед.	IRR (Внутренняя норма доходности), %	DPP (Дисконтированный срок окупаемости), лет
Производство МТБЭ (действующая установка)	57 738	12 578	3 272	1,1	17	13,5
Производство МТБЭ (строящаяся установка)	570 441	130 479	58 847	1,1	19	11,2
Производство ЭТБЭ (установка с собственным блоком получения этанола)	172 110	35 173	430	1,0	15	19,5
Производство ТАМЭ	64 732	25 982	54 371	1,9	47	3,9
Процесс этерификации БКК (вариант 1)	66 178	37 514	102 317	2,7	84	2,5
Процесс этерификации БКК (вариант 2)	67 429	28 462	62 600	2,0	51	3,7

компонента бензина целесообразно перерабатывать всё количество лёгкого гидроочищенного бензина каталитического крекинга в количестве 136,44 тыс. т/год. Поскольку действующая установка МТБЭ является малотоннажной, и характеристики оборудования не позволят переработать сырьё в нужном количестве целесообразно рассмотреть вариант строительства нового производства этерифицированного лёгкого бензина каталитического крекинга, блок-схема интеграции приведена на рисунке 1.

Схема с новым производством этерифицированного лёгкого бензина каталитического крекинга позволит увеличить суммарный выход этерифицированного бензина каталитического крекинга на 3,69 тыс. т/год.

Расчёт октанового числа этерифицированного лёгкого бензина каталитического крекинга выполнен с помощью программы PIMS. Результаты расчётов приведены на рисунке 2.

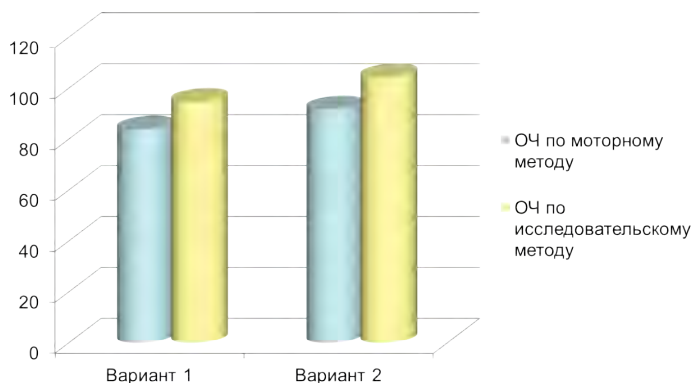


Рис. 2. Расчёт октанового числа (ОЧ) этерифицированного лёгкого бензина каталитического крекинга по вариантам 1 и 2

По результатам расчёта октановое число лёгкого гидроочищенного бензина каталитического крекинга увеличилось на 1, 2 пункта по моторному методу и на 1, 4 пункта по исследовательскому методу. Давление насыщенных паров снизилось на 4,3 кПа.

Выпуск ЭТБЭ, ТАМЭ, а также этерифицированного бензина позволит повысить эффективность работы предприятия и стабилизировать его финансовое положение.

Список литературы

1. Фереферов М.Ю., Зеленцова Т.М., Зуева Е.О. Внедрение инновационных технологий в производстве метил-трет-бутилового эфира // ВЕСТНИК.– Ангарск: АГТА, 2013.– №7.– 168 с.
2. Зуева Е.О., Фереферов М.Ю. К вопросу перепрофилирования установки производства метил-трет-бутилового эфира на ОАО АНХК на выпуск новой продукции // Сборник научных трудов Ангарской государственной технической академии.– Ангарск: АГТА, 2014.– 121 с.
3. Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов.– М.: Техника, 2003.– 64 с.

Теоретические и экспериментальные исследования методов расчета детонационной стойкости бензинов

А.М. Карпова, И.С. Терновая

Научный руководитель – ассистент А.В. Вольф

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, amk15@tpu.ru

В связи с возрастающими требованиями к качеству топлив, в частности, бензинов, возникает необходимость исследования и разработки методов улучшения показателя его детонационной стойкости – октанового числа. Частично проблема повышения октанового числа может быть решена добавлением к бензину антидетонационных добавок и присадок.

Получение бензина с требуемым октановым числом предполагает компаундирование бензиновых фракций различного происхождения и высокооктановых добавок сложного состава. Точный прогноз октанового числа смесей позволит уменьшить трудоемкость процесса, сократить количество экспериментов. Для этого необходимы адекватные и универсальные методы расчета. Разработка методов расчета октанового числа бензинов с использованием ограниченного количества экспериментальных данных – цель данной работы. Для достижения цели авторами были поставлены и решены следующие задачи:

- выполнен анализ различных подходов и методов расчета,
- выполнены экспериментальные работы по определению свойств бензиновых фракций,
- выполнена экспериментальная проверка адекватности расчетных методов.

В работе исследованы различные подходы к расчету октановых чи-

сел, основанные как на структурных характеристиках молекул смеси, так и на легко определяемых физико-химических свойствах. Анализ методов расчета и межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси позволил предложить подходы к разработке перспективных рецептур октаноповышающих добавок.

Моделирование процессов перемешивания нефти в резервуаре

А.А. Крутей

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, alex_krutey@mail.ru

Основной проблемой при эксплуатации нефтяных резервуаров являются нефтяные (донные) отложения, накапливающиеся со временем на дне резервуара. Донные отложения уменьшают полезную емкость резервуара, поэтому проблема их размыва становится актуальной и требует рационального решения. Для решения этой проблемы существует целый ряд специальных методов, но в данной работе представлены два наиболее эффективных – это использование размывочных и перемешивающих устройств и применение ингибиторов по предотвращению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО).

Целью работы являлось исследование накопления нефтяных отложений в резервуарах и моделирование этого процесса с использованием комплекса Flow Vision с добавлением ингибиторов в высокопарафинистую нефть (табл. 1) и без него.

Первый этап заключался в подборе эффективного ингибитора предотвращения АСПО. Для этого использовали установку по подбору эффективного ингибитора парафиноотложений в основе которой лежит метод «холодного стержня». Испытания присадок проводились на мо-

Таблица 1. Основные свойства нефти

Характеристики	Шифр месторождения
	НМ1
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,831
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	4,69
Массовое содержание, % парафинов	6,4
Температура застывания,	+8,4

Таблица 2. Результаты исследования эффективности депрессорных присадок

Ингибиторы АСПО и их смеси	Эффективность ингибиторов и смесей при их разном расходе, %			
	50 г/т	100 г/т	250 г/т	500 г/т
ЭКС-2 + ДТМСн 30 : 70	73,5	60,4	62,1	63,4
DTM-30 + ДТМСн 70 : 30	60,3	59,4	66,8	75,2
ЭКС-2 + ДТМСн 70 : 30	57,1	52,0	52,1	50

дельной смеси, состоящей из 10% раствора парафина в авиационном керосине. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Установлено, что наиболее эффективной является композиция ЭКС-2+ДТМСн 30:70, так как степень ингибирования составляет 73,5%, при минимальных расходах ингибитора 50 г/т.

Вторым этапом являлось создание геометрической модели резервуара с применением программы Simulia Abaqus, которую далее импортировали в программу для расчета гидродинамических характеристик потока Flow Vision.

Установлено, что добавление эффективной депрессорной присадки и использование устройства «Тайфун» позволяет интенсифицировать процесс размыва донных отложений на 40% за счет снижения вязкости исследуемой нефти, активного перемешивания содержимого резервуара и высокой скорости струи жидкости.

В заключении можно сделать выводы, что полученные модели и расчеты позволяют спрогнозировать вероятность и интенсивность нефтепарафиновых отложений в резервуарах, эффективность размывных устройств, и на основании полученных результатов принять своевременные меры по предотвращению накопления донных отложений.

Список литературы

1. Лукьянова И.Э. Теоретические основы совершенствования методов расчета стальных вертикальных резервуаров с понтонами: Автореферат. Дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 2010.– 44 с.
2. Beshagina E.V., Loskutova Y.V., Yudina N.V., Krutey A.A. Paraffin Blockage Specificsin Model Petroliferous Systems // Procedia Chemistry, 2014.– Vol.10.– P.229–235.

Кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиафенового ряда

К.И. Кузьмина

Научный руководитель – доцент Н.И. Кривцова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, krivtcovani@mail.ru

Гидроочистка является одним из наиболее важных процессов в нефтепереработке. Гидроочистка дизельного топлива направлена на снижение содержания серы и полиароматических углеводородов в продукте [1].

Сернистые соединения в дизельной фракции представлены сульфидами и соединениями, содержащими атом серы в составе ароматических гетероциклов – тиафенами, бензотиафенами и их алкилзамещенными гомологами, а также в меньшей степени меркаптанами и дисульфидами. Поэтому их удаление осуществляется гидрированием этих соединений [2].

Гидроочистка сопровождается химическими и физическими процессами на катализаторе. Для гидроочистки используют разнообразные катализаторы, стойкие к отравлению различными ядами. Это оксиды и сульфиды дорогих металлов: никеля Ni, кобальта Co, молибдена Mo и вольфрама W, на оксиде алюминия Al_2O_3 с другими добавками [3]. При гидрообогораживании прямогонных фракций на катализаторах последнего поколения легко ликвидируются меркаптаны и сульфиды, остаточное содержание серы представлено в основном серосодержащими соединениями тиафенового ряда [4].

Реакции гидрогенолиза сернистых соединений характеризуются разрывом связи C–S и насыщением водородом свободных валентных и олефиновых связей. При гидрообессеривании наиболее реакционно-способными являются меркаптаны, сульфиды, дисульфиды. Скорость гидрирования возрастает в ряду тиафены < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле серосодержащего соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает [2].

Меркаптаны гидрируются по связи C–S до сероводорода и соответствующего углеводорода. Сульфиды гидрируются в две стадии: сначала образуется более легкий меркаптан и соответствующий углеводород, затем гидрируется образовавшийся меркаптан с выделением углеводорода и сероводорода. Дисульфиды гидрируются образованием сероводорода и соответствующего углеводорода через стадию образования меркаптанов. Гидрогенолиз тиафенов и бензотиафенов протекает

Таблица 1. Кинетическая модель гидрообессеривания дизельной фракции

Группа сернистых соединений	Соединения	Реакция	Зависимость концентрации веществ от времени	Скорости превращения
1	2	3	4	5
Бензотиофен	$C_1 БТ$	$C_9H_8S + H_2 \rightarrow C_9H_{10}S$ $C_9H_{10}S + H_2 \rightarrow C_9H_{12}S$ $C_9H_{12}S + H_2 \rightarrow C_9H_{14}S$ $C_9H_{14}S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{16}S$ (2-метилбензотиофен)	$\frac{dC_{C1BT}}{dt} = -k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_1 = k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3$
	$C_2 БТ$	$C_{10}H_{10}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{12}S$ $C_{10}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{14}S$ $C_{10}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{16}S$ $C_{10}H_{16}S + 3H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}S$ (2-этилбензотиофен)	$\frac{dC_{C2BT}}{dt} = -k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_2 = k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3$
	$C_3 БТ$	$C_{11}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{14}S$ $C_{11}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{16}S$ $C_{11}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{18}S$ $C_{11}H_{18}S + 3H_2 \rightarrow C_{11}H_{20}S$ (2-пропилбензотиофен)	$\frac{dC_{C3BT}}{dt} = -k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_3 = k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3$

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5
Бензотифен	C_4BT	$C_{12}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{16}S$ $C_{12}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{18}S$ $C_{12}H_{18}S + H_2 \rightarrow C_{12}H_{18} + H_2S$ $C_{12}H_{14}S + 3H_2 \rightarrow C_{12}H_{18} + H_2S$ (2-бутенбензотифен) (гексилбензол)	$\frac{dC_{C4BT}}{dt} = -k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_4 = k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C_{H_2}^3$
	C_5BT	$C_{13}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{18}S$ $C_{13}H_{18}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{20}S$ $C_{13}H_{20}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{20} + H_2S$ $C_{13}H_{16}S + 3H_2 \rightarrow C_{13}H_{20} + H_2S$ (2-пентенбензотифен) (гептилбензол)	$\frac{dC_{C5BT}}{dt} = -k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_5 = k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C_{H_2}^3$
	$ДБТ$	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow C_{12}H_8 + H_2S$ (дифенил)	$\frac{dC_{ДБТ}}{dt} = -k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_6 = k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
Дибензотифен	$C_1ДБТ$	$C_{13}H_{10}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{12} + H_2S$ (4-метилдифенил)	$\frac{dC_{C1ДБТ}}{dt} = -k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_7 = k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2}$
	$C_2ДБТ$	$C_{14}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{14}H_{14} + H_2S$ (4,6-диметилдифенил)	$\frac{dC_{C2ДБТ}}{dt} = -k_8 \cdot C_{C2ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_8 = k_8 \cdot C_{C2ДБТ} \cdot C_{H_2}$
	$C_3ДБТ$	$C_{15}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$ (4,4',6'-триметилдифенил)	$\frac{dC_{C3ДБТ}}{dt} = -k_9 \cdot C_{C3ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_9 = k_9 \cdot C_{C3ДБТ} \cdot C_{H_2}$

через гидрирование тиофенового кольца с образованием алкилмеркаптанов, которые являются промежуточными соединениями. Гидрогенолиз дибензотиофена протекает до дифенила [5].

Целью данных исследований является разработка кинетической модели гидрирования сернистых соединений тиофенового ряда в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Общее содержание серы дизельного топлива определяли на спектрофотометре SPECTROSKAN-S, который позволяет измерять массовую долю серы в нефтепродуктах согласно ГОСТ Р 51947-2002.

Для определения серосодержащих соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), основанный на измерении хемилюминесценции образующихся при сгорании серосодержащих соединений групп S_2 . Чтобы определить качественный состав сравнивали время удерживания индивидуальных соединений (метилбензотиофен, дибензотиофен) и анализируемые компоненты, помимо этого использовали литературные данные [6, 7]. В ходе исследования были расписаны скорости химических реакций по закону действующих масс, где в качестве исходных компонентов выступают соответствующие сернистые соединения, подвергающиеся гидрированию, и водород. Кинетическая модель превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки будет представлять собой систему дифференциальных уравнений скоростей расходования индивидуальных сернистых соединений (табл. 2).

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = & k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3 + \\ & + k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} + \\ & + k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_8 \cdot C_{C2ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_9 \cdot C_{C3ДБТ} \cdot C_{H_2} \\ \frac{dC_{H_2}}{d\tau} = & -k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3 - \\ & - k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} - \\ & - k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_8 \cdot C_{C2ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_9 \cdot C_{C3ДБТ} \cdot C_{H_2} \end{aligned}$$

Начальные условия: $t=0$, $C_i=C_{i0}$, где i -соответствующее серосодержащее соединение (C_1 -БТ, C_2 -БТ, C_3 -БТ, C_4 -БТ, C_5 -БТ ДБТ, C_1 -ДБТ, C_2 -

ДБТ, C_3 -ДБТ).

Разработанная модель является квазигомогенной и формализованной, следовательно, константы k_1 – k_9 являются эффективными.

Таким образом, разработанная кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиофенового ряда представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Данная модель является основой для последующего построения компьютерной моделирующей системы.

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти.– М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000.– 224 с.
2. Ахметов С.А.. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов.– Уфа: Гилем, 2002.– 671 с.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты.– М.: Техника, 2001.– 384 с.
4. Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T. Distribution function model for deep desulfurization of diesel fuel // Fuel, 2000.– Vol.79.–P.843–849.
5. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / подред. В.А. Столярной.– СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2005.– 1142 с.
6. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing PolyaromaticCompound in Light Oil // Ind. Eng. Chem. Res., 1992.– Vol.5.– №31.– P.1577–1580.
7. Chambers Laura, L Duffy Michael. Optimization of sulfur analysis in petroleum products using a pulsed flame photometric detector (PFPD) // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., New Orleans, La, March 17–22, 2002 / PITTCO, 2002: Book Abstr. NewOrleans. La., 2002.– P.256.

Влияние ингибирующей присадки на вязкостно-температурные свойства нефтяных дисперсных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов

И.В. Литвинец², А.С. Екименко¹

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И.В. Прозорова²

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

²Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, iralitinets@yandex.ru

Постоянное увеличение в общем объеме добываемого сырья доли высокопарафинистых нефтяных дисперсных систем (НДС) ставит перед нефтяниками ряд сложнейших проблем, связанных с добычей и транспортировкой. В связи с этим представляет интерес изучить влияние ингибирующей полифункциональной присадки К-210 на вязкостно-температурные свойства высокопарафинистых НДС с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (САК). В качестве объектов исследования использовали: газоконденсат – НДС, не содержащая САК; нефть Верхне-Салатского месторождения – НДС, содержащая только смолистые компоненты; нефть Урманского месторождения – НДС, содержащая САК.

Реологические зависимости вязкости от скорости сдвига для НДС с различным содержанием присадки К-210 приведены на рисунке 1.

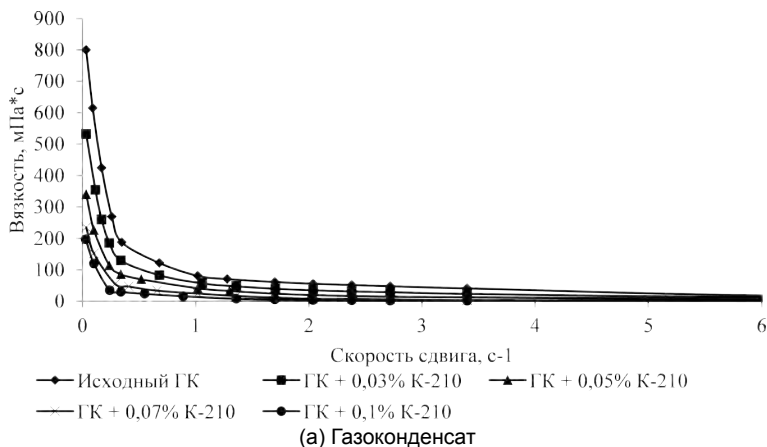


Рис. 1.

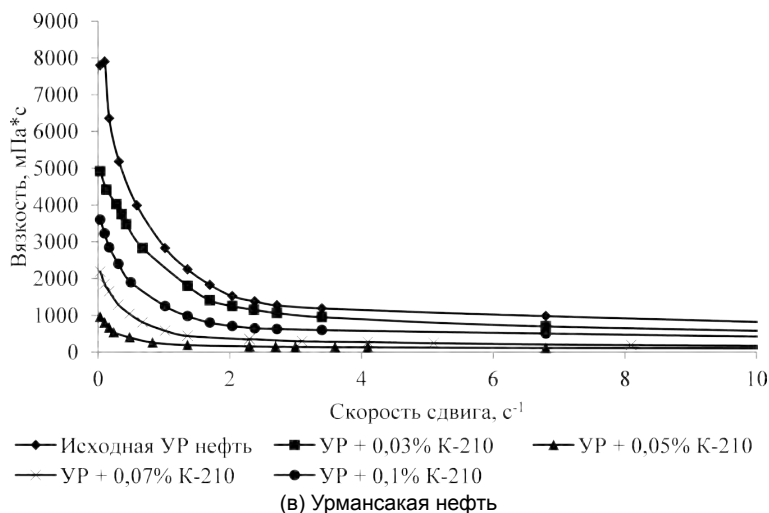
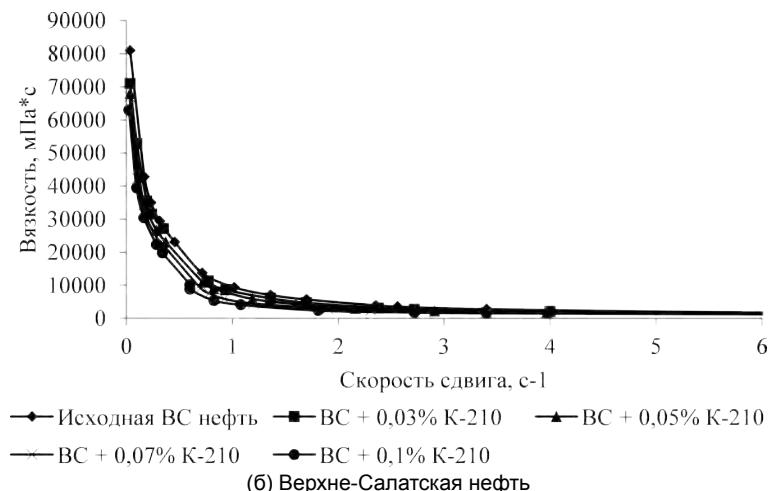


Рис. 1. Вязкость исследуемых НДС в зависимости от скорости сдвига с различным содержанием присадки К-210

При увеличении скорости сдвига до $6,8 \text{ с}^{-1}$ вязкость исходного газоконденсата снижается с 800 до 10 (в 80 раз), вязкость верхне-салатской нефти снижается с 81000 до 1650 (в 49 раз), вязкость урманской нефти снижается с 7800 до 980 $\text{мПа} \cdot \text{с}$ (в 8 раз). Использование ингибирующей присадки К-210 приводит к снижению вязкости при сдвиговой скорости $6,8 \text{ с}^{-1}$ для газоконденсата в 17,1 раза (0,1 % мас. присадки),

для верхне-салатской нефти в 1,4 раза (0,1 % мас. присадки), для нефти Урманского месторождения в 8,7 раза (0,05 % мас. присадки).

Важным параметром для высокопарафинистых НДС является температура застывания (T_z). Она представляет собой техническую характеристику, которая оказывает влияние на технический регламент транспорта сложных НДС.

Как видно из приведенных данных температура застывания исходных НДС увеличивается с увеличением в их составе содержания твердых ПУ (таблица 1).

Таблица 1. Температура застывания исследуемых НДС в зависимости от содержания присадки К-210

Образец	$T_z, ^\circ\text{C}$	Образец	$T_z, ^\circ\text{C}$
ГК	-19,7	ВС	+18,8
ГК + 0,03 % К-210	-34,0	ВС + 0,03 % К-210	+18,6
ГК + 0,05 % К-210	-37,9	ВС + 0,05 % К-210	+18,2
ГК + 0,07 % К-210	-48,2	ВС + 0,07 % К-210	+18,0
ГК + 0,1 % К-210	-54,4	ВС + 0,1 % К-210	+17,2
УР	+9,0		
УР + 0,03 % К-210	-5,6		
УР + 0,05 % К-210	-14,8		
УР + 0,07 % К-210	-13,1		
УР + 0,1 % К-210	-12,2		

Использование присадки К-210 (0,1 % мас.) приводит к снижению температуры застывания газоконденсата в 2,7 раза. Для нефти Верхне-Салатского месторождения, применение присадки не оказывает значительного влияния на температуру застывания. Использование присадки в концентрации 0,05 % мас. для урманской нефти снижает температуру застывания в 2,6 раза.

Таким образом, показано, что использование присадки приводит к снижению вязкости всех исследуемых НДС во всем диапазоне скоростей сдвига. Максимальный эффект на вязкостно-температурные свойства присадка К-210 оказывает на НДС, не содержащую САК.

Характеристика жидких продуктов термического растворения горючего сланца Чим-Лоптюгской площади бензолом в сверхкритических условиях

Я.Ю. Мельников¹

Научный руководитель – к.х.н. Е.Ю. Коваленко²

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

²*Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, azot@ipc.tsc.ru*

Россия занимает одно из ведущих мест в мире по запасам горючих сланцев (ГС) [1]. Одним из эффективных методов их переработки может быть сверхкритическая флюидная технология, использование которой позволяет получать сырье, являющиеся основой для топливных и химических продуктов [2].

Цель работы – изучение состава жидких продуктов (пиролизат – П) термического растворения образца ГС [образец сланца любезно предоставлен Бурцевым И.Н. (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар)] Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланценосного района Тимано-Североуральского региона в среде бензола при сверхкритических условиях. Процесс осуществляли [процесс проводили в лаборатории научных основ технологий обогащения угля Института угля СО РАН, г. Кемерово, под руководством д.х.н. Патракова Ю.Ф.] на лабораторной полупроточной установке в среде бензола при давлении 15 атм., с отбором экстракта при температуре 300 °С (П-300). В условиях эксперимента термическое разложения органического вещества (ОВ) незначительно. Происходит преимущественно извлечение растворимых в бензоле веществ, адсорбируемых в полимерной матрице ОВ [2]. Увеличение общей степени конверсии в жидкие продукты идет за счет повышения в составе экстракта доли высокомолекулярных компонентов (асфальтенов и смол), не подвергнутых вторичной термической деструкции. Согласно данным таблицы, в составе П-300 на долю смолисто-асфальтеновых веществ приходится 90,7 %. Преобладают асфальтены. По сравнению со смолами они характеризуются более высокими значениями средней молекулярной массы и содержанием гетероатомов. Атомное соотношение $H/C_{ат}$ для асфальтенов ниже, чем для смол, что свидетельствует о более высокой степени ароматичности их молекул.

По данным структурно-группового анализа [3] средние молекулы асфальтенов содержат 34 углеродных атомов (С), которые входят в состав ароматических ($C_a = 17,5$) и парафиновых ($C_n = 16,5$) фрагментов.

Ароматические атомы углерода образуют трициклические структуры, ($K_o = K_a = 2,6$). Общее число углеродных атомов в средних молекулах смол меньше ($C = 18$), и распределяются они между ароматическими ($C_a = 7,2$), нафтеновыми ($C_n = 1,5$) и парафиновыми ($C_p = 9,7$) фрагментами. Ароматические и нафтеновые атомы углерода образуют бициклические структуры ($K_o = K_a + K_n = 2,1$).

Содержание масел в исследуемом П-300 не значительно (табл.). По данным хроматомасс-спектрометрического исследования [4] среди масляных компонентов присутствуют н-алканы состава $C_{14}-C_{35}$ с преобладанием четных гомологов в низкомолекулярной области ($n-C_{14}$, $n-C_{16}$, $n-C_{18}$ и $n-C_{20}$), н-алкилбензолы с длиной алкильной цепи от C_{10} до C_{21} с максимумом распределения на $C_{16}-C_{19}$, а так же $C_{10}-C_{16}$ н-алкилтиофены, C_3-C_5 алкилбензотиофены и незамещенный дибензотиофен. Большую часть идентифицированных сернистых соединений составляют алкилированные тиофены. (C_3-C_4)-бензотиофены представлены структурами только с метильными заместителями, C_5 -бензотиофены – метил- и этилзамещенными структурами.

Таблица 1. Характеристика компонентов пиролизата

Образец	Выход, % мас.	Мм а.е.м.	Содержание, % мас.					Н / $C_{ат}$
			С	Н	N	S	Op	
масла	9,3	—	—	—	—	—	—	—
смолы	35,9	306	72,03	8,63	0,42	8,84	10,08	1,44
асфальтены	54,8	658	62,06	6,56	1,08	11,14	19,16	1,27

Полученные результаты расширяют представления о составе жидких продуктов, образующихся из ОВ горючих сланцев при термическом растворении бензолом при сверхкритических условиях, и вносят вклад в накопление научных данных, являющихся основой для создания эффективных способов переработки твердых горючих ископаемых.

Список литературы

1. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам.– Л.: Недра, 1983.– 248 с.
2. Патраков Ю.Ф., Фёдорова Н.И., Павлуша Е.С. // ХТТ, 2009.– №4.– С.40–43.
3. Камьянов В.Ф., Большаков Г. Ф. // Нефтехимия, 1984.– Т.24.– №4.– С.450–459.
4. Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Нефтехимия, 2014.– Т.52.– №2.– С.83–87.

Синтез массивных катализаторов конверсии тяжелого сырья и их активность

М.А. Морозов, А.С. Акимов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Т.А. Федущак

Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, fr0stm4n@yandex.ru

Каталитический крекинг углеводородного сырья является одним из наиболее крупнотоннажных процессов современной нефтепереработки. Его востребованность обусловлена высокой эксплуатационной гибкостью процесса, возможностью глубокой переработки различных нефтяных фракций, с получением дизельного топлива, бензина и газов, богатых пропиленом, изобутаном и бутенами. По мере своего развития каткрекинг нефтяного сырья совершенствовался как в отношении способов контакта сырья и катализатора, так и отношении применяемых катализаторов. Дисульфид молибдена, как активный компонент массивных каталитических систем, нашел широкое применение во всех типах гидрогенизационных процессов – гидрокрекинг, гидроочистка, гидрирование. Но в процессах термокрекинга MoS_2 как самостоятельный катализатор ранее не использовался.

Предметом настоящего исследования являлось определение каталитической активности массивного (без носителя) наноразмерного дисульфида молибдена (MoS_2) и его композитов в процессе каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья.

В качестве объекта исследований использовался тяжелый остаток Калининградской нефти с плотностью $0,929 \text{ г/см}^3$ и содержанием общей серы $0,053\%$. Процесс крекинга тяжелого остатка проводили в периодическом режиме в замкнутом стальном реакторе объемом 10 см^3 , в среде аргона, при температуре 420°C . Продолжительность эксперимента составляла 120 мин. В качестве катализатора использовали крупнодисперсный MoS_2 (очищенный молебенит, ДМИ-7) и наноразмерный MoS_2 , полученный способом твердофазного диспергирования в вертикальной вибрационной мельнице. Навеску каталитической добавки (наноалмаз, НА) варьировали в интервале $0,1\text{--}0,5 \text{ г}$. Эффективность и характер действия НА оценивали по количеству и составу светлых фракций (интервал $60\text{--}200^\circ\text{C}$), образующихся в процессе крекинга нефтяного остатка. Выход светлых фракций определяли методом фракционной разгонки реакционных смесей при атмосферном давлении. Состав газообразных продуктов крекинга нефтяного сырья определяли методом газовой хроматографии (хроматограф «ЛХН-80», длина колон-

ки 3 м, неподвижная фаза Порапак-Q, газ-носитель – гелий).

Как следует из гистограммы, приведенной на рис. 1, наибольший выход светлых фракций, при прочих равных условиях, наблюдается в присутствии нанокатализатора состава: $\text{HA} + \text{MoS}_2$, и составляет 49,3 %. Чуть меньший выход для MoS_2 – 22,9 %; а для собственно HA – 21 %. При этом, количество образующихся газов в указанном ряду изменяется в пределах 2–5 %, а количество образовавшегося кокса не превышает 1 %.

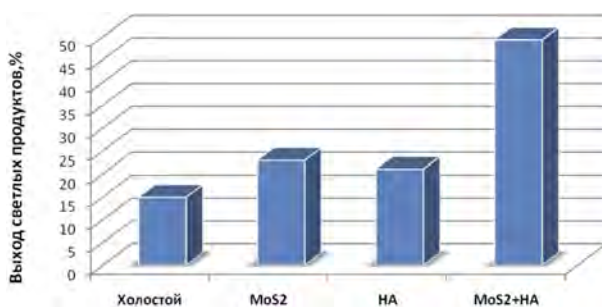


Рис. 1. Активность нанокатализаторов в процессе каталитического крекинга тяжелого остатка

Следует отметить, что прямогонная бензиновая фракция исходной Калининградской нефти, а также и бензиновые фракции, полученные в ходе крекинга ее вакуумного газойля (как объекты сравнения), существенно отличаются по групповому углеводородному составу от продуктов каткрекинга тяжелого остатка (результаты настоящего исследования). В полученных бензиновых фракциях (фракция 60–120 °C) продуктов крекинга в присутствии $\text{MoS}_2 + \text{HA}$, в значительной степени больше изоалканов и ароматических углеводородов, но при этом концентрация алканов и циклоалканов существенно ниже.

Таким образом, в ходе выполнения данного исследования впервые было показано, что MoS_2 и композиты на его основе, способны выступать в качестве катализаторов крекинга тяжелых остаточных нефтяных фракций. При этом выход светлых фракций в их присутствии может превышать 40 %.

Особенности состава и свойств сланцевой нефти баженовской свиты Западной Сибири

А.Д. Мусина¹, В.В. Самойленко²

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.И. Левашова

¹Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, levashova@tpu.ru

²ОАО «ТомскНИПИнефть»

634027, Россия, г. Томск, пр. Мира, 72

Добыча сланцевой нефти из высокобитуминозных пород баженовской свиты является одним из наиболее приоритетных направлений в поддержании уровня добычи нефти в Западной Сибири. Баженовская свита является ближайшим аналогом формации Баккен, с которой связаны наиболее впечатляющие успехи по добыче нефти из горючих сланцев. А развитие в последние годы специальных методов прогноза и добычи сланцевой нефти делают этот объект все более привлекательным для разработки. Поэтому изучение состава и свойств нефтей баженовской свиты Западной Сибири представляет большой интерес.

Значительная часть месторождений с промышленными запасами нефти в баженовской свите сосредоточена в центральных районах Западной Сибири. Большой объем работ, направленных на изучение состава и свойств нефтей баженовской свиты этих районов, выполнены в различных институтах, а также обобщены в монографиях. Результаты исследований свидетельствуют, что нефти баженовской свиты весьма разнообразны не только в региональном плане, но и локально. Их плотность изменяется в широких пределах: от самых легких нефтей Салымского и Верхнесалымского месторождений (827–831 кг/м³) до нефти высокой плотности на Мултановском и Малобалыкском месторождениях (884–909 кг/м³).

На юго-востоке Западной Сибири при испытаниях баженовской свиты притоки нефти были получены на ряде площадей, что свидетельствует о перспективах этих отложений. При этом наиболее перспективным является район Нюрольской впадины [Гончаров И.В. и др., 2014]. Для выявления особенностей состава и свойств сланцевой нефти этого района, полученные из баженовской свиты нефти были сопоставлены нами с нефтями этого же генетического типа из традиционных залежей в верхнеюрских отложениях (горизонт Ю1) в пределах Нюрольской впадины.

Выполненные ранее региональные исследования пород баженовской свиты юго-востока Западной Сибири и корреляция нефть-материнская порода позволили определить пути и дальность миграции нефтей,

образованных баженовской свитой [Гончаров И.В. и др., 2014]. По результатам этих исследований для сопоставления состава и свойств нами были выбраны залежи с катагенезом МК₁-начало МК₂. Они были разбиты на 3 группы: 1) нефти, полученные непосредственной из баженовской свиты; 2) нефти минимальной дальности миграции до залежи (до 5 км); 3) нефти, мигрировавшие на расстояние 10–20 км.

Результаты исследований позволили сделать вывод, что нефти, полученные из баженовской свиты в сравнении с нефтями традиционных залежей в песчаниках горизонта Ю1, характеризуются наибольшей плотностью и вязкостью, имеют высокое содержание асфальтенов и смол, и меньший выход светлых фракций до 300 °С (рисунок). При этом, с увеличением дальности миграции наблюдается обратная картина. Очевидно, что в условиях затрудненной миграции через заглинизированные породы верхнеюрских отложений в пределах Нюрольской впадины нефти теряют высокомолекулярные компоненты, что приводит к уменьшению их плотности и увеличению доли светлых фракций.

Вероятно, низкая плотность нефтей баженовской свиты на Салымском и Верхнесалымском месторождениях обусловлены тем, что породы достигают здесь высокого уровня катагенеза – МК₂-начало МК₃¹ [Фомин А.Н., 2011], соответствующих завершению главной фазы нефтеобразования, при котором органическим веществом материнской породы генерируются легкие нефти.

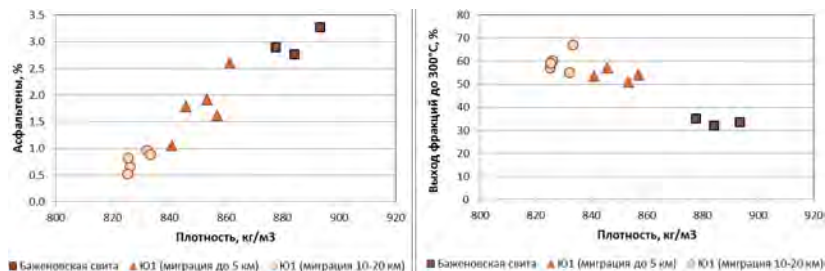


Рис. 1. Физико-химические свойства нефтей баженовского типа

Список литературы

1. Гончаров И.В. и др., 2014. Перспективы сланцевой нефти баженовской свиты на юго-востоке Западной Сибири. SPE-171170-RU.
2. Фомин А.Н., 2011. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна, 311.– Новосибирск: Изд-во СО РАН.

Определение кинетических параметров процесса каталитического крекинга

Г.Ю. Назарова, С.В. Киселева, В.И. Стебенева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

Процесс каталитического крекинга направлен на переработку тяжелого нефтяного сырья (фр. 285–520 °С) с целью получения светлых нефтепродуктов. Продуктами установки каталитического крекинга являются пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая фракции, используемые в процессе алкилирования, бензиновая фракция – компонент товарного бензина, легкий (фр. 195–310 °С) и тяжелый газойль (фр. 310–420 °С), – компоненты дизельного топлива и сырья для производства технического углерода соответственно.

Технологическое оформление процесса реализовано в лифт-реакторе с непрерывной регенерацией отработанного катализатора. В качестве катализатора каталитического крекинга используют микросферический цеолитсодержащий катализатор.

Целью данной работы является определение кинетических параметров реакций процесса каталитического крекинга решением обратной кинетической задачи.

По результатам термодинамического анализа с учетом обратимости реакций составлена развернутая формализованная схема превращений углеводородов с участием компонентов сырья, легкого и тяжелого газойля с учетом агрегирования углеводородов в группы по химическим признакам.

На основании составленной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга разработана кинетическая модель, представленная системой дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций реагирующих веществ от времени контакта с начальными условиями: $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$. Выражения для констант скоростей реакций записаны согласно закону действующих масс.

Программная реализация кинетической модели выполнена в среде Pascal и используется для решения обратной кинетической задачи.

Определенные решением обратной кинетической задачи, значения кинетических параметров реакций процесса каталитического крекинга представлены в таблице 1. Значения энергий активации реакций выбраны на основании литературного поиска [1].

В таблице 1 приведены следующие сокращения: ВМ – компоненты сырья, легкого и тяжелого газойля, СМ – компоненты бензина, АУ

Таблица 1. Кинетические параметры реакций каталитического крекинга при $T = 521,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,1438\text{ МПа}$

Реакция	E_a , кДж/моль	$K_{пр}$	$K_{об}$
Крекинг парафинов ВМ	40,2	0,109	
Крекинг изопарафинов ВМ	40	0,532	
Крекинг н-парафинов СМ	43,2	0,048	
Изомеризация парафинов СМ	84	$8,88 \cdot 10^{-5}$	$8,16 \cdot 10^{-5}$
Крекинг изо-парафинов СМ	40,2	0,0497	
Крекинг олефинов СМ	50,04	0,347	0,00258
Перераспределение водорода СМ	30,4	41,85	
Деалкилирование нафтен ВМ	30,4	0,418	0,00027
Деалкилирование АУ	37,6	0,250	$1,11 \cdot 10^{-5}$
Дегидрирование нафтен ВМ	50,04	0,108	
Реакции конденсации АУ	72,1	3,63	
Образование КГС (поликонденсация)	54,4	0,64	
Циклизация олефинов в нафтен СМ	41,95	0,015	0,00478
Деалкилирование МАУ	37,6	0,149	$6,61 \cdot 10^{-6}$

– ароматические углеводороды сырья, легкого и тяжелого газойля, КГС – коксогенные соединения, МАУ – моноароматические углеводороды бензиновой фракции.

Константы скоростей химических реакций, входящие в кинетическую модель, представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий, полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной.

Список литературы

1. Jiang Li, Zheng-Hong Luo, Xing-Ying Lan, Chun-Ming Xu, Jin-Sen Gao // Powder Technology, 2013.– 237.– P.569–580.

Влияние структурно-механических свойств эмульсий на процесс агрегации асфальтенов АСПО

Н.А. Небогина², А.А. Крутей¹

Научные руководители – к.х.н., доцент Е.В. Бешагина;

к.х.н., с.н.с. И.В. Прозорова²

¹Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, alex_krutey@mail.ru

²Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, nebogina@ipc.tsc.ru

Состав АСПО, которые образуются в обводненных скважинах, характеризуется увеличением содержания иммобилизованной воды, смол и асфальтенов. Целью данной работы было изучить влияние структурно-механических свойств эмульсий на процесс агрегации асфальтенов АСПО.

Объектами исследования являлись асфальтены АСПО, выделенные из обратных водонефтяных эмульсий высокопарафинистой смолистой нефти с 10, 30, 50 и 70%-ным содержанием воды. На основе данных об оптической плотности растворов асфальтенов был рассчитан коэффициент светопоглощения (Ксп). С увеличением содержания воды в эмульсии Ксп для растворов асфальтенов снижается в 1,4 раза (рис. 1а). Максимальные значения Ксп характерны для асфальтенов, выделенных из АСПО 10% эмульсии. Выявлена обратная зависимость с высоким коэффициентом корреляции между значениями Ксп асфальтенов осадков эмульсий и одной из важных характеристик водонефтяных эмульсий – размерами капель (рис. 1б).

Значения Ксп асфальтенов осадков эмульсий прямо пропорционально содержанию в них карбоксильных групп и основного азота: чем выше Ксп, тем больше в осадках содержится поверхностно-активных

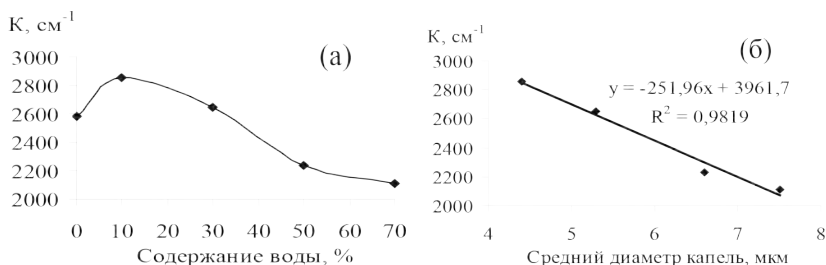


Рис. 1. Зависимость Ксп от содержания воды (а) и размеров капель (б) в эмульсии

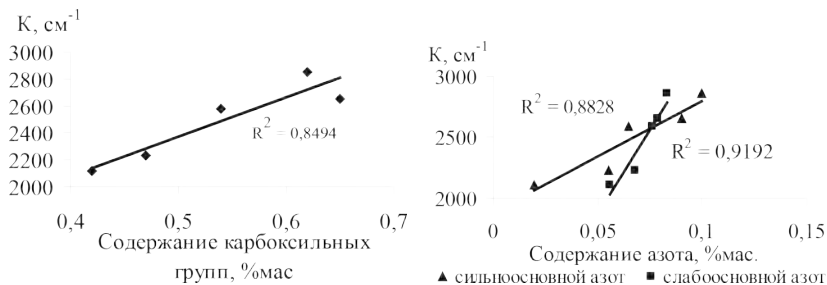


Рис. 2. Зависимость K_{sp} от содержания карбоксильных групп и основного азота

компонентов (рис. 2).

В настоящей работе показано, что повышение значений молекулярных масс (ММ) асфальтенов осадков нефтяных эмульсий сопровождается ростом K_{sp} (рис. 3а). Асфальтены осадков 10% эмульсий характеризуются максимальными значениями ММ и K_{sp} . Увеличение содержания воды в эмульсии сопровождается симбатным снижением ММ асфальтенов осадков и K_{sp} (рис. 3б).

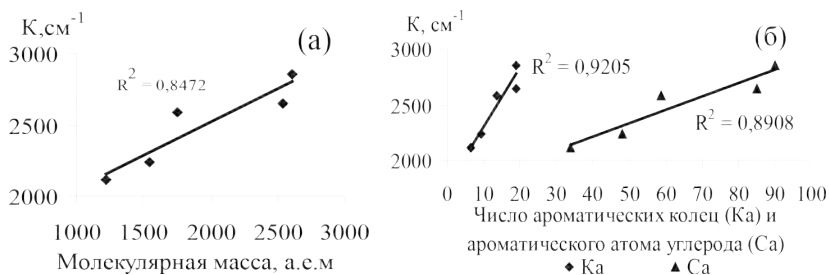


Рис. 3. Зависимость K_{sp} от ММ (а) и числа ароматических колец и ароматического атома углерода (б)

С увеличением количества и степени конденсированности ароматических структур в асфальтенах осадков эмульсий K_{sp} повышается. Таким образом, введение в систему воды приводит к тому, что в осадок 10 и 30% водонефтяных эмульсий попадают наименее устойчивые, более способные к агрегированию асфальтены. Наименее стабильные асфальтены содержат высокоароматичную полярную фракцию, характеризуются высокими значениями молекулярных масс и выпадают из эмульсий с небольшим содержанием воды и наименьшими средними

размерами капель. Дальнейшее увеличение содержания воды в эмульсии до 50 и 70 % приводит к тому, что осадок формируют более агрегативно устойчивые фракции асфальтенов.

Моделирование работы промышленной установки получения кумола

К.Х. Паппел, А.А. Салищева, А.А. Чудинова
Научный руководитель — д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pappe194@mail.ru*

Изопропибензол или кумол на сегодняшний день является одним из главных источников сырья для получения фенола и ацетона, которые в свою очередь необходимы для синтеза широкого ассортимента нефтехимической продукции: бисфенола А, поликарбоната, фенолформальдегидных смол и многих других.

Кумол, в основном, получают алкилированием бензола пропиленом в присутствии кислотных катализаторов, таких как кислоты Льюиса, трифторид бора на кизельгуре и цеолитные катализаторы, нашедшие в последнее время широкое применение из-за безопасности использования. Несмотря на это, в России для синтеза кумола применяют хлорид алюминия [1].

Существуют различные технологии алкилирования бензола пропиленом в зависимости от используемого катализатора, фазы реакционной среды, технологического режима. В процессе используются бренстедовские и льюисовские кислоты в качестве катализатора. При этом процесс протекает как в гомогенной, так и в гетерогенной фазе. В случае гомогенного процесса реакция катализируется используется хлоридом алюминия, в случае гетерогенного — фосфорной кислотой и трифторидом бора на носителях, а также цеолитными катализаторами. Процесс протекает с выделением тепла, следовательно, должен быть предусмотрен отвод избыточного тепла из зоны реакции.

Целью данной работы является оценить влияние технологических параметров и состава сырья на выход и качество кумола.

В качестве объекта исследования была выбрана промышленная установка алкилирования бензола пропиленом ОАО «Омский каучук».

В предприятие ОАО «Омский каучук» входит цех, называемый группа «И» (И-14-15-15а) предназначенный для получения изопропилбензола (кумола) методом алкилирования бензола пропиленом в при-

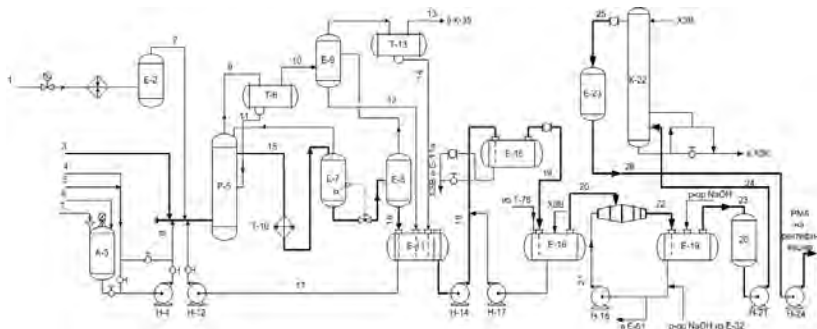


Рис. 1. Технологическая схема узла алкилирования бензола пропиленом

сутствии катализатора - хлористого алюминия.

Технологическая схема узла алкилирования бензола пропиленом в реакторе колонного типа, представлена на рисунке 1 [2]. Мощность производства в настоящий момент составляет 116000 тн изопропилбензола в год.

Проведен мониторинг работы установки алкилирования бензола пропиленом на предприятии ОАО «Омский каучук» и выявлены технологические параметры, влияющие на содержание н-пропилбензола, как основного нежелательного компонента сырья производства а-метилстирола.

С использованием математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом [3] определены условия, обеспечивающие минимально возможное значение концентрации н-пропилбензола в продуктовой смеси реактора алкилирования при переработке данного типа сырья.

Список литературы

1. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. Справочник.— СПб: Химиздат, 2000.— 544 с.
2. ТР 2-035-2006: Постоянный технологический регламент на производство изопропилбензола методом алкилирования бензола пропиленом ОАО «Омский каучук», 2011.— 259 с.
3. А.А. Чудинова, А.Е. Нурмаканова, А.А. Салищева, Е.Н. Ивашкина, А.А. Гавриков Влияние технологических параметров работы реактора алкилирования на концентрацию н-пропилбензола в продуктовой смеси // Химия в интересах устойчивого развития, 2014.— Т.22.— №6.— С.569–577.

Прогнозирование оптимального соотношения технологических параметров процесса каталитической гидродепарафинизации

А.Ю. Проневич

Научный руководитель – ассистент Н.С. Белинская

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rau08@mail.ru

В России существует дефицит зимних сортов дизельных топлив. Для зимних дизельных топлив разработаны особые требования к низкотемпературным свойствам: температуре помутнения, температуре застывания и предельной температуре фильтруемости. Температурные свойства определяют условия хранения и транспортировки дизельных топлив. Существует несколько способов доведения до необходимых требований зимних сортов дизельных топлив. Наиболее современный и широко внедряемый на российские НПЗ способ получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами заключается в переработке дизельных фракций и атмосферного газойля на установках каталитической гидродепарафинизации.

Для оптимизации процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив эффективно применяется математическая модель, которая позволяет с высокой точностью описывать процесс и проводить необходимое количество исследований без вмешательства в работу промышленной установки и значительных затрат на проведение эксперимента.

Для исследования закономерностей процесса были проведены следующие операции: термодинамический анализ химических реакций процесса, составление схемы превращений углеводородов, разработка кинетической модели, оценка кинетических параметров, проверка модели на адекватность.

Так как температура – один из факторов, определяющих скорость реакций в процессе, в данной работе было исследовано её влияние в диапазоне 345–405 °С на концентрацию парафинов $C_{10}-C_{27}$ нормально-го строения в продукте, в зависимости от расхода сырья в диапазоне 160–320 м³/ч. При этом давление принято равным 6,799 МПа и расход водорода содержащего газа – 25951 м³/ч. Для получения зимних и арктических сортов дизельных топлив концентрация $n-C_{10}-C_{27}$ должна быть равна 9%.

Из рис. 1 следует, что с увеличением температуры уменьшается концентрация $C_{10}-C_{27}$ в продукте. Следовательно, процесс необходимо

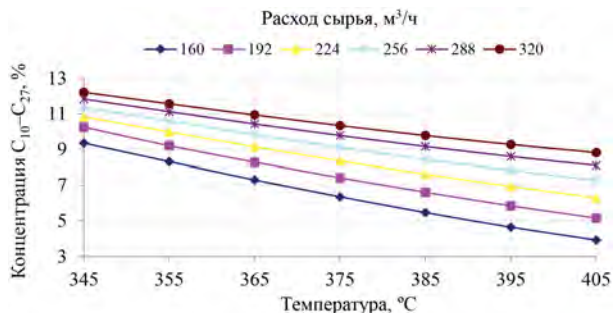


Рис. 1. Влияние температуры на концентрацию n-парафинов $C_{10}-C_{27}$ в зависимости от расхода сырья

Таблица 1. Температура проведения процесса в зависимости от расхода сырья

Расход сырья, м³/ч	Температура, °C	Расход сырья, м³/ч	Температура, °C
160	349	256	377
192	358	288	388
224	367	320	400

проводить в зависимости от расхода сырья при разной температуре.

В процессе гидродепарафинизации необходим избыток водорода в циркулирующем газе. Чем выше температура в реакторе, тем ниже расход ВСГ, необходимый, для получения продукта, с заданными низко-температурными свойствами.

Исходя из полученных зависимостей, процесс необходимо проводить при оптимальном соотношении температуры и расхода ВСГ в зависимости от расхода сырья.

Изучение кинетики осадкообразования высокопарафинистой нефти, обработанной присадкой и магнитным полем

Н.С. Рыжова¹, М.С. Чучковская²

Научные руководители – к.х.н., доцент Е.В. Бешагина¹, к.х.н. Ю.В. Лоскутова³

¹*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nadezhda_ryzhova_73@mail.ru

²*Томский государственный университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

³*Институт химии нефти*

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4

В процессе добычи и транспортировки нефти под действием внешних факторов (температура, давление, газовый фактор) на поверхности оборудования происходит формирование асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). Для введения в эксплуатацию новых месторождений, нефти которых характеризуются высокими температурами застывания за счет повышенного содержания твердых парафиновых углеводородов, требует применение новых комплексных технологий, в том числе с применением физических полей и высокоэффективных присадок.

В легкой маловязкой нефти Ондатрового месторождения (Томская область) отсутствуют асфальтены и содержится 1,5 % мас. смол. Однако повышенное содержание парафинов (6 % мас.) и высокая температура застывания приводят к резкому возрастанию вязкости с понижением температуры, что вызывает проблемы при транспорте.

Целью исследования являлось исследование особенностей кинетики осадкообразования высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения после обработки постоянным магнитным полем и присадкой комплексного действия.

Кинетику осадкообразования нефтяных отложений изучали методом «холодного стержня» в динамическом режиме при температуре поверхность/нефть – 0/25 °С. Осадки выделяли из охлажденной и термостатированной (1 ч при 0 °С) нефти. В качестве добавки использовали присадку D04 (концентрация в нефти 0,05 % мас.). Магнитную обработку (МО) проводили в проточном режиме при комнатной температуре на устройстве МАЖ (индукция 0,4–0,6 Т), магнитная система которого состоит из 6 кольцевых постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B.

В исходной нефти 50 % осадка формируется в течение первых 30 минут, что составляет порядка 2 % от массы образца (таблица). Обработка нефти присадкой приводит к снижению количества осадка более

Таблица 1. Изменение во времени количества АСПО в нефти после различных видов воздействия

Образец нефти	Изменение количества АСПО во времени, г / 100 г				
	5 мин	10 мин	15 мин	30 мин	60 мин
исх	0,59	0,69	0,87	1,1	2,1
D04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,25
МО	0,54	0,63	0,71	1,0	1,74
МО + D04	0,06	0,07	0,08	0,2	0,54
D04 + МО	0,50	0,55	0,65	0,7	0,80

чем в 10 раз.

В течение 10 мин после МО количество АСПО снижается всего на 9 % мас., в дальнейшем эффективность МО возрастает до 18 % мас. Добавка в магнитообработанную нефть присадки D04 в течение 15 мин нивелирует воздействие МО. Далее в течение 30–60 мин. наблюдается значительный рост интенсивности осадкообразования. Динамика осадкообразования в обработанной присадкой нефти с последующей МО, напротив, в течение 15 мин. близка к динамике образования осадка в магнитообработанной нефти. После чего в течение 30–60 мин. интенсивность образования АСПО снижается.

Согласно данным микроскопии в структуре исходного осадка присутствуют мелкие сферические образования. После добавки D04 или МО в структуре осадка формируются парафиновые агрегаты пластинчатой структуры размером 20–25 мкм. С увеличением периода отбора образца изменяется структура агрегатов, переходя из четко выраженной пластинчатой дендритной в смешанную дендритно-сферолитную. При дальнейшем увеличении времени до 60 минут в осадке происходит рост числа и размеров структур кристаллитов, как сферической, так и дендритной формы. Осадок нефти после комплексной обработки также имеет сложную структуру, в которой присутствуют сферические и пластинчатые агрегаты.

Так как присадка является реагентами комплексного действия, было изучено влияние D04 на температуру застывания нефти. Установлено, что добавка в нефть присадки D04 позволяет понизить температуру застывания Тз на 6,8 °С. При обработке ондатровой нефти магнитным полем и при комплексной обработке наблюдается незначительными изменениями Тз на 2–3 °С.

Таким образом, совместная обработка магнитным полем и присад-

кой не приводит к дополнительному снижению, как количества образующегося нефтяного осадка, так и температуры застывания высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения.

Оптимизация расхода токсичного и коррозионно-активного катализатора в технологии получения кумола

А.А. Чудинова^{1,2}, А.А. Салищева², А.А. Гавриков², А.Е. Нурмаканова²
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина²

¹ОАО «Омский каучук»
644035, Россия, г. Омск, пр. Губкина, 30

²Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, SalischevaAA@yandex.ru

В мире ежегодно 96 % фенола и 93 % ацетона, что составляет 7 млн. т и 6,5 млн. т/год соответственно, производится по кумольной технологии [1], при этом востребованность во всех этих продуктах продолжает расти во всех развитых странах. В России к крупнейшим предприятиям-производителям фенола и ацетона по такой технологии относятся: ОАО «Уфаоргсинтез», ОАО «Казаньоргсинтез», ООО «Самараоргсинтез» и ОАО «Омский каучук» с суммарной ежегодной мощностью до 250 тыс. тонн по фенолу.

На этих предприятиях на стадии получения кумола используется жидкофазный каталитический комплекс на основе $AlCl_3$, образующий до 32 тыс. тонн отхода – алюмохлорида, который до сих пор не нашел квалифицированного применения, хотя является источником дешевого крупнотоннажного сырья гидроксид- и гидроксихлоридных соединений алюминия. [2].

Основной проблемой при использовании этого катализатора является большое количество экологически опасных и трудноутилизируемых стоков, содержащих конденсированные ароматические углеводороды и катионы алюминия. Кроме экологических проблем, применение хлористого алюминия влечет за собой сильную коррозию оборудования.

В данной работе мы задались целью с помощью математической модели оптимизировать расход катализаторного комплекса на установке получения кумола на примере одного из российских производителей.

С применением разработанной математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом [3], а также экспериментальных данных, полученных на ОАО «Омский каучук» с установки производ-

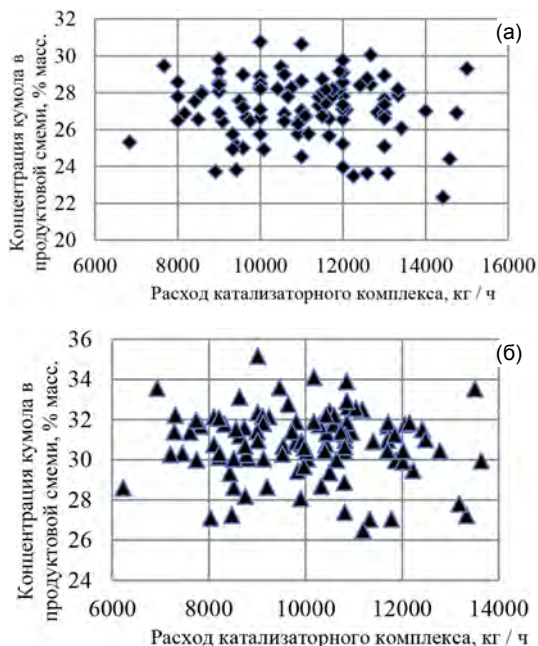


Рис. 1. Зависимость расхода катализаторного комплекса в реакторе алкилирования до и после оптимизации

ства кумола, проведено исследование по влиянию снижения расхода катализаторного комплекса на выходы целевого и побочных компонентов. С помощью разработанного оптимизационного модуля был найден такой расход катализаторного комплекса, при котором увеличивается выход кумола (рис. 1 а–б), и уменьшается количество нежелательных компонентов – полиалкилбензолов.

Оптимизацией удалось добиться снижения расхода катализаторного комплекса на 10–15 % (1500–2000 кг/ч), что положительно сказалось на работе установки. Как видно из рисунков, концентрация кумола в реакционной массе повысилась в среднем на 2–4 %, что в пересчете на производительность составляет 1000–1500 кг/ч. При этом выход полиалкилбензолов, снижающих селективность процесса, снизился (в среднем на 2–3 %), что в пересчете на производительность составило от 200 до 700 кг/ч.

Таким образом, с использованием разработанной математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом выработаны технические решения, апробированные на реальных производственных

данных, которые обеспечили снижение расхода токсичного и коррозионно-активного катализатора (оптимальный расход не более 6–14 т/ч) при сохранении качества (содержание нежелательных компонентов ПАБ не превышает 17%) и высокого выхода кумола (в среднем производительность выросла на 1000–1500 кг/ч.).

Список литературы

1. Рамазанов К.Р. Доминирующие технологии получения фенола и ацетона, переработки отходов их производства. Энгельс, 2014.– 230 с.
2. Чернышева О.В., Реутова О.А., Хухрик А.В. Снижение экологической нагрузки на воздух и воду при производстве алкилбензола на ОАО «Омский каучук» // Эколого-физиологические исследования состояния окружающей среды и здоровья населения Омского Прииртышья.– Омск, 2010.– Гл.5.– С.274–288.
3. Nurmakanova A.E., Salishcheva A.A., Chudinova A.A., Syskina A.A., Ivashkina E.N. Comparison between Alkylation and Transalkylation Reactions using ab Initio Approach // Procedia Chemistry, 2014.– Vol.10.– P.430–436.

Разработка программы диагностики причин отклонений установки сернокислотного алкилирования

А.А. Салищева, А.Е. Нурмаканова, Н.В. Чеканцев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, SalishchevaAA@yandex.ru

Получение высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов является весьма важной задачей современной нефтеперерабатывающей промышленности. Обусловлено это тенденцией к ужесточению экологических требований на выпускаемую продукцию, постоянным введением новых стандартов на производство топлив, а также проблемой загрязнения окружающей среды [1]. Использование высокооктановых добавок к бензинам позволяет без увеличения габаритов карбюраторных двигателей повысить их мощность и, вместе с тем, одновременно, снизить удельный расход потребляемого топлива.

Для достижения значительных показателей по выходу и качеству бензинов высокой степени экологической чистоты необходимо разрабатывать и внедрять в промышленность новые технологии, катализаторы, реакторные устройства, обеспечивающие увеличение выпуска высокооктанового алкилата, 1 тонна которого стоит порядка 50 000 рублей, а установка сернокислотного алкилирования одного лишь Омского НПЗ,

способна ежесуточно перерабатывать более 900 тонн сырья [2]. Задача повышения эффективности эксплуатации уже действующих установок алкилирования изобутана олефинами является крайне актуальной и значимой с точки зрения повышения энерго- и ресурсоэффективности их работы.

С этой целью целесообразно применять компьютерные моделирующие системы, которые основаны на фактических данных об эксплуатации промышленных установок, которые анализируются, делаются выводы и даются оптимальные рекомендации для действующего режима эксплуатации [3].

Целью данной работы является разработка интеллектуальной программы диагностики причин и отклонений в работе промышленной установки сернокислотного алкилирования.

По действующему регламенту производства был изучен технологический процесс работы промышленной установки процесса алкилирования, выявлен список возможных отклонений вместе с аппаратами, в которых они могли быть обнаружены. Составлен список возможных причин возникновения отклонений в данных аппаратах и соответствующие рекомендации по их решению.

Далее была написана программа на языке Delphi 7 и создан интуитивно-визуализированный интерфейс для удобства использования ее в качестве тренажера для обучения персонала, а также в качестве средства оперативного решения текущих проблем обслуживания и эксплуатации установки алкилирования. Продукт защищен интеллектуальной собственностью – имеет свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Список литературы

1. Постановление Правительства РФ от 12.10.2005 [Электронный ресурс] URL http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_125475.
2. МТБЭ и высокооктановые компоненты. Argus Media Ltd. [Электронный ресурс] URL: [http://www.argusmedia.com/~media/Files/PDFs/Regional%20Specific/RU/samples/20140609mtbe .pdf](http://www.argusmedia.com/~media/Files/PDFs/Regional%20Specific/RU/samples/20140609mtbe.pdf).
3. Системный анализ химико-технологических процессов: учебное пособие / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Е.С. Шарова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 96 с.

Термолиз предварительно озонированных природных битумов способ деструкции смол и асфальтенов

Н.Н. Свириденко, Е.Б. Кривцов

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией А.К. Головки

Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, dark_elf26@mail.ru

Вовлечение тяжёлых нефтей в нефтепереработку требует модернизации существующих схем и разработки новых, более эффективных, технологий их переработки для получения максимально возможного количества светлых фракций и повышения их качества [1].

Цель работы: деструкция смол и асфальтенов комбинацией процессов озонирования и крекинга различных природных битумов для получения дополнительного количества фракций моторных топлив и масляных дистиллятов.

В качестве объекта исследования взяты битум Ашальчинского и Кармальского месторождения – это высокосернистые битумы (4,7 и 3,7%), с высоким содержанием высокомолекулярных соединений (более 30 % мас.) и отношением Н/С – 1,51 и 1,72 соответственно. Крекинг битума проводился в реакторах объемом 12 см³ при температуре 350–450 °С в течение 60–120 минут. Битум предварительно обрабатывали озono-кислородной смесью. Количество озона пропускаемого через битумы составило 6 г на 1 кг битума [2]. Эти битумы характеризуется высоким содержанием смол – 26 и 24 % мас., содержащих в своем составе значительное количество гетероатомов и ароматических соединений.

Из данных представленных в таблице 1 видно, что предварительная обработка озonom с последующим крекингом Ашальчинского битума приводит к снижению температуры начала кипения на 44 °С при 120 минутах. Прирост фракций нк-200 составил 13,8%, 200–360 – 0,4 % мас. Суммарный выход газа и кокса составил при этом эксперименте 14,2%, тогда как деструкция смол составил более 16,6 % мас. При 100 минутах крекинга температура начала кипения снизилась на 29 °С, при этом содержание фракций нк-200 и 200–360 увеличилось на 9,1 и 5,2 % мас. Выход побочных продуктов составил 10,5%, а деструкция смол составила 14,7 % мас. При минимальной продолжительности наблюдается минимальная деструкция смол (4%), выход газа и кокса суммарный 1,2%, а содержание фракций нк-360 увеличилось всего на 3,2 % мас.

Предварительная обработка озonom битума Кармальского месторождения с последующим крекингом приводит к другим зависимостям по сравнению с другим битумом. Во всех экспериментах наблюдается

Таблица 1. Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга озонированного битумов при различной продолжительности процесса

Образец	Фракционный состав, % мас.				Компонентный состав, % мас.			
	газ	н.к.–200	200–360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс
Кар. битум	0	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0
60 мин.	0,5	7,5	36,1	54,3	79,0	13,5	5,4	1,6
100 мин.	0,8	12,7	39,1	45,5	81,9	10,0	5,4	1,9
120 мин.	1,1	15,3	37,5	44,2	81,7	9,5	5,8	1,9
Аш. битум	0	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0
60 мин.	0,6	5,7	30,0	63,1	69,1	22,2	7,5	0,6
100 мин.	6,4	13,7	33,1	42,9	70,7	11,5	7,5	3,9
120 мин.	9,6	18,4	28,3	39,1	68,7	9,6	7,5	4,6

низкий выход газа и кокса суммарных выход которых не превышает 3 % мас. Прирос масляных компонентов (11,4%) при крекинге битума в течении 120 минут обусловлен глубокой деструкцией смол (15 % мас.). Увеличение содержания фракций выкипающих до 360 °С составил 11,5 % мас.

Установлено, что преобладают реакции деструкции смол и асфальтенов. Крекинг озонированного Ашальчинского битума приводит к глубокому изменению состава жидких продуктов крекинга: увеличивается в три раза количество бензиновых фракций, на 12% отн. выход дизельных дистиллятов. Наблюдается существенное снижение температуры начала кипения жидких продуктов крекинга (на 39 °С). Термолиз предварительно обработанного озоном Кармальского битума приводит к глубокой деструкции смол. Увеличивается в 2,5 раза количество бензиновых фракций, на 3 % мас. выход дизельных дистиллятов.

Список литературы

1. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L. et al.– Energy & Fuels, 2009.– Vol.23.– P.4486–4495.
2. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.323.– №3.– С.37–41.

Корректировка рецептур смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы

Е.В. Свиридова, М.В. Киргина

Научный руководитель – ассистент М.В. Киргина

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, lizasvir@mail.ru

С 1 января 2015 года все нефтеперерабатывающие предприятия Российской Федерации обязаны полностью перейти на выпуск бензина и дизельного топлива экологического класса не ниже Евро-4. Уже через год в обороте должно остаться только топливо экологического класса Евро-5 [1]. Тем самым повышение экологических и эксплуатационных свойств моторных топлив, которое может быть осуществлено за счет увеличения объема производства нефтепродуктов и повышение глубины переработки нефти, является приоритетной задачей для производителя.

Наиболее значимым процессом при производстве бензинов является процесс компаундирования, являющийся заключительной технологической стадией и представляющий собой процесс смешения различных углеводородных потоков, таких как продукты каталитического риформинга, изомеризации, крекинга, алкилирования, а также антидетонационных присадок и добавок-оксигенатов.

В процессе приготовления бензинов смешением различных потоков определяющая роль отводится октановым числам бензина, которые не подчиняются правилам аддитивности. В дополнении к этому в процесс смешения бензинов вовлекаются около 200 индивидуальных компонентов, что делает процесс компаундирования сложным для оптимизации. Для решения такой многофакторной и многокритериальной задачи наиболее эффективным способом является метод математического моделирования.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ была разработана модель, позволяющая рассчитывать октановые числа потоков с учетом возникающих межмолекулярных взаимодействий, а также учитывать влияние добавок и присадок на прирост октанового числа товарного бензина. На основе разработанной математической модели была создана компьютерная моделирующая система для расчета процесса компаундирования «Compaunding» [3].

В ходе работы были исследованы рецептуры приготовления бензи-

нов одного из ведущих нефтеперерабатывающих заводов страны. Для исследования использовались 19 углеводородных потоков, вовлекаемых в производство бензинов различных марок. С использованием разработанной моделирующей системы «Compounding» были воспроизведены рецептуры приготовления бензинов, рассчитаны октановые числа бензинов по моторному (ОЧМ) и исследовательскому (ОЧИ) методам, а также исследованы составы и свойства потоков.

На заводе осуществляется производство следующих марок бензинов: Нормаль-80, Регуляр-92, Премиум-95, Супер-98 и Бензин газовый, являющийся полуфабрикатом.

Как было исследовано, используемые на заводе рецептуры не позволяют получать продукты, соответствующие требованиям ГОСТ Р 51866-2002 и Технического регламента, а также соотношение объемов производства бензинов различных марок является нецелесообразным, в связи с чем появляется необходимость скорректировать рецептуры производства бензинов с целью повышения качества выпускаемого продукта и доли высокооктановых марок в общем объеме.

В результате корректировки рецептур бензинов объем производства газового бензина, который является нетоварным продуктом, уменьшился на 48 %, при этом объем производства высокооктанового бензина Супер-98 увеличился на 47 %. Все свойства бензинов, приготовленных по скорректированным рецептурам смешения, соответствуют требованиям Технического регламента Таможенного союза и ГОСТ Р 51866-2002, а значит, их рецептуры смешения могут использоваться для приготовления бензина на заводе.

За счет перераспределения сырья между производимыми марками приготовление бензина по скорректированным рецептурам смешения вместо существующих позволит производителю получить прибыль в размере 120 миллионов рублей.

Список литературы

1. <http://www.vkonline.ru/content/view/142926/modernizaciya-npz-poslednij-shag-k-evro5>.
2. <http://ac.gov.ru/>.
3. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Фан Фу Компьютерная программа для оптимизации процесса компаундирования высокооктановых бензинов // Химия и технология топлив и масел, 2014. – №1. – С.12–18.

Обезвоживание битуминозной нефти

Д. Сейдмұхамедқызы

Научные руководители – к.х.н., профессор А.Б. Татеева;
к.х.н., заведующий кафедрой ПЭиХ. С.К. Кабиева

*Карагандинский государственный технический университет
Казахстан, г. Караганда, Бульвар Мира, 56, kargtu@kstu.kz*

Обезвоживание битуминозных нефтей является актуальной темой для обсуждения. В настоящее время проводят достаточно много экспериментальных методов, которые находятся в разработке. Битуминозные пески это один из видов горючих полезных ископаемых, альтернативный источник нефти, представляющий собой смесь песка и глины, пропитанную битумом (вязкая смолянистая жидкость похожая на смолу). В своем естественном виде она ничего не стоит. Из этой бесполезной вязкой массы необходимо добыть черное золото – нефть, но это дорогостоящий процесс. Битуминозная нефть содержит содержит асфальтено-смолистых компонентов (от 25 до 75 % мас.), имеет высокую плотность ($0,965\text{--}1,22\text{ г/см}^3$), аномальной вязкости (более $104\text{ мПа}\cdot\text{с}$), ПБ (природный битум) отличаются от маловязких нефтей значительным содержанием серы и металлов, особенно пятиокиси ванадия V_2O_5 и никеля (Ni) в концентрациях, соизмеримых с содержанием металлов в промышленных рудных месторождениях в России и странах СНГ (V_2O_5 до 7800 г/т) и за рубежом (V_2O_5 до 3500 г/т). В природных битумах обнаружено более 40 неуглеводородных компонентов. Месторождения ПБ необходимо рассматривать не только как источник мономинерального сырья для получения только нефти и продуктов её переработки, а прежде всего с позиций поликомпонентного сырья [1].

В лабораторных условиях количественное содержание воды в нефти-продуктах определяют по способу Дина и Старка. Этот метод наиболее доступен и достаточно точен. Обезвоживание нефти это процесс разделения водонефтяных эмульсии (механической смеси нерастворимых друг в друге и находящихся в мелкодисперсном состоянии нефти и воды). Нефтяные эмульсии разрушают механическим, термическим, химическим и электрическим методами. Наиболее широко применяют химические методы обезвоживания нефти. Основным элементом таких методов является разрушение эмульсий воды в нефти при помощи химических реагентов [2].

Взятая для исследования нефть Каражанбас имеет следующие физико-химические свойства.

Экспериментально осуществляли обезвоживание нефти Каражанбаского месторождения, которая содержит воды 38% и 2573 мг/л

Таблица 1. Физико-химические свойства нефти Каражанбас [4]

Наименование параметров	Нефть месторождения Каражанбас
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,9394
Содержание парафинов, % мас.	1,58
Содержание асфальтенов, % мас.	3,9
Содержание смол, % мас.	18,86
Содержание серы, % мас.	1,98
Вязкость, мм ² /с	
20 °С	1257,5
30 °С	563,42
40 °С	299,48
50 °С	178,80
60 °С	63,58
Температура застывания, °С	
Фракционный состав	
Начало кипения, °С	100
до 100 °С	–
до 150 °С	2,3
до 200 °С	8,7
до 250 °С	19,8
до 300 °С	31,5
до 350 °С	39,7

хлористых солей. Обезвоживание подвергали 100 г соответствующей нефти до заданной температуры термообработки нефти 90 °С по методу Дина-Старка. Количество отделившейся воды замеряют каждые 30, 60, 90 и 120 мин. Данные эксперимента составили, что количество выделившейся воды в % за 30 мин. = 7 %, за 60 мин. = 8,8 %, 90 мин. = 9,1 % 120 мин. = 12,2 %. Впрочем, любой из этих методов на порядок сложнее простого выкачивания нефти из подземных резервуаров. Все они требуют дорогой техники, огромных количеств воды и химических реактивов для разжижения битумов, энергии на нагрев воды и пара, а также на уборку огромных количеств пустого песка и отработанной воды, остающихся после их отмывания. И это только начало [3].

Список литературы

1. Д.Н. Левченко, Н.Б. Бергштейн Н.М. Николаева «Технология обессоливания нефтей». – Москва, 2005.
2. А.К. Мановян «Технология первичной переработки нефти и природного газа» издание 2. – Москва «Химия», 2001.
3. А.Ш. Акжигитов, Т.М. Бисенова «Нефти западного Казахстана для производства масел», 2014.

Исследование окисляемости смазочно-охлаждающих жидкостей

М.А. Семенцова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mariya1991@sibmail.ru

Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС), подавляющее большинство которых составляют смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), являются неотъемлемым элементом технологических процессов современных металлообрабатывающих производств. Правильный выбор СОЖ позволяет существенно снизить экономические затраты на производство за счет увеличения производительности обработки, улучшения качества продукции, повышения стойкости инструментов, уменьшения энергозатрат на механическую обработку, а также повысить безопасность технологических процессов.

Вследствие процесса металлообработки смазочно-охлаждающие жидкости окисляются под действием воздуха и температуры. В результате изменяется их цвет, вязкость, кислотное число и др. параметры и, как следствие, уменьшаются сроки эксплуатации жидкости. Объектом исследования были три пробы СОЖ разных марок производителей:

1. Garia 601 M-22 фирмы Houghton Deutschland (Германия).
2. МР-3 фирмы ЗАО НПО «Промэкология» (Россия, Омск) по ТУ 0258-082-23763315-2010.
3. МР-7 фирмы ЗАО НПО «Промэкология» (Россия, Омск) по ОСТ 38.01445-88 с изм. №1.

Для контроля окисляемости СОЖ использовали химико-аналитические и спектроскопические методы.

Методики химико-аналитических исследований предусматривали термостатирование СОЖ при температуре 95 °С (температура обработки металла резанием) в течение 200 часов. Для этого пробу СОЖ объемом

200 мл заливали в термостойкий стакан и устанавливали в термостат, заполненный силиконовым маслом марки ПМС-100 по ГОСТ 13032-77. Термостатирование осуществляли при атмосферном давлении и перемешивании СОЖ механической мешалкой, вращающейся с частотой 300 мин⁻¹. Температуру во время испытания устанавливали дискретно и поддерживали постоянной автоматически с помощью терморегулятора.

Перед нагревом и после пробы СОЖ взвешивали и рассчитывали испаряемость жидкостей. Затем отбирали пробы для определения вязкости, плотности, кислотного числа, содержания серы и коэффициента пропускания. Плотность и вязкость измеряли на Вискозиметре Штабингера. При использовании метода оптической спектроскопии определяли спектры пропускания масляных СОЖ тех же марок. Измерения проводили спектрофотометрами в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}1750$ нм с разрешением 0,5 нм.

Исследования показали, в процессе эксплуатации СОЖ окисляются, образуя продукты окисления, часть которых растворяется в смазочно-охлаждающей жидкости, а другая часть выпадает в осадок. Индекс вязкости возрастает у всех образцов, из чего можно сделать вывод о том, что с течением времени эксплуатации СОЖ их вязкость будет немного сильнее зависеть от изменения температуры, нежели в начале использования. Плотность характеризует концентрацию этиленгликоля и присадок, используемых в СОЖ. Результаты показали, что плотность изменяется незначительно, но все же возрастает, это говорит о том, что концентрация присадок возрастает, за счет потери массы образцов (испаряемости). Окисление СОЖ приводит к повышению ее токсичности.

Возрастание количества осадка в процессе эксплуатации было подтверждено результатами проведенной спектроскопии. Данный вывод основывался на анализе полученного коэффициента пропускания данных образцов (рис. 1).

Выполненное исследование показало, что из указанных в начале жидкостей СОЖ марки Garia обладает наибольшей стабильностью против окисления, а, соответственно, и большим эксплуатационным ресурсом.

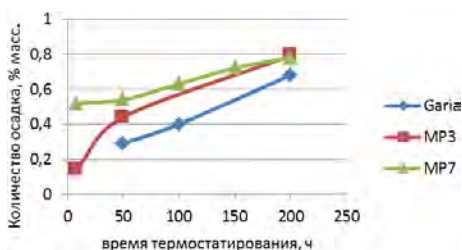


Рис. 1. Зависимость количество выпавшего осадка от времени термостатирования

Разработка модели типового рабочего места при адаптации ЛИС «Химик-аналитик» для нефтегазовой промышленности

Т.В. Смирнова

Научный руководитель – к.т.н., заведующий лабораторией А.Г. Терещенко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, git@hvd.tpu.ru

В процессе подготовки, транспортировки и переработки углеводородного сырья необходим оперативный и достоверный аналитический контроль качества нефти. Эффективность лаборатории в настоящее время оказывается недостаточной без применения лабораторно-информационной системы (ЛИС). Использование ЛИС в работе лаборатории значительно снижает время, требуемое для выполнения основных задач. В результате общая скорость и продуктивность работы лаборатории значительно повышается. Кроме этого, одной из функций ЛИС является интеграция с измерительными приборами и MES-системами.

ЛИС «Химик-аналитик» успешно используется в более чем 300 лабораториях. При адаптации ЛИС для новой лаборатории появляется проблема использования опыта предыдущих настроек ЛИС. Возникает необходимость в разработке модели типовой настройки ЛИС [1].

В настоящей работе рассматривается модель типового рабочего места лаборанта по анализу товарной нефти по ГОС Т Р 51858-2002.

Модель рабочего места лаборанта испытательной лаборатории включает в себя три группы форм ЛИС: справочники, где хранится исходная информация; электронные лабораторные журналы, куда вводится и где хранится текущая информация о результатах анализа; формы электронных документов, для собственных нужд лаборатории и для заказчиков. При этом модель включает в себя как словесное описание, так и образец настройки (прототип) ЛИС.

При исследовании рабочих мест лаборанта конкретных предприятий, выявлены различия, которые усложняют создание модели типовой настройки ЛИС. При разработке такой модели не возникает трудностей с объектом аналитического контроля, которым является товарная нефть; с рядом показателей, анализируемым в соответствии со стандартными методиками анализа; с оборудованием, реактивами и растворами, используемыми в лабораториях.

Основные различия проявляются при изучении мест отбора проб, привязанных к административно-технологической структуре предприятия. Возникают проявления особенностей работы цехов предприятия,

работы на местах отбора проб. Документирование жизненного цикла пробы также может обладать индивидуальностью на конкретном предприятии. Все эти факторы влияют на настройку журнала регистрации проб и результатов анализа товарной нефти, куда вводится информация об отобранной пробе и выполненных результатах анализа. Если эти факторы изучены, то появляется возможность учесть их при настройках журналов ЛИС для других лабораторий.

При сравнении настройки документов замечены различия в их содержании и внешнем виде. Внешний вид документа определяется его структурой, на которую влияют: ассортимент полей лабораторных журналов, особенности организации работы лаборатории с пробами, а также исторически сложившиеся требования к документам предприятия.

Создание типовой настройки ЛИС для рабочего места лаборанта по анализу нефти, которая подойдет для всех случаев – выполнимая задача только при реализации типовых проектов предприятия. Но разработка модели типовой настройки рабочего места, которую можно использовать как образец (прототип) при настройке ЛИС для новой лаборатории – это реальное дело. Используя прототип можно на самом раннем этапе адаптации ЛИС выявить все отклонения от него в реальном производстве и реальной лаборатории: от административно-технологической и территориальной структуры предприятия; документирования отбора пробы, её доставки в лабораторию; ассортимента документов, связанных с результатами анализа проб; работы и обслуживания аналитических приборов; учета реактивов, приготовления растворов, организации оперативного контроля и др. Анализ отличий реального рабочего места лаборанта от типового позволяет оценить эти отличия и решить, как использовать типовую настройку ЛИС.

Использование типового рабочего места лаборанта существенно снижает время на адаптацию ЛИС и себестоимость внедрения и сопровождения, повышает надежность работы проектируемых внедрений ЛИС. Экономическая эффективность модели определяется сокращением времени на адаптацию ЛИС для новых пользователей.

Список литературы

1. Терещенко А.Г., Черникова Н.В., Арестова Е.С. Проблемы оценки трудоемкости работ по адаптации лабораторных информационно-управляющих систем // Автоматизация в промышленности, 2011.– №4.– С.47–50.

Программная реализация решения обратной кинетической задачи для процесса гидроочистки дизельного топлива

А.А. Татаурщиков, Н.И. Кривцова

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

Томский политехнический университет

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

В связи с возрастающей ролью процессов гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности назревает необходимость разработки программных комплексов, реализующих математическую модель данного процесса.

Главной целью данного исследования является решение обратной кинетической задачи и расчёта энергии активации для процесса гидроочистки дизельного топлива с акцентом на динамике серосодержащих соединений: сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов. Предварительный расчёт термодинамических параметров реакций, протекающих в данном процессе, позволил составить сокращённую кинетическую модель (рис. 1). Гомологи сернистых соединений объединены в псевдокомпоненты по значению изобарно-изотермического потенциала гидрирования.

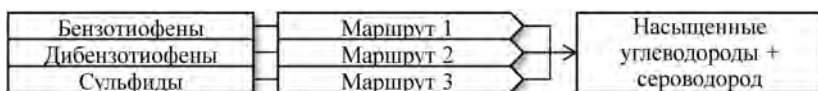


Рис. 1. Кинетическая схема гидрообессеривания

В рамках данного исследования на кафедре Химической Технологии Топлива и Химической Кибернетики разработана программа для решения обратной кинетической задачи. Данная программа, созданная с использованием сред программирования FreePascal и FreeBasic, позволяет рассчитать кинетические параметры на основе начальных и конечных концентраций компонентов, полученных в ходе эксперимента. Для решения системы уравнений математической модели используется метод сканирования [1]. В отличие от разработок в рамках предыдущих работ [2, 3] программа обеспечивает следующий функционал:

- 1) Задание начального приближения для искомых констант;
- 2) Задание точности определения констант, количества точек сканирования, а также времени контакта;
- 3) Формирование отчётов, включая эффективные константы скоро-

стей и профиль концентраций в реакторе, в виде файлов форматов «.txt» и «.csv» для дальнейшей обработки полученных данных в среде Microsoft Excel и подобных.

Разработанная программа использована при обработке экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке в следующих условиях: давление водорода – 4 МПа; объёмное соотношение водород:сырьё – 400 : 1; объёмный расход сырья – 1,5 мл/сек; время пребывания сырья – 1/3 часа. Исходные данные представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлены расчётные константы скоростей для основных компонентов.

Таблица 1. Концентрации компонентов (моль/л) в исходном сырье и продуктах при различных температурах

Компонент	Сырьё	Температура, °C		
		340	360	380
Сульфиды	0,006813	0,0005456	0,0005475	0,0004603
Бензотиофен	0,011688	0,0006878	0,0007375	0,0005850
Дибензотиофен	0,001125	0,0000938	0,0001113	0,0000866

Таблица 2. Константы скоростей превращения (ч^{-1}) и энергия активации

Компонент	Температура, °C			E_a , Дж/моль
	340	360	380	
Сульфиды	1,907	1,971	2,036	5429
Бензотиофен	2,191	2,153	2,114	4631
Дибензотиофен	1,877	1,907	1,937	2635

При выполнении расчётов относительная погрешность решения обратной кинетической задачи не превысила 0,5%. Наибольшее значение энергии активации наблюдается в процессе превращения сульфидов, что подтверждается данными литературных источников [4], т.к. низкомолекулярные сульфиды подвергаются гидрогенолизу в первую очередь.

Список литературы

1. Бояринов А.И. Методы оптимизации в химической технологии: учебное пособие. – М.: Химия, 1975. – 575 с.
2. Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Татауршиков А.А., Занин И.К. // Известия

высш. уч. заведений: химия и хим. техн.-я, 2014.– Т.57.– №11.– С.81–83.

3. Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Ландль Ю.И., Татаурщиков А.А. // Известия ТПУ, 2013.– Т.322.– №3.– С.83–86.
4. Michael T. Klein et.al. Molecular modeling in heavy hydrocarbon conversions. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.– P.264.

Анализ вариантов реконструкции УКПГ путем моделирования в среде Petro-SIM

Н.Л. Тулина

Научные руководители – к.т.н. В.А. Колмогорова; к.х.н. Н.В. Ушева

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Natasha1710@mail.ru

Потребность в реконструкции действующих установок промышленной подготовки газа и газового конденсата часто возникает в связи с изменением требований к качеству и условиям сдачи товарной продукции, а также из-за устаревания технологии и износа технологического оборудования. Для разработки вариантов реконструкции в настоящее

Таблица 1. Сравнительная таблица вариантов реконструкции УКПГ

Вариант Параметр	№1	№2	№3	№4
Исключенное оборудование	Т-02	Т-02	Нет	Нет
Дополнительное оборудование	Т-02/1, Т-5	Т-02/1, Т-5, Т-6	Т-02/1, Т-5; Кл-2А	Т-02/1, Т-5, Т-6; Кл-2А
Температура СОГ, °С	12,6	13,1	10,0	4,2
Давление СОГ, МПа (изб.)	7,5			
Точка росы СОГ по углеводородам, не более, °С	минус 12	минус 12	минус 10	минус 12
Точка росы СОГ по воде, °С	минус 42	минус 42	минус 38	минус 41
Наличие участков трубопровода с температурой ниже минус 60 °С	Минус 75 °С между Кл-1 и Т-02/1	Нет	Нет	Нет

время эффективно применяются универсальные моделирующие системы (PRO-II, HYSYS и т.п.)

Цель данной работы – разработка вариантов реконструкции действующей установки комплексной подготовки газа (УКПГ) с использованием программного обеспечения «Petro-SIM Express».

Модель фактического режима работы исследуемой УКПГ была разработана на основе данных по эксплуатации, режимных карт и технологического регламента, адекватность модели подтверждена эксплуатирующей организацией. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 1.

Потребность в реконструкции установки связана с изменением условий сдачи сухого отбензиненного газа (СОГ) (пункта сдачи продукции, температуры и давления в магистральном трубопроводе).

Изначально рассматривался вариант сохранения существующего оборудования УКПГ, но СОГ по температуре и качеству не соответствовал новым условиям сдачи. Таким образом, появилась необходимость подобрать новое оборудование – дополнительные теплообменники для

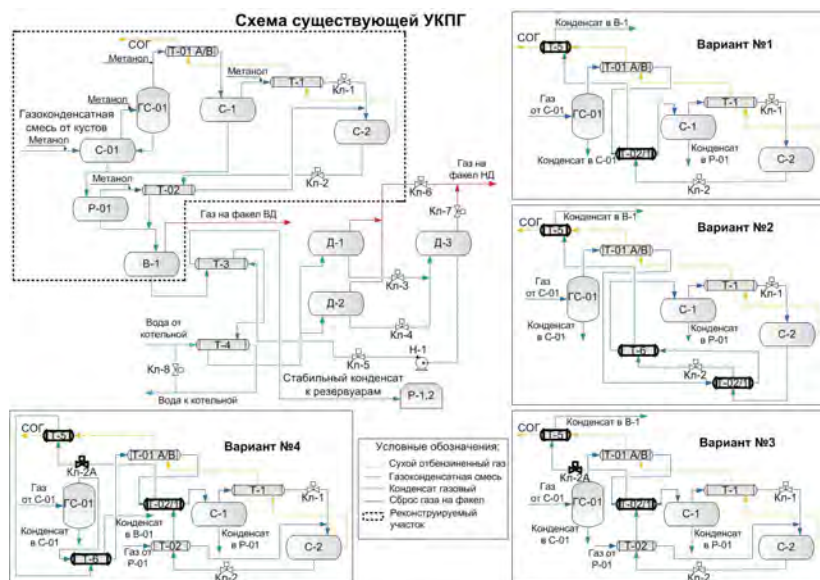


Рис. 1. Принципиальная схема УКПГ и варианты ее реконструкции:
 С – сепараторы, ГС – газосепаратор, Т – теплообменники,
 В – вентилируемый, Д – дегазаторы, Н – насос, Кл – клапаны,
 Р-01 – раздельная емкость конденсата, Р-1,2 – резервуары

охлаждения сырого газа и СОГ.

Было рассчитано четыре варианта технологических схем (представлены на рисунке 1). В таблице 1 приведены результаты сравнения вариантов реконструкции.

Анализ данных таблицы показывает, что только при технологической схеме варианта №4 СОГ по температуре на выходе из УКПГ соответствует новым условиям сдачи. Кроме того, точка росы СОГ по углеводородам удовлетворяет требованиям СТО Газпром 089-2010, а благодаря дополнительному клапану, который служит для ступенчатого дросселирования потока конденсата, в этом варианте реконструкции отсутствуют участки трубопровода с температурой ниже минус 60 °С, следовательно, оборудованию и трубопроводам не требуется специальное исполнение. Таким образом, вариант №4 – с установкой трех теплообменников и дополнительного клапана – можно рекомендовать для реконструкции.

Оптимизация технологических параметров изомеризации пентан-гексановой фракции методом покоординатного спуска

Ш.А. Утепбаева

Научный руководитель – доцент Н.В. Чеканцев

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, shinar_kz@mail.ru

Высокие детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов пентана (C_5) и гексана (C_6) обуславливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автомобильных бензинов. Качество сырья зависит от состава сырья, она изменяется в широких пределах, поэтому невозможно подобрать универсальные технологические параметры.

В данной работе показана возможность применения метода оптимизации покоординатный спуск с использованием компьютерной моделирующей системы (КМС) «Isom», для оптимизации процесса изомеризации.

По методу оптимизации покоординатный спуск выбирается произвольная точка M_0 и определяются ее координаты. Поиск оптимума осуществляется поочередным варьированием каждого из факторов. При этом сначала изменяют один фактор (x_1) при фиксированных остальных

Таблица 1. Результаты расчета при минимизации расхода сырья и максимизации температуры

№ опыта	T	G	ОЧ
1	130	90	79,36
2	131	90	79,6
3	132	90	79,95
4	133	90	80,27
5	134	90	80,58
6	135	90	80,91
7	136	90	81,24
8	137	90	81,58
9	138	90	81,93
10	139	90	81,8
11	140	90	82,16
12	141	90	82,52
13	142	90	82,58
14	143	90	83,26
15	143	89	83,79
16	143	87	83,89
17	143	85	84

($x_2 = \text{const}$) до тех пор, пока не прекращается прирост функции отклика [2].

В таблице 1 приведен расчет эффективных параметров проведения процесса с условием максимальной загрузки установки и минимальной температуры в реакторном блоке, в таблице 2 наоборот.

Получили оптимальные условия 1 – Октановое число (ОЧ) – 82,16 при $T - 140^\circ\text{C}$, $G - 90 \text{ м}^3/\text{с}$; 2 – ОЧ – 82,04 при $T - 130^\circ\text{C}$, $G - 70 \text{ м}^3/\text{с}$;

Программная реализация оптимизационного алгоритма позволило проводить расчеты в режиме реального времени и выдавать рекомен-

Таблица 2. Результаты расчета при максимизации расхода сырья и минимизации температуры

№ опыта	T	G	ОЧ
1	140	45	73,38
2	140	46	76,12
3	140	47	49,94
4	138	47	93,09
5	136	47	91,79
6	134	47	90,51
7	132	47	89,36
8	130	47	88,27
9	130	48	88,15
10	130	49	87,68
11	130	50	86,96
12	130	51	86,85
13	130	52	86,75
14	130	53	86,3
15	130	54	85,93
16	130	56	85,39
17	130	58	84,86
18	130	60	84,07
19	130	62	83,92
20	130	64	83,42
21	130	66	82,65
22	130	68	82,52
23	130	70	82,04

дации оператору технологических установок. Однако, данный метод применим только в случае, когда результатом является одна величина (в данном случае октановое число), для оптимизации работы большинства нефтеперерабатывающих производств необходимо использовать другие методы.

Список литературы

1. Chekantsev N. V. , Gyngazova M. S. , Ivanchina E. D. Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process [Electronic resources] // Chemical Engineering Journal, 2014.– Vol.238.– P.120–128.– Mode of access: journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej.
2. Лавров В.В, Спиринов Н.А, Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента.– Екатеринбург, 2004.– 197 с.

Исследование влияния расхода деэмульгатора на разрушение водонефтяной эмульсии при промысловой подготовке нефти

Т.В. Филиппова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tvf1@tpu.ru

Одним из важнейших этапов при промысловой подготовке нефти является процесс обезвоживания и предотвращения образования стойких эмульсий. Дестабилизация водонефтяной эмульсии может быть осуществлена путем добавления химических веществ – деэмульгаторов, которые улучшают и ускоряют процесс разделения фаз [1].

Нефти различных месторождений отличаются по составу и физико-химическим свойствам, и поэтому важной задачей является как выбор подходящего деэмульгатора, так и подбор его оптимального количества, необходимого для более эффективного процесса массообмена и последующего процесса коалесценции капель воды.

Как известно, одним из основных параметров, характеризующих нефтяную эмульсию, является поверхностное натяжение. Для исследования влияния концентрации реагента на процесс каплеобразования нами были проанализированы опытные данные влияния расхода различных видов деэмульгаторов на поверхностное натяжение водонефтяных эмульсий [2–5]. На основе этих данных получены теоретические зависимости влияния концентрации химического реагента на поверхностное натяжение (табл. 1).

Таблица 1. Функциональные зависимости

Деэмульгаторы	Уравнения линий тренда	Величина достоверности
Дипрокса-мин-157	$y_1 = -0,0004x^3 + 0,032x^2 - 0,8706x + 20,472$	$R_1^2 = 0,9539$
Реапон-4В	$y_2 = -0,0003x^3 + 0,0262x^2 - 0,8267x + 20,303$	$R_2^2 = 0,9754$
Диссолван	$y_3 = 0,0058x^2 - 0,8632x + 76,046$	$R_3^2 = 0,9868$
Диссолван 4411	$y_4 = 0,0008x^2 - 0,2741x + 31,189$	$R_4^2 = 0,9938$
Нефтенол КС	$y_5 = -29637x^3 + 11961x^2 - 1275x + 63,691$ $y_6 = 20,3x^{-0,182}$	$R_5^2 = 0,8978$ $R_6^2 = 0,9554$

С учетом разработанных зависимостей выполнены исследования по влиянию технологических параметров на процесс каплеобразования с применением математической модели, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ [6].

Так, анализ результатов влияния концентрации деэмульгатора на длину трубопровода показал, что при увеличении концентрации от 0,0007 до 0,015 % масс. длина трубопровода уменьшается с 54,8 до 42,4 м. Расчет длины коалесцирующей и массообменной секции трубопровода позволит определить оптимальное место ввода деэмульгатора, обеспечивающее максимальную эффективность его воздействия на эмульсию при минимальном расходе.

Список литературы

1. Тронов В.П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов. – Казань: Фэн, 2002. – 512 с.
2. Шарифуллин А.В., Шарифуллин В.Н., Хуснуллин Р.Р., Байбекова Л.Р. Особенности турбулентных течений нефтяных эмульсий в присутствии полимеров и поверхностно-активных веществ // Технологии нефти и газа, 2011. – №5. – С.12–17.
3. Пат. 2359994 Российская Федерация МПК C10G33/04. Способ деэмульгирования нефти бинарным деэмульгатором / Рогалев М.С., Магарил Р.З.; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет». – №2008113685/04; Заявл. 07.04.2008; Опубл. 27.06.2009, Бюл. – №18. – 6 с.
4. Пат. 2294956 Российская Федерация, МПК C10G33/04. Способ подготовки нефти с повышенным содержанием механических примесей / Гумеров А.Г., Карамышев В.Г., Ходжаев В.В.; Патентообладатель: Государственное унитарное предприятие «Институт проблем транспорта энергоресурсов» ГУП «ИПТЭР». – №2005128013/04; заявл. 07.09.2005; опубл. 10.03.2007, Бюл. – №7. – 6 с.

5. Климова Л.З. Получение, исследование свойств и применение новых де-эмульгаторов водонефтяных эмульсий: Автореф. Дис. ... канд. тех. наук.– Москва, 2002.– 24 с.
6. S.F. Kim, N.V. Usheva, O.E. Moyzes, E.A. Kuzmenko, M.A. Samborskaya, E.A. Novoseltseva. Modelling of dewatering and desalting processes for large-capacity oil treatment technology // Procedia Chemistry, 2014.– №10.– С.448–453.

Разработка модели реактора цеоформинга

В.В. Машина, О.А. Чередниченко

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mashina_vv@mail.ru

Процесс цеоформинга – промышленно освоенная технология производства высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах [1]. Относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения, простота технологии процесса, низкая взрыво- и пожароопасность из-за отсутствия водорода, слабая чувствительность катализатора к составу и качеству сырья, делают процесс рентабельным и привлекательным для реализации.

Сокращение числа стадий масштабного перехода и времени разработки промышленных реакторов возможно за счет предпроектной оптимизации на математических моделях.

Цель работы – разработка математической модели реактора цеоформинга.

Для достижения поставленной цели авторами были решены задачи:

1. Предложена схема превращения модельной смеси углеводородов, пример которой приведен на рисунке 1;
2. Выполнен расчет термодинамических параметров реакций;
3. Разработана модель реактора с использованием программы HYSYS Aspen Tech™.

Большинство реакций являются обратимыми, поэтому в модели реактора принят тип реакций Simple Rate. Скорость реакции описывается



Рис. 1. Модельная схема превращения гексана на цеолитах

уравнением:

$$r = k \cdot \left(C_a - \frac{C_B}{K'} \right) \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции; C_a , C_B – концентрация исходного вещества и продукта реакции; K' – константа равновесия.

Температурная зависимость константы скорости описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot T^X \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль • К); T – температура, К; X – свободный множитель.

Температурная зависимость константы равновесия в рамках данной модели выражается как:

$$\ln(K') = A' + \frac{B'}{T} + C' \cdot \ln(T) + D' \cdot T \quad (3)$$

где A' , B' , C' , D' – свободные члены уравнения.

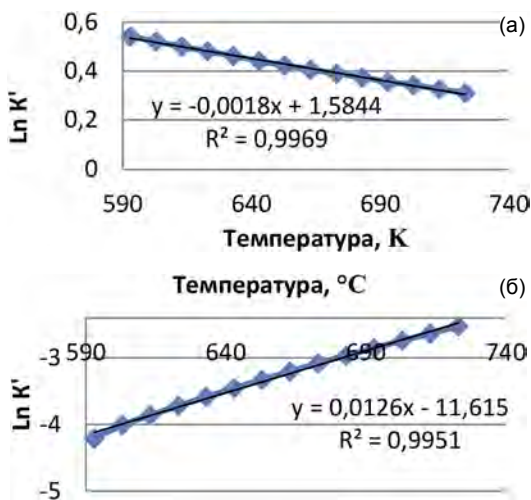


Рис. 2. Графическая зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакций: а) гексан $\rightarrow$ 2-метилпентан; б) гексан $\rightarrow$ циклогексан + H_2

На основе выполненных термодинамических расчетов получены зависимости логарифма константы равновесия от температуры в интервале 593–723 К, что соответствует температурам проведения процесса.

Установлено, что (3) можно упростить без потери точности модели до линейного уравнения. Примеры для реакций изомеризации и циклизации приведены на рисунке 2. Константы и энергии активации прямых реакций были приняты на основе литературных данных по кинетике превращения углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах.

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

- сформирована модельная схема превращения углеводородов при цеолитном катализе;
- решена обратная кинетическая задача;
- разработана модель реактора для процесса цеоформинга;
- выполнена проверка и установлена адекватность модели экспериментальным данным;
- использование разработанной модели позволяет выполнять анализ действующих и ускорять проектирование новых реакторов процесса.

Список литературы

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового каталитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности, 2003. – №2. – С.49–59.

Взаимосвязь содержания сернистых соединений с противоизносными свойствами дизельных топлив

Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, krivtcovani@mail.ru

Важной характеристикой, влияющей на срок службы дизельного двигателя, является смазывающая способность дизельного топлива – показатель, оценивающий изнашивание трущихся пар топливной системы, работающих в среде данного топлива. Интенсивность изнашивания зависит от наличия и свойств смазочной пленки на поверхности металла, образованной полярными гетероатомными соединениями топлива.

Недостаточно хорошо экспериментально изучена роль ароматических соединений серы в формировании противоизносных свойств

дизельных топлив. Ряд исследователей предполагает отсутствие какого-либо влияния этих соединений на смазывающую способность. Предыдущими исследованиями установлена положительная связь концентраций общей серы и ароматических углеводородов со смазывающей способностью дизельных топлив [1]. Учитывая отрицательное влияние меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов на противозносные свойства малосернистых дизельных топлив, для ароматических соединений серы следует ожидать положительное влияние на смазывающую способность дизельных топлив.

Для двух образцов товарных дизельных топлив (DT1 и DT2) и одного образца прямогонной дизельной фракции изучен состав соединений серы, смазывающая способность (табл. 1). Анализ соединений серы проводился методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с использованием пламенно-фотометрического детектора. Смазывающая способность определялась методом HFFR (ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006). Для определения массовой доли общей серы использовался энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор «Спектрскан S».

Обнаруженные соединения по доле приходящейся на них серы образуют следующий ряд (в порядке уменьшения): сумма тетра- и пентаметилдибензотиофенов, триметилбензотиофены, органические сульфиды, диметилбензотиофены, примерно одинаковая доля для метилдибензотиофенов и диметилдибензотиофенов, дибензотиофена и триметилдибензотиофенов. На сумму первых трех групп соединений приходится около 60 % содержания общей серы.

Для изученных образцов дизельных топлив их смазывающая способность согласуется с концентрацией дибензотиофена и его производ-

Таблица 1. Распределение серы (в % от общей серы) по соединениям

Образец	ДПИ*, мкм	S _{сульф}	C1БТ**	C2БТ	C3БТ	(C4 + C5) БТ
DT1	480	18,6	1,9	11,5	20,6	24,1
DT2	596	15,6	2,4	14,4	25,1	26,7
DT3	459	16,3	1,6	8,2	15,6	24,6
	ДБТ	C1ДБТ	C2ДБТ	C3ДБТ		S _{общ} , % мас.топл.
DT1	2,8	8,4	8,8	3,4		1,026
DT2	2,6	6,3	5,7	1,2		0,925
DT3	7,2	13,3	8,1	1,8		0,285

*ДПИ – диаметр пятна износа, ** – цифра после символа "С" показывает число метильных заместителей у бензотиофена (БТ) и дибензотиофена (ДБТ)

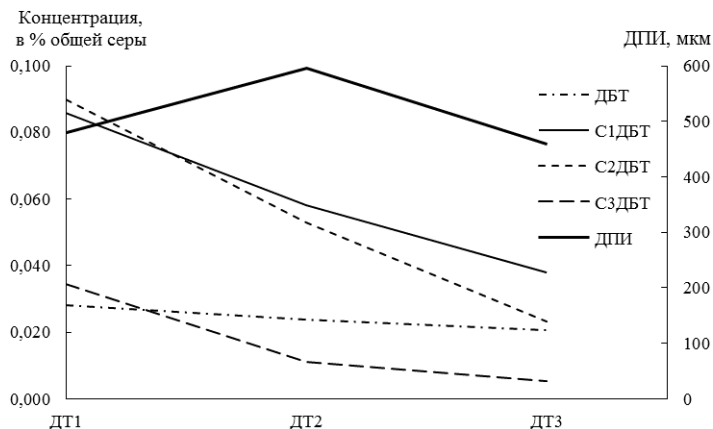


Рис. 1. Концентрация соединений серы и ДПИ

дными с одной, двумя и тремя метильными группами – при увеличении концентрации этих соединений ДПИ уменьшается (рис. 1). Несколько выбивается из общей картины образец топлива ДТ3, характеризующийся более низким содержанием общей серы.

Можно ожидать, что дибензотиофен, и его моно-, ди- и триметилпроизводные в большей степени оказывают положительное влияние на смазывающую способность малосернистых дизельных топлив, чем бензотиофен и его производные, что требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Список литературы

1. Серeda A.B., Наумкин A.B., Волков И.О., Азев В.С., Бакунин В.Н. // НЕФТЕХИМИЯ, 2007.– Т.47.– №6.– С.457–461.

Результаты комплексной физико-химической обработки высокопарафинистой нефти

Н.Н. Ядревская¹

Научные руководители – к.х.н., доцент Н.В. Ушева¹; к.х.н. Ю.В. Лоскутова²

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

²*Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, geoloil@ipc.tsc.ru*

Внедрение новых высокоэффективных энергосберегающих технологий, используемых при добыче и транспорте проблемных нефтей, тесно связано с изучением особенностей поведения таких нефтей при воздействии внешних факторов в условиях пониженных температур.

В работе исследовано влияние присадок комплексного действия и виброакустического воздействия на вязкостно-температурные и энергетические характеристики, свойства дисперсной фазы высокопарафинистой высокозастывающей нефти Ондатрового месторождения (Томская область). Нефть является легкой, имеет низкую температуру начала кипения (33 °С), в ней отсутствуют асфальтены и содержится порядка 1,5 % мас. смол. Однако за счет повышенного содержания парафиновых углеводородов (6 % мас.) она характеризуется высокими значениями вязкости в области отрицательных температур и повышенной температурой застывания.

В нефть добавляли 0,03 % мас. присадок Difron3004 (D04) и Flexoil 1470, обладающими как депрессорными, диспергирующими, так и ингибирующими парафинообразование свойствами. Виброакустическую обработку (ВО) проводили на лабораторном вибраторе в течение 1 мин после охлаждения до 0 °С и термостатирования при данной температуре в течение 1 ч.

Если обработка комплексной присадкой Flexoil 1470 приводит к увеличению как температуры помутнения T_p и кристаллизации T_k , то добавка присадки D04, напротив, снижает T_p и T_k на 2–3 °С.

Максимальный депрессорный эффект был получен при совместном использовании ВО и присадки D04: температуры фазовых состояний (T_p и T_k) и предел текучести обработанной нефти сдвигается в низкотемпературную область на 5–6 °С, а динамическая вязкость, например, при температуре 10 °С понижается более чем в 10 раз.

По вязкостно-температурным зависимостям была рассчитана энергия активации вязкого течения $E_{вт}^a$ обработанных в различных условиях образцов нефти (табл.). После ВО или ввода присадок происходит

Таблица 1. Физико-химические и энергетические параметры нефти

нефть	T_n , °C	$T_{сп}$, °C	T_z , °C	$E_{вт}^a$, кДж/моль	W , кДж
исходный	18,5	16,9	-5,8	91,4	0,79
ВО	16,1	14,3	-0,2	32,8	0,30
D04	16,2	14,5	-11,2	47,3	0,22
ВО + D04	12,8	11,0	-24,6	38,5	0,04
Flexoil1470	19,7	19,2	-6,0	37,8	1,0
ВО + Flexoil1470	14,2	15,6	-2,3	29,8	1,94

понижение $E_{вт}^a$. Максимальное же снижение энергии активационных процессов наблюдается также после комплексной обработки с добавкой присадки Flexoil 1470.

По площадям петель гистерезиса прямого и обратного хода кривых зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига рассчитаны величины внутренней энергии разрушения дисперсной системы W . После ВО или обработки нефти присадкой D04 скорости разрушения и восстановления тиксотропной структуры выравниваются, а значения энергии W при этом снижаются. Комплексная физико-химическая обработка охлажденной нефти с последующим вводом в присадки D04 приводит к резкому уменьшению размеров петли гистерезиса и сопровождается 20-ти кратным снижением внутренней энергии системы.

Добавка в нефть присадки D04 на 6 °C снижает температуру застывания T_z , а акустическое воздействие приводит к ее увеличению. Введение в охлажденную и обработанную полем нефть присадки D04, напротив, существенно улучшает депрессорный эффект, понижая температуру застывания на 20 °C.

Таким образом, обработка только виброакустическим полем высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения при температуре, близкой к температуре застывания, приводит к увеличению температур, характеризующих фазовое состояние (T_n , T_k и T_z). Комплексная физико-химическая обработка охлажденной нефти приводит к практически полному разрушению тиксотропной структуры, что сопровождается резким снижением вязкостно-температурных характеристик, а также уменьшением энергетических параметров.

Секция 5

Химическая технология редких элементов

Сравнительная оценка технологических приемов извлечения платиноидов при освещении продукта кислотного вскрытия ОЯТ

А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, Г.А. Апальков, Е.В. Апалькова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.Н. Жерин

ФГУП ФЯО «Горно-химический комбинат»

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

Извлечение платиноидов из продукта кислотного вскрытия ОЯТ является задачей, сопутствующей осветлению растворов перед экстракционным переделом и позволяющей исключить либо значительно сократить количество вторичных осадков, образующих межфазные взвеси при проведении экстракции, и тем самым устранить ограничения использования центробежных экстракторов при извлечении актиноидов в органическую фазу. В зависимости от предшествующих растворению операций (или их отсутствия), таких как волокисадия и перколяция, суммарное количество родия, рутения и палладия, выведенных в осадок, может составлять 7–21 % (от их исходного количества в ОЯТ). Количество и природа первичных осадков зависит от глубины выгорания ОЯТ, операций, предшествующих его растворению, способа растворения. Процесс формирования вторичных осадков является дополнительным способом очистки и зависит от температуры, изменения кислотности уже полученных растворов, продолжительности их хранения, вероятности внесения с рециркулирующими растворами следовых количеств фосфатов и продуктов коррозии материалов оборудования и может быть обеспечено специальными приемами. Дополнительное проведение операций по формированию вторичных осадков и их коагуляции способствует укрупнению частиц суспензии и позволяет перевести из раствора вскрытия ОЯТ в осадок до 89 % платиноидов. Проведение операции ос-

ветления при этом должно обеспечивать не только получение раствора с концентрацией твердой фазы менее 100 мг/л, но и получение компактной формы осадка, пригодной для хранения, последующего выделения, аффинажа ценных компонентов.

Полноту отделения платиноидов при осветлении продуктов кислотного вскрытия ОЯТ оценивали по количеству отделенной твердой фазы и по содержанию в ней палладия, родия и рутения. Применялись операции центрифугирования (на центрифугах типа MICRO 220R, ОБГ), отделения на микрофльтрационной перегородке (МФФК-1Г, Trumem) с размером пор 150 нм, сепарационного отделения на зернистом слое (сепаратор оригинальной конструкции), как последовательно, так и по отдельности. Использовались растворы продуктов кислотного вскрытия волокислированного и неволокислированного ОЯТ (выгорание 51,86 МВт·сут/кг U, 10 лет выдержки) с концентрацией урана 550–600 г/л, азотной кислоты 90–150 г/л.

Образующиеся при растворении неволокислированного ОЯТ взвеси имели плотность 8,3–9,4 г/см³ и были эффективно отделены центрифугированием при факторе разделения более 3500. Проведение операций волокислиции и перколяции существенным образом изменяло природу и количество образующихся тонкодисперсных взвесей с увеличением доли мелкой фракции менее 150 нм до 24 % (от общей массы твердой фазы), имеющей рыхлую структуру и плотность 2,3–3,4 г/см³. Это снижало эффективность отделения на микрофльтрационной перегородке и не позволяло снизить содержание твердой фазы в растворе менее 500 мг/л при центрифугировании с фактором разделения 4500–8000. Использование операций формирования и коагуляции осадка, приводящих к увеличению количества взвесей до 3,5 % (от исходного количества ОЯТ), позволяло сформировать легко седиментируемый осадок с плотностью 5,2–8,0 г/см³ и добиться максимально возможного отделения взвесей на микрофльтрационной перегородке. Концентрация твердой фазы в фильтрате при этом составляла не более 150 мг/л. Процессы агрегирования, происходящие в суспензии, способствовали образованию аквакомплексов и являлись причиной увеличения гидратированности твердой фазы, что приводило к увеличению адгезионной способности отделяемого осадка. Изменение реологических характеристик осадка приводило к затруднению полного удаления отделенной твердой фазы с внутренней поверхности ротора центрифуги (ОБГ), что увеличивало вероятность его накопления в роторе и приводило к отказу устройства осветления в результате возникающего дисбаланса. Отделение осадка с такими свойствами во вспомогательный поток органиче-

ской фазы при сепарационной очистке на зернистом слое также оказалось не эффективным по причине осаждения твердой фазы в поровом пространстве с риском полного запыления колонны (при этом промывка оказывается неэффективной).

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что количественное выделение платиноидов из продуктов при растворении волокнированного ОЯТ может быть обеспечено при использовании операций формирования и коагуляции осадка, а технологически пригодным способом его отделения (с получением компактных форм) является фильтрация на микрофильтрационной перегородке.

Список литературы

1. Радиохимия, 2010.— Т.52.— №5.— С.425–427.

Селективность извлечения цезия сорбентом на основе дибензо-24-краун-8

И.И. Довгий¹, Л.В. Губа¹, А.Ю. Ляпунов²

¹Севастопольский государственный университет
299015, Россия, г. Севастополь, ул. Курчатова, 7, dovgy@ukr.net

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
65080, Украина, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86

Селективное извлечение радионуклидов из растворов сложного состава является важной технологической задачей. Получению сорбентов на основе краун-эфиров для селективного извлечения цезия посвящены многочисленные исследования, например [1, 2].

В данной работе представлены результаты экспериментов по изучению селективности извлечения цезия по отношению к щелочным, щелочноземельным металлам (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr), а также кобальту, сорбентом на основе дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8). Определены коэффициенты распределения и разделения металлов. Также изучена возможность проведения процесса десорбции. Получение сорбента описано нами ранее [3], изучено влияние компонентов раствора [4] и физико-химические особенности извлечения.

Для изучения селективности сорбции использовали растворы металлов с концентрацией 0,15 мМ, концентрацией пикриновой кислоты 0,01 моль/л, объемной долей этилового спирта 20% об., сорбент с концентрацией ДБ24К8 4,24%. Процесс извлечения проводили до достижения равновесия (48 часов). Формулы для расчета параметров сорб-

ции приведены в [3, 4]. Коэффициент разделения $\beta_{Cs/Me}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\beta_{Cs/Me} = \frac{K_p(Cs)}{K_p(Me)} \quad (1)$$

Были получены высокие коэффициенты разделения цезия с большинством щелочных и щелочноземельных металлов, а также кобальтом. Показано, что данный сорбент проявляет селективность по отношению к цезию. Самый низкий коэффициент распределения получен для стронция (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения и разделения металлов

Параметры извлечения	Металл						
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺
K_p , мл/г	4,11	3,66	15,01	129,29	3,23	33,93	6,54
R , %	3,95	3,53	13,05	56,39	3,13	25,34	6,14
G , ммоль/г	0,00083	0,00059	0,00240	0,01037	0,00043	0,00340	0,00127
$\beta_{Cs/Me}$	31,45	35,30	8,61	–	39,99	3,81	19,75

Для определения коэффициентов распределения цезия при десорбции использовали сорбент с массовой долей ДБ24К8 4,24%, содержание пикриновой кислоты в исходном растворе 0,01 моль/л, этанола 20% об. Десорбцию проводили азотной кислотой с концентрацией 5, 7 и 12 моль/л в течение 48 часов.

Полученные результаты показали, что в отличие от стронция, который десорбируется из сорбентов данного типа дистиллированной водой [5], десорбция цезия протекает в намного более жестких условиях. Количественный обратный перевод цезия в водную фазу в изученных условиях не достигается. Комплексы цезия с краун-эфиром прочно удерживаются сорбентом. За 2 суток концентрированной азотной кислотой десорбируется около 50% цезия.

Список литературы

1. Shamsipur M., Rajabi H.R. // *Microchimica Acta*, 2013.– Vol.180.– P.243–252.
2. Attallah M.F., Borai E.H., Allan K.F. // *Radiochemistry*, 2009.– Vol.51.– №6.– P.622–627.
3. Губа Л.В., Довгий И.И., Ляпунов А.Ю. // Ученые записки Таврического на-

ционального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия, 2013.– Т.26(65).– №1.– С.306–311.

4. Губа Л.В., Довгий И.И., Ляпунов А.Ю. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2015.– Т.58.– №2/2.– С.58–63.
5. Bezgin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015.– Vol.303.– №3.– P.1927–1931.

Получение диоксида тория ядерной чистоты

Н.А. Журавлев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Nikolay_shuravlev@mail.ru

В настоящее время торий имеет широкое применение в различных областях промышленности. Его применяют в электровакуумной, электроосветительной, химической промышленности, а также в производстве огнеупоров, различных сплавов и других отраслях [1]. Целью нашей работы является разработка технологии получения ThO_2 ядерной чистоты, необходимого в различных сферах промышленности, а в главную очередь энергетической.

На данном этапе развития человека и технологий на Земле затраты электроэнергии, примерно 78%, вырабатывают атомные электростанции различных конфигураций. Все АЭС используют топливо на основе урана, но, к сожалению, это топливо не может обеспечить возрастающее количество ядерных установок. Чтобы выйти из этой ситуации, ученые разработали ториевый топливный цикл. В отличие от уранового и уран-плутониевого топлива, уран-ториевое топливо ($\text{U}^{235}\text{--Th}^{232}$) является воспроизводящим материалом с коэффициентом воспроизведения более 1 [2].

Торий является материалом, встречающимся в природе. Запасы тория в земной коре составляют около 20% всех энергоресурсов ядерной энергетики. Существует несколько минералов тория, самые значимые минералы: торит (содержание ThO_2 до 50%), торианит (90% ThO_2), монацит (от 5 до 10%, иногда 30%). Основным минерал, из которого выделяют торий – монацит. Монацитовый песок состоит из множества сопутствующих элементов, таких как ильменит, циркон, рутил, РЗЭ и др. Поэтому выделение чистого тория из руды крайне затруднительно из-за близости по свойствам с ураном и РЗЭ и др. [3].

Существует несколько способов выделения тория из монацитового песка. Выделение тория в виде сульфатов, совместное осаждение окса-

латов тория и РЗЭ, экстракционные методы и др.

В нашей работе мы остановились на экстракционном методе отчистки тория. Экстракция имеет ряд преимуществ перед другими методами, одним из которых является быстрая и глубокая отчистка от большинства примесей. Основным экстрагентом экстракционного выделения тория из азотнокислых растворов является трибутилфосфат (ТБФ).

Для количественного определения тория в растворе использовали титрование его нитрата 0,025 М раствором трилона Б в присутствии индикатора ализаринового красного S. Построены кинетические кривые экстракции, определены коэффициенты распределения и разделения.

Для выделения тория из растворов, содержащих уран и РЗЭ мы проводили экстракцию в несколько этапов. Коэффициент разделения увеличивается с 40 до 150 при уменьшении концентрации ТБФ в керосине с 40 до 5 %. Поэтому сначала раствор, содержащий торий, экстрагировали 5 % раствором ТБФ для удаления урана из раствора, а затем экстрагировали 40 % раствором ТБФ для выделения чистого тория. Ториевый экстракт реэкстрагировали 0,02 М раствором азотной кислоты. Общее извлечение тория данным способом позволило выделить его с чистотой более 99,7 %. Из полученного раствора торий осаждали в виде оксалата и после прокаливании получали белый порошок ThO_2 .

Список литературы

1. Шаманин И.В., Кошелев Ф.П., Ухов А.А., «Торий в ядерных реакторах: Физика технология, безопасность». – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 128 с.
2. Алексеев С.В., Зайцев В.А.. «Торий в ядерной энергетике». – М.: ТЕХНОС-ФЕРА, 2014. – 288 с.
3. Бойко В.И. «Топливные материалы в ядерной энергетике». – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 186 с.

Экологически чистый и безопасный способ нанесения металлических покрытий на диэлектрики

Е.К. Кабдылманатов, Е.В. Кинякин

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kinyakine@bk.ru

Способ получения металлических покрытий путем химического восстановления металла из солей или комплексных соединений открыт еще во второй половине XIX века в производстве металлизации (сере-

брении) стекла [1]. Химический метод технологичен, высокопроизводителен и не требует сложного оборудования, благодаря чему широко внедрен в промышленность, однако имеет ряд недостатков. Данный метод особенно целесообразен для образования на диэлектриках проводящего слоя с целью дальнейшего нанесения гальванического покрытия.

Растворам для химической металлизации и их модификации посвящено большое число научных исследований и патентов [2–3]. Нами был разработан новый химический способ металлизации пластических масс, который по ряду показателей выгодно отличается от классического, и открывает новые возможности по применению. Классический метод химической металлизации ограничивает себя размерами покрываемого изделия, быстрой порче используемых растворов, громоздким оборудованием, тщательному подходу к корректировке состава растворов и дальнейшей утилизации отходов.

Классическим методом можно наносить такие металлы как Ni, Cr, Co, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. Перед процессом металлизации выполняют предварительные работы [1]:

- 1) придание поверхности шероховатости: подготовка поверхности диэлектрика, механическая обработка; обезжиривание в органических растворителях: ацетон, метанол, трихлорэтилен, бензин и т.д., травление в кислых или щелочных растворах;
- 2) улучшение качества покрытия и его сцепление с основой: погружение в ванну или вращающийся барабан, с сенсибилизирующим раствором, содержащем SnCl_2 , и последующая промывка в проточной дистиллированной воде, а так же обработка раствором PdCl_2 ;
- 3) увеличение скорости осаждения восстанавливаемого металла на поверхности диэлектрика: погружение в ванну с раствором комплексной соли металла и восстановителя (Ni, Cr, Co, Cu, Ag, Au, Pt, Pd). Обычно в качестве восстановителя используется инвертированный сахар с добавлением формальдегида и нескольких миллиграмм CuSO_4 .

Разрабатываемый метод экономически выгоден. При использовании данной технологии исключается использование громоздких ванн, формальдегида и PdCl_2 которые относятся ко II и I классу химически опасных веществ, соответственно, к тому же PdCl_2 – дорогостоящий реагент. В современной технологии не используются горючие вещества – обезжириватели. Применяя данный метод, исключается потребность в больших производственных площадях, так как линия технологического оборудования мобильна. Для сборки оборудования не требуется боль-

ших трудовых и экономических затрат. Данная технология предполагает использование специально оптимизированных распылителей. Такая методика позволяет увеличить коэффициент использования применяемого раствора металла. В случае классической металлизации в ваннах образуется шлам, что плохо сказывается на свойствах покрытия, в данной методике эта проблема решена. По сравнению с классической металлизацией данный метод является более экологически чистым и безопасным для организма и окружающей среды. К тому же при такой методике нанесения увеличивается адгезия металла к основе, что позволяет наносить в дальнейшем многослойные гальванические покрытия.

Список литературы

1. Ротрел Б., Дитрих З., Тамхина И.// Нанесение металлических покрытий на пластмассы. Пер. с чеш., 1968.—168 с.
2. Способ химической металлизации поверхности деталей: пат. 2350687 Рос. Федерация: МПК51 А 61 В 17/00 / Пятачкова Т.В., Пятачков А.А., Юдина Т.Ф., Пятачков А.А., Бедердинов Р.А.; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ивановский государственный химико-технологический университет.— №2350687; заявл. 22.05.2007; опубл. 27.03.2009.
3. Устройство для химической металлизации отверстий печатных плат: пат. 1678543 Союз Советских Социалистических Республик: МПК51 С23С3/00 / А.А. Федулова, Г.В. Лагуткин и К.П. Прокопенко; — № 2004121631/14; заявл. 07.07.71; опубл. 15.02.74, Бюл. Г.

Исследование осаждения урана из сульфатных растворов

К.О. Ковзель

Научный руководитель — к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Kovzel_Ksenia_@sibmail.com

На протяжении нескольких десятков лет уран широко изучается преимущественно из-за его роли в качестве ядерного топлива. Главные преимущества атомной энергетики по сравнению с другими способами выработки электроэнергии: низкие и устойчивые (по отношению к стоимости топлива) цены на электроэнергию; минимальное воздействие на экологию. Сжигая огромное количество органического топлива, человечество тем самым уменьшает запасы ценного сырья, необходимого для органического синтеза. Очевидно, что значение атомной энергетики,

следовательно, и урана в будущем должно возрастать. Значит, масштабы исследования гидрометаллургических процессов будут увеличиваться.

Методы химического осаждения в основном применяются для получения труднорастворимых соединений урана из очищенных растворов на последних стадиях технологического процесса, при получении концентратов природного урана. Существует множество методов осаждения урана из кислых растворов, среди которых наиболее известными являются осаждение перекисью водорода, щавелевой кислотой, гидроксидом аммония, гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является исследование осаждения урана из кислых насыщенных сульфатом аммония растворов, получаемых при вскрытии монацита.

Для осаждения урана в данной работе мы использовали гидроксид аммония. Осаждение урана проводили из модельных растворов и из растворов, получаемых после сернокислотного вскрытия монацита. Для приготовления модельного раствора, насыщенного сульфатом аммония готовили водный раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 40 г/100 г воды, добавляли 10 мл концентрированной серной кислоты и сульфат аммония с концентрацией 70 г/100 г воды. В результате был получен сернокислотный раствор комплексного соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ с pH равным 0,376.

Определение значений pH проводился на pH-метре WTW inoLab 740. В качестве электрода использовался универсальный комбинированный pH-электрод Sentix 81 с жидким электролитом KCl 3М.

Для определения количества NH_4OH необходимого для осаждения урана из раствора добавляли 1 мл его концентрированного раствора и измеряли pH. На рис. 1 представлена зависимость величины pH полученного раствора $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ от объема добавляемого NH_4OH . При pH раствора ~ 2 в растворе наблюдали появление желтого осадка, количество которого по мере добавления NH_4OH увеличивалось, а сам осадок укрупнялся. Количественное осаждение урана наблюдается после pH раствора ~ 8 , степень осаждения урана из раствора составила 98,5%. Количественный анализ урана до

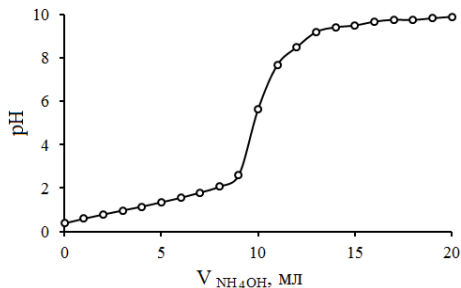


Рис. 1. Зависимость величины pH от объема добавляемого NH_4OH

и после осаждения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Состав осадка, полученный при добавлении 20 мл NH_4OH к 25 мл модельного раствора $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ исследовали с помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Элементный анализ осадка на O, S и N проводили на элементном анализаторе CHNS/O Thermo Flash 2000. Содержание воды определяли на ТГ/ДСК/ДТА термоанализаторе SDT Q600. Количество урана в осадке определяли весовым методом в виде U_3O_8 .

В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощений, отнесенных к валентным и деформационным колебаниям групп – OH, NH_4 , SO_4 и UO_2 . Совокупность всех проведенных исследований позволила предположить химическую формулу осаждающегося вещества. Предполагаемая формула соединения, осаждающегося из насыщенного сернокислотного раствора $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ при добавлении NH_4OH имеет сложный состав и близка к $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Получение диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки из растворов содержащих фтораммонийные комплексные соли титана

А.Л. Лаштур

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, all1@tpu.ru

Диоксид титана встречается в природе в виде трех основных кристаллических модификаций. Наибольший коммерческий интерес представляет рутил. Рутильная форма диоксида титана атмосферостойкая и хорошо защищает полимеры от УФ лучей, что предотвращает фотокатализ и потерю свойств материала (например: деструкция, выцветание), а так же обладает лучшей укрывностью. Именно TiO_2 рутильной формы кристаллической решетки является единственным и безальтернативным белым пигментом в стандартных областях промышленности для придания белизны и укрывистости.

Известно, что диоксид титана рутильной формы получить достаточно просто, нужно лишь подобрать рутилизирующую добавку, которая обеспечит более легкую перекристаллизацию анатаза в рутил при более низкой температуре, однако имеется недостаточно данных о применении рутилизирующих добавок для фторсодержащих растворов.

Получение [1] рутила из раствора фтораммонийных комплексных солей титана (ФКСТ) по реакции аммиачного гидролиза требует прокалики гидратированного диоксида титана ГДТ при температуре более 1000°C . По фтораммонийной технологии трудно получить чистый гексафторотитанат аммония (ГФТА), т.к. образуется смесь ФКСТ. При проведении сублимационного разделения железистой и титановой составляющих при высокой температуре $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ происходит пылеунос железистой составляющей ильменита. Содержание Fe_2O_3 в количестве $0,003\%$ мас. придает пигменту желтоватый цвет. Поэтому при осаждении ГДТ следует обратить внимание на образование рутильной формы и уменьшить осаждение железистой составляющей. Известно, что свежесоздажденные гидроокиси – это сорбенты [2]. Сорбцию трехвалентного железа на поверхности ГДТ можно снизить его восстановлением до Fe^{2+} . Также известно, что присутствие иона F^- снижает рутилизацию, но стабилизирует анатазную форму и повышает температуру прокаливания ГДТ.

Для изучения процесса получения диоксида титана рутильной формы кристаллической модификации необходимо было исследовать влияние следующих рутилизирующих добавок:

1. Рутилизация AlCl_3 (2-% раствор);
2. Рутилизация $\text{Al} + \text{HCl}$;
3. Рутилизация $\text{Zn} + \text{HCl}$;
4. Рутилизация $\text{Zn} + \text{HCl}$ с добавлением гидроокиси титана ($\text{Ti}(\text{OH})_2$);
5. Добавление окислов ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и др. для связывания F^- иона.

В результате, полученные образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-

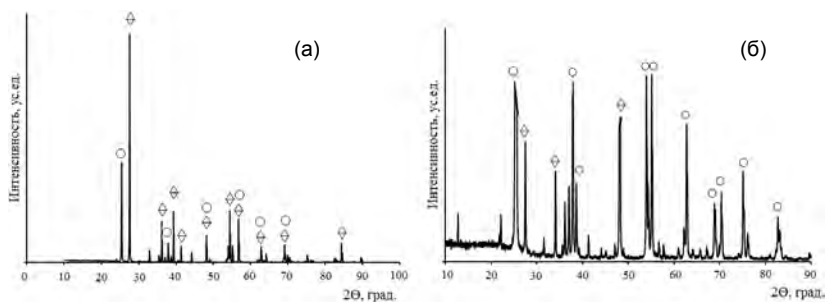


Рис. 1. Рентгеннограммы образцов №4 – а) и №5 – б): $\diamond$ – TiO_2 (рутил), $\circ$ – TiO_2 (анатаз)

7000S и атомно-эмиссионного анализа (АЭА) на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo.

Результаты исследований образцов с помощью АЭА показали, что в навеске №1 содержание Fe и Al составило 0,24% и 0,64% соответственно, а содержание Ti составило 59,90%; в навеске №2 содержание Fe=0,09% , Al=1,95% и Ti=59,98%. По результатам проведения РФА выявлено, что рутилизирующие добавки №3 и №4 в наибольшей степени способствуют получению диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки. В опыте №5 добавление Cr_2O_3 и SiO_2 не способствует получению рутильной формы TiO_2 .

Список литературы

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н, Крайденко Р.И. Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня, 2007.– №9.– С.13–17.
2. Смирнова В.В. // Современные проблемы науки и образования, 2012.– №5.– URL: www.science-education.ru/105-6958.

Разработка способов дезактивации поверхности ТВС и методики контроля альфа-загрязненности поверхности ТВС с МОКС-топливом для РУ БН-800

И.И. Литвинов, С.И. Бычков

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, iltvnnv@gmail.com

В конце 2014 года на площадке ФГУП ФЯО «ГХК» (г. Железногорск Красноярского края) создан единственный в России и в своем роде уникальный комплекс по производству тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) и тепловыделяющих сборок (ТВС) с МОКС-топливом (таблетированным UO_2 - PuO_2 -топливом) для реакторов БН-800.

Тепловыделяющая сборка реакторной установки (РУ) БН-800 представляет собой чехловую шестигранную трубу, к торцам которой приварены концевые детали, необходимые для транспортирования сборки и ее установки к реактор. Внутри шестигранной трубы размещен пучок ТВЭлов. ТВЭлы в ТВС герметичны.

Главный конструктор активной зоны задал жесткие требования загрязненности поверхности ТВС альфа-нуклидами – не более 5 альфа-частиц $\text{см}^{-2} \times \text{мин}^{-1}$.

Технология сборки ТВС с МОКС-топливом представляет собой последовательность следующих операций:

- входной контроль комплектующих деталей твэлов и ТВС;
- сборка ТВС из комплектующих деталей и твэлов;
- выходной контроль готовой продукции;
- упаковка готовой продукции.

Все операции выполняются с помощью дистанционно-управляемого оборудования, размещенного в защитных камерах.

Одной из технологических операций выходного контроля собранных ТВС является контроль альфа-загрязненности поверхности тепловыделяющей сборки и ее дезактивация. Несмотря на то, что каждая сборка проходит обязательный контроль герметичности твэлов, имеется теоретическая возможность попадания микроколичеств ядерного топлива на поверхность ТВС.

Возможными причинами и источниками поступления альфа-активных нуклидов на поверхности ТВС являются:

- ошибка персонала;
- разрушение твэла в ТВС при выполнении технологических операций;
- загрязнение транспортно-технологического оборудования при транспортировании ТВС с разрушившимся твэлом.

При этом к процессу дезактивации предъявляются противоречивые требования:

- высокая эффективность;
- минимизация количества легких атомов, замедляющих нейтроны (требование, обеспечивающее ядерную безопасность процесса), т.е. отсутствие значительных количеств водных растворов;
- селективность дезактивирующих реагентов к компонентам ядерного топлива (UO_2 , PuO_2);
- инертность дезактивирующих реагентов по отношению к конструкционным материалам для исключения их повреждения при дезактивации.

Таким образом, исследование процесса дезактивации поверхности тепловыделяющих сборок с МОКС-топливом от ядерного топлива, содержащего плутоний различного изотопного состава, является важной задачей, позволяющей обеспечить безопасность персонала и высокое качество готовой продукции.

Для решения этой задачи необходимо провести исследования по выбору дезактивирующих композиций на основе нейтральных фосфо-

органических экстрагентов, кетонов и других высокоселективных к трансурановым элементам реагентов в легко испаряющихся разбавителях.

Синтез фосфатов РЗЭ и исследование их взаимодействия с бифторидом аммония

С.В. Литовкин, К.В. Обмуч

Научный руководитель – к.х.н., доцент, с.н.с. Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kvo@tpu.ru

Существует две основные технологии вскрытия монацитового концентрата – кислотный и щелочной. Кислотный способ заключается в разложении монацита серной кислотой с последующим выщелачиванием сульфатов РЗЭ, а щелочной способ заключается в реакции монацитового концентрата с раствором гидроксида натрия с получением гидроксидов РЗЭ. Оба способа применяются в промышленности и обладают достоинствами и недостатками [1]. Усовершенствование существующих и разработка новых технологий вскрытия монацитового концентрата является актуальной задачей.

Редкоземельные элементы в монаците, находятся в виде фосфатов. Состав монацита значительно различается в зависимости от месторождения. В среднем монацит содержит (в пересчете на оксиды): РЗЭ – 50–70%; уран – 0,1–0,4%; торий – 1–10% и др.

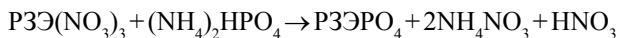
Фторид аммония взаимодействует со многими веществами и используется в промышленности, в том числе и для фторирования фосфатов [2]. В работе [3] используют фторида аммония для вскрытия монацита, показана эффективность данного способа.

Целью данной работы является исследование взаимодействия фосфатов РЗЭ с бифторидом аммония. Для выполнения поставленной цели были синтезированы фосфаты редкоземельных элементов, определен химический состав синтезированных веществ и проведены термические исследования по взаимодействию фосфатов РЗЭ с бифторидом аммония.

Фосфаты РЗЭ синтезировали согласно способу, описанному в работе [4]. Для синтеза фосфатов РЗЭ использовали азотнокислые соединения РЗЭ (х.ч.) и двузамещенный фосфат аммония (ч.д.а.). Исходные вещества взвешивали согласно стехиометрическим расчетам и помещали в выпарительную фарфоровую чашку объемом 100 мл. Для удале-

ния кристаллизационной воды, выпарительную чашку помещали в сушильный шкаф и в течение двух часов выдерживали температуру при 300–400 °С. Высушенный порошок тщательно измельчали в яшмовой ступке и помещали в муфельную печь SNOL 7,2/1300, где спекали при температуре 950 °С в течение трех часов. После остывания, порошки снова измельчали в ступке и прокаливают в муфельной печи при температуре 1200 °С в течении 6 часов. После остывания снова измельчали и еще раз прокаливали при 1200 °С в течение 6 часов.

При нагревании протекала следующая химическая реакция:



Для фазового определения синтезированных веществ использовались методы рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре D8 DISCOVER CuK α -излучении ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 10\text{--}100^\circ$. Идентификацию проводили с использованием картотеки PDF-2. РФА анализ показал присутствие фазы PЗЭPO₄ во всех образцах. Анализируемые образцы прессовали в таблетку KBr и получали спектры при помощи ИК спектрометра Nicolet 6700 в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. В полученных спектрах присутствуют полосы поглощений характерные для фосфатов PЗЭ. В ИК-спектрах максимумы поглощений в области 1100–950 см⁻¹ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 , а в области 990–950 см⁻¹ – к валентным симметричным колебаниям ν_1 иона.

Максимумы в области ИК-спектров 620–418 см⁻¹ отвечает деформационным колебаниям иона PO₄³⁻, максимумы в области 620–530 см⁻¹ соответствуют асимметричным ν_4 , а полосы 430–418 см⁻¹ – симметричным ν_2 колебаниям.

Термогравиметрический анализ выполняли при помощи анализатора STD Q600 в диапазоне температур от 20 до 600 °С в азоте при атмосферном давлении. Скорость нагрева устанавливалась в 10 град/мин.

Термический анализ показал, что взаимодействие с бифторидом аммония начинается при 160 °С и протекает с образование комплексных фторидов и фосфата аммония, которые при $t > 400^\circ\text{C}$ разлагаются с образование простых фторидов и пентафторида фосфора (PF₅), аммиака и воды.

Список литературы

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1967. – 232 с.
2. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. // Успехи химии, 1984. – Т.53. – С.1463–1492.

3. Joseph P.T., Mony C.N. // Chemistry and Industry, 1968.– №41.– P.1400.
4. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу.– М.: Мир, 1985.– Т.4.– 447 с.

Использование гидрофторида аммония для переработки флюорит-фенакит- берtrandитового концентрата

Л.Н. Малютин

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Н. Дьяченко

Томский политехнический университет

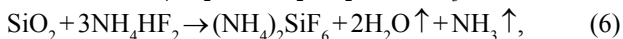
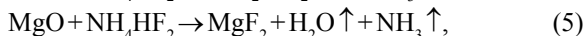
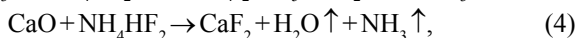
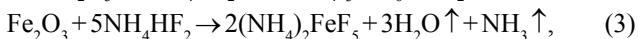
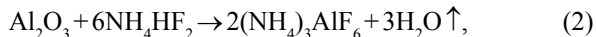
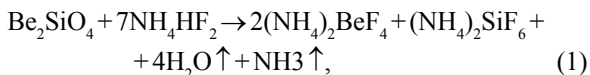
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, prof_1990@mail.ru

Исследования проводились в рамках разработки фтороаммонийной технологии переработки бериллийсодержащего сырья по программе БЕРЛИТ для получения металлов высокой чистоты.

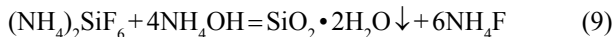
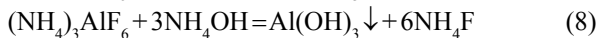
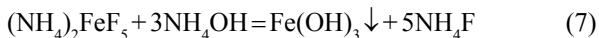
Переработку бериллийсодержащего сырья (берилловых концентратов и берtrandитовой руды) с целью получения оксида бериллия и металлического бериллия осуществляют только в трех государствах: в США, Казахстане и Китае [1]. В то же время на территории Российской Федерации в Байкальском крае расположено крупное Ермаковское месторождение, мощность которого по балансовой фтор-бериллиевой руде составляет около 1400 тыс. тонн [2]. Единственным используемым в промышленности способом переработки бериллиевого сырья – сернокислотным методом, эффективно и рентабельно выделить бериллий из руд Ермаковского месторождения не представляется возможным. Данный факт обусловлен тем, что флотационно обогащаемый бериллиевый концентрат, получаемый из указанных руд, представляет собой флюорит-фенакит-берtrandитовый концентрат (ФФБК), вскрытие которого по сернокислотной схеме трудноосуществимо, ввиду большой кислотоупорности минералов – флюорита и фенакита. Кроме того, фторид-ион, высвобождаемый при термической подготовке концентрата к выщелачиванию серной кислотой, попадая в производственный раствор, связывает бериллий, что приводит к потере целевого компонента в ходе дальнейшей переработки.

Для осуществления переработки ФФБК и возможности организации на территории России собственного производства металлического бериллия на базе кафедры ХТРЭ ФТИ НИ ТПУ была разработана фтороаммонийная технология. Фтороаммонийная переработка осуществляется путем спекания ФФБК с гидфторидом аммония (NH_4HF_2) при

200–220 °С, при этом процесс фторирования концентрата можно описать следующими реакциями:

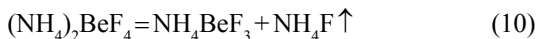


Фторированный продукт далее растворяют в воде, при этом в жидкую фазу переходят полностью только бериллий и кремний в виде комплексных фторсодержащих солей, частично переходят железо и алюминий. Образовавшийся бериллийсодержащий раствор затем при помощи аммиачного осаждения (рН=8) очищают от примесей; протекают следующие химические превращения:

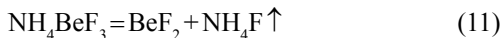


Высокий уровень рН осаждения примесей обуславливается наличием избыточного количества фторида аммония в производственном растворе. В свою очередь, благодаря избыточному количеству NH_4F в растворе не происходит значительного осаждения бериллия даже при уровне рН=10.

Далее очищенный раствор упаривается до получения кристаллического тетрафторобериллата аммония (ТФБА). ТФБА в технологии бериллия необходим для получения фторида бериллия (ФБ), исходного соединения для генерации металлического бериллия. При помощи термогравиметрического (ТГА) и дифференциальнотермического (ДТА) анализов был установлен механизм термической диссоциации ТФБА. При 160–255 °С протекает процесс разложение ТФБА до трифторобериллата аммония:



При дальнейшем нагревании до 300 °С трифторобериллат разлагается до фторида бериллия:



Образующийся при данных условиях ФБ представляет собой амор-

фное прозрачное вещество, склонное к гидролизу. При дальнейшем нагревании ФБ до 550 °С аморфное вещество начинает интенсивно плавиться и перекристаллизовываться. При прокаливании образующихся кристаллов темно-серого цвета при 600 °С образуется устойчивая к атмосферному гидролизу форма ФБ, пригодная для получения металлического бериллия.

Список литературы

1. Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки фенакита, берtrandита и берилла в гидрометаллургии бериллия. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. – С.3–8.
2. Корпорация «Металлы Восточной Сибири». Горнорудный сектор. Ермаковское месторождение. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mbc-corp.ru/activity/gorsector/ermak/index.wbp>. – 30.03.2015.

Исследование кинетических закономерностей взаимодействия хлоридов щелочных металлов с трифторидом брома

Н.А. Михайлова

Научный руководитель – ассистент С.И. Ивлев

Томский политехнический университет

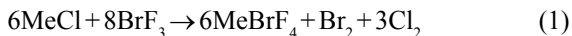
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kolibri2132435@mail.ru

В настоящее время альтернативой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов. Они представляют собой твердые вещества, обладающие малой реакционной способностью при нормальных условиях, но проявляющие при плавлении сильные окислительные свойства [1]. Тетрафтороброматы щелочных металлов многими авторами рассматривались как прекрасный высокотемпературный фторирующий агент [2].

Одним из вопросов первостепенной важности при синтезе и применении тетрафтороброматов в промышленности является знание кинетических закономерностей в качестве неотъемлемой части технологии. В данной статье проведено исследование кинетических закономерностей синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, а именно: KBrF_4 , RbBrF_4 и CsBrF_4 .

Для синтеза этих соединений применялся так называемый жидкофазный метод, основанный на взаимодействии галогенидов щелочных металлов с жидким трифторидом брома (в данной работе применялись хлориды KCl , RbCl , CsCl). Синтез протекал согласно следующей схе-

ме [3]:



Была проведена серия экспериментов при различном времени реагирования, и по полученным данным были построены зависимости степени превращения исходных хлоридов в тетрафтороброматы в зависимости от времени.

Аппроксимация полученных данных проводилась в программном комплексе Origin с использованием экспоненциальной функции. Вид полученной аналитической зависимости для случая с тетрафтороброматом калия представлен следующей формулой:

$$\alpha(\tau) = 0,99178 - 0,99177 \cdot e^{-\frac{\tau}{0,7911}}$$

Далее полученные аналитические зависимости применялись для определения констант скорости реакций синтеза по дифференциальному методу, основанному на определении скорости реакции на небольшом промежутке времени [4] с использованием следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \ln w_{cp1} = \ln k + n \ln \alpha_1 \\ \ln w_{cp1} = \ln k + n \ln \alpha_1 \end{cases}$$

По полученным значениям средней скорости, степени превращения и заданному времени, решив соответствующую систему уравнений, были найдены константы скоростей. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таким образом, можно сделать вывод, что значение константы скорости реакций синтеза тетрафтороброматов при условиях эксперимента уменьшается в группе щелочных металлов при переходе от калия к цезию. Данный вывод хорошо согласуется с данными, полученными ранее по косвенному методу с использованием времени полупревращения в работе [5].

Таблица 1. Значения констант скорости для реакций синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов

Продукт реакции (1)	Значение константы скорости
KBrF ₄	1,250554
RbBrF ₄	0,809788
CsBrF ₄	0,674369

Список литературы

1. Mitkin V.N. Physical-chemical basis for application of fluoroxidants in noble metal analytical chemistry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001.– Vol.56.– P.135–175.
2. Опаловский А.А. Фторгалогенаты щелочных металлов. Успехи химии, 1967.– Т.36.– Вып.10.– С.1673–1700.
3. Шагалов В.В. Дисс. «Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия» канд. хим. наук.– Томск: ТПУ, 2010.– 156 с.
4. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов.– Томск: Издательство ТПУ, 2014.– 99 с.
5. Волошин И.В., Лизунов А.И. // Химия и химическая технология. Труды XIII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием.– Томск, 2012.– Т.2.– С.138–140.

Исследование вскрытия монацитового концентрата бифторидом аммония

К.В. Обмуч, С.В. Литовкин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kvo@tpu.ru

Монацит – это минерал, представляющий собой безводную смесь ортофосфатов редкоземельных металлов и тория, отвечающий формуле $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \dots \text{Th})\text{PO}_4$. В монаците обычно содержится от 3,5 до 10% оксида тория (ThO_2) и 0,1–0,4% оксида урана (U_3O_8). Химический состав монацита не постоянный, а определяется его происхождением. Сумма редкоземельных оксидов в монаците составляет 55–74%, содержание оксида фосфора (P_2O_5) – 18,4–31,5%.

Монацитовый концентрат является промышленным сырьем для получения редкоземельных элементов цериевой группы и тория [1]. В технологии редких металлов давно требует решения проблема переработки монацитового концентрата. В настоящее время наиболее перспективным считается расположенное в Томской области Туганское месторождение, в котором имеется порядка 16 тысяч тонн монацита с общим содержанием редкоземельных элементов порядка 69%.

Для переработки монацитового концентрата в основном применяют два способа его разложения – с использованием серной кислоты или гидроксида натрия (при атмосферном давлении или автоклавном выщелачивании), а также его спекание со щелочными, карбонатными

или карбонатно-щелочными соединениями металлов первой группы [2]. Оба способа имеют промышленное применение, однако, когда целью производства является получение товарных редкоземельных продуктов, то отдают предпочтение вскрытию с использованием щелочи. Основным преимуществом щелочного метода заключается в отделении фосфора на первой стадии процесса в виде фосфата натрия [3].

Традиционно обсуждаемые недостатки, приводящие к удорожанию процесса: 1) методы не обеспечивают высокого извлечения; 2) большой объём перерабатываемых растворов; 3) расход реагентов в 2–3 раза превышает теоретически необходимое количество (при постоянно возрастающей стоимости на вскрывающие монацит реагенты при отсутствии их полной регенерации в технологической цепочке, что отрицательно сказывается на экономике процесса).

При этом фосфор улетучивается, а спек, содержащий Th и PЗЭ, обрабатывают кислотами. Очевидными недостатками этих методов являются высокие энергозатраты на нагрев и периодичность процесса восстановления.

Наибольший интерес как фторирующий реагент представляет NH_4HF_2 , поэтому в данной работе его использовали для вскрытия монацитового концентрата.

Целью данной работы является разработка способа вскрытия монацитового концентрата бифторидом аммония, позволяющим отделить фосфор от смеси редкоземельных и радиоактивных элементов.

Технологический процесс комплексной переработки монацитового концентрата включает следующие основные переделы:

1. Электромагнитное разделение компонентов монацита с получением монацитового концентрата.
2. Измельчение монацитового концентрата и его шихтовка с NH_4HF_2 .
3. Сплавление монацитового концентрата с NH_4HF_2 при температуре 400–450 °С.
4. Абсорбция, образующихся газообразных соединений.
5. Выщелачивание урана и тория карбонатными растворами с последующим их разделением.
6. Получение безводных фторидов редкоземельных элементов.

Полученные безводные фториды редкоземельных элементов являются исходным сырьём для получения мишметалла.

При нагревании монацита с избытком бифторида аммония в платиновом тигле (400–450 °С), выделяются пары и в течении 10–15 минут образуется однородный осадок. Этот осадок выщелачивали горячей во-

дой, для удаления растворимых продуктов реакции, таких как избыток фторида аммония и фосфата аммония и т.д. Затем осадок был высушен и подвержен второму нагреванию (около 450 °С) с бифторидом аммония, в результате чего почти девяносто процентов монацита вскрылось.

Проведенные исследования и полученные количественные характеристики по вскрытию и выделению редкоземельных элементов, урана и тория указывают на перспективность фтораммонийной переработки монацитового концентрата.

Список литературы

1. Пельмский Г.А., Котова В.М., Чехович П.А., Капитонов И.М. // Рациональное освоение недр, 2012.– №1.– С.30–45.
2. Shin H., Park H., Yoo K. // Geosystem Engineering, 2012.– Vol.15.– №2.– P.118–122.
3. Найманбаев А.Г. // Горный журнал Казахстана, 2009.– №2.– С.24–25. Naymanbaev A.G. // Gornyi zurnal Kazahstana, 2009.– №2.– С.24–25. (in Russian).

Экстракция иттрия, скандия и редкоземельных металлов бинарными реагентами

Л.О. Пак

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

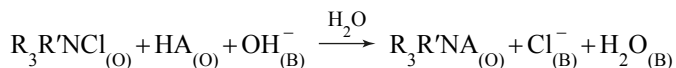
Казахский национальный университет им. аль-Фараби

050040, Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71, lidochkarak@mail.ru

Основным промышленным методом извлечения и разделения близких по свойствам редкоземельных металлов (РЗМ), иттрия и скандия является экстракция [1]. Известные экстракционные реагенты – трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), карбоновые кислоты обладают недостаточной селективностью. Поэтому актуальной задачей является поиск новых эффективных экстракционных систем, позволяющих проводить выделение и очистку иттрия и скандия из концентратов РЗМ, а также осуществлять разделение концентратов РЗМ с получением индивидуальных соединений. Использование бинарных экстрагентов – ионных пар, образованных из органических кислот и органических оснований, позволяет при высоких степенях извлечения уменьшить расход реагентов и достигнуть необходимой селективности. Целью данной работы было исследование экстракционных свойств бинарного экстрагента, полученного на основе катионообменного экстрагента Д2ЭГФК и четвертичного аммониевого основания – хлорида

триалкилбензиламмония (ТАБАХ).

В данной работе получен бинарный экстрагент (БЭ) ТАБАХ-Д2ЭГФК. Поскольку Д2ЭГФК является слабой кислотой ионную пару получали, контактируя растворы ТАБАХ ($R_3R'NCl$) и Д2ЭГФК (НА) в гептане в соотношении 1 : 1 с 2 М NaOH в течении 10 минут. Контактное органической фазы и щелочного раствора повторяли трижды, обновляя раствор NaOH. После разделения органическую фазу промывали водой до нейтральной среды [2]. Образование ионной пары может быть описано следующим уравнением:



Состав БЭ подтвержден ИК-спектроскопическим анализом и методом жидкостной хроматографии. Была исследована экстракция азотной кислоты синтезированным БЭ, получена изотерма экстракции.

Изучение закономерности экстракции проводилось индивидуально для каждого металла, а также для смеси металлов. Исследовано влияние различных факторов – концентрации азотной кислоты, концентрации металлов, времени контакта фаз на степень извлечения и коэффициенты разделения Th, Sc, Y, Yb, Er, Tb, La, Gd, Eu. Установлено, что экстракционное равновесие в системе достигается в течение 3–4 минут. Изменение концентрации азотной кислоты в интервале 0,01–2 М не влияет на извлечение скандия и тория, оба металла переходят в органическую фазу количественно (более 95%), а также на Tb, La, Gd, Eu, степени

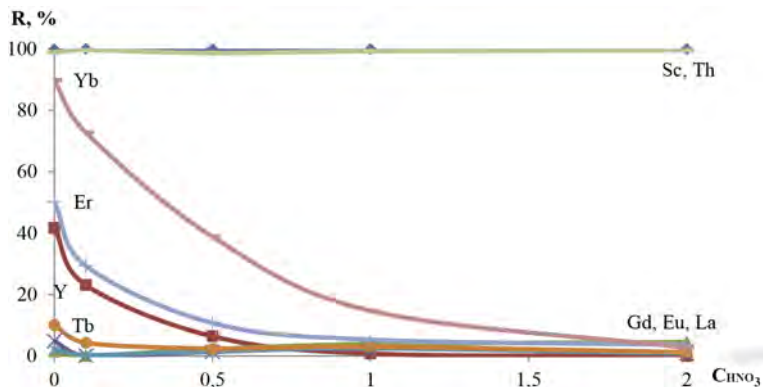


Рис. 1. Экстракция металлов ТАБАХ-Д2ЭГФК. $C_{эк}$: 0,1 М; $C_{ме}$ = 400 мкг/л; растворитель – гептан; O : B = 1 : 10; $t = 25^\circ C$, $\tau = 5$ мин.

экстракции которых не превышают 5–10%. Извлечение Y, Yb, Er с увеличением концентрации азотной кислоты уменьшается (рис. 1). Таким образом, варьирование концентрации азотной кислоты позволяет при экстракции бинарным экстрагентом ТАБАХ-Д2ЭГФК разделить Th и Sc от Y, Yb, Er, Tb, La, Gd, Eu.

Синтезированный БЭ также дает возможность отделить скандий от сопутствующих металлов (Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Cu, V, Cr, Mn, Co, Ni) из нитратных растворов.

Список литературы

1. Weiwei W., Yoko P., Chu Y.C. // Hydrometallurgy, 2011.– 108.– P.100–108.
2. Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А. И. // Журн. неорганической химии, 2010.– Т.55.– №4.– С.679–683.

Сорбция карбонат иона на анионообменной смоле

Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев
Научный руководитель – ассистент С.Н. Чегринцев

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

Актуальность работы обусловлена разработкой новой технологии переработки вольфрамсодержащего сырья после автоклавного содового выщелачивания. Цель работы заключалась в исследовании анионообменной смолы на рабочую обменную ёмкость по карбонат иону для перевода смолы в CO_3^{2-} -форму и последующего извлечения вольфрама из исходного раствора.

Вольфрам встречается, главным образом, в виде вольфраматов железа и марганца. Обычно содержание вольфрама в разрабатываемых месторождениях лежит в пределах от 0,3 до 1,0% WO_3 [1]. Все вольфрамсовые месторождения имеют магматическое или гидротермальное происхождение. В процессе охлаждения магмы происходит дифференциальная кристаллизация, поэтому шеелит и вольфрамит часто обнаруживаются в виде жил, там, где магма проникала в трещины земной коры [2]. Представлены данные о возможности экономически выгодной переработки сырья с содержанием вольфрама от 2%. Переработка основана на автоклавном содовом выщелачивании вольфрама с последующей двух стадийной сорбцией: 1) извлечение из раствора карбонат иона, вольфрамат-ион остается в растворе; 2) сорбция вольфрамат-иона. В ходе работы была исследована на рабочую обменную емкость анионообменная смола Purolite A-400 (в форме OH^-).

При проведении эксперимента использовались следующие реагенты:

1. Насыщенный раствор карбоната натрия (Na_2CO_3) 130 г на 500 мл дистиллированной воды.
2. Раствор соляной кислоты (HCl) 0,1 моль/дм³ (0,1 н).
3. Раствор метиловый оранжевый ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$). Растворяют 0,1 г на 50 мл дистиллированной воды.
4. Анионообменная смола Purolite A-400 (в форме OH^-) 100 см³.

Раствор карбоната натрия концентрацией 260 г/л перемешивают с 100 см³ ионита в течение часа. Отбирая через 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 минут по 2 мл раствора. К нему добавляют 2–3 капли метилоранжа и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и начинают титрование соляной кислотой [3].

В таблице 1 приведены данные зависимости извлечения карбонат иона. По полученным данным построен график сорбции карбонат иона (рис. 1).

Расчеты были выполнены по следующей методике:

$V_{\text{ал}} = 2$ мл; где $V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты;

$V = 500$ мл, где V – объём насыщенного карбонат ионом раствора;

$m = C_{\text{H}} \cdot V \cdot M_{\text{A}} \cdot n$, где C_{H} – концентрация соляной кислоты, V – объём соляной кислоты, ушедшей на титрование, M_{A} – масса эквивалента, n – отношение объёма аликвоты к общему объёму насыщенного карбонат ионом раствора;

$M_{\text{A}} = M / z = 106 / 2 = 53$ г/моль-эквивалента, где M – молярная масса, z – число электро-

Таблица 1. Зависимость сорбции карбонат иона на анионообменной смоле Purolite A-400 (в форме OH^-) от времени

V_{HCl} , мл	$C_{\text{CO}_3^{2-}}$, г/500 мл.	t , мин
19,4	25,71	0
14,5	19,21	1
14,0	18,55	5
14,5	19,21	10
14,5	19,21	20
14,5	18,95	30
14,3	19,21	40
14,5	19,21	50
14,5	19,21	60

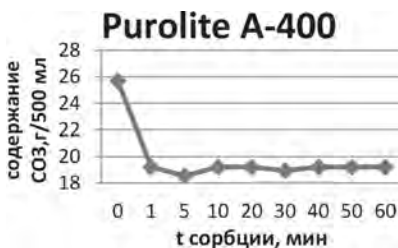


Рис. 1. Кривая сорбции карбонат иона на анионообменной смоле Purolite A-400 (в форме OH^-)

нов, принимающих участие в реакции;

$$n = V / V_{\text{ал}} = 500 / 2 = 250;$$

Содержание CO_3^{2-} в момент времени $t=0$ мин. в 2 мл раствора:

$$m' = 0,1 \cdot 19,4 \cdot 10^{-3} \cdot 53 \cdot 250 = 25,71 \text{ г};$$

Содержание CO_3^{2-} в момент времени $t=60$ мин. в 2 мл раствора:

$$m'' = 0,1 \cdot 14,5 \cdot 10^{-3} \cdot 53 \cdot 250 = 19,21 \text{ г};$$

Рабочая обменная ёмкость:

$$E = \Delta m / m_{\text{смолы}} = (25,71 - 19,21) / 102 = 6,49 / 102 = 0,0637 \text{ г/г};$$

$$E = 63,7 \text{ г/кг}.$$

В ходе эксперимента установлено, что рабочая обменная емкость смолы Purolite A-400 (в форме OH^-) по карбонат иону составляет 63,7 г/кг.

Список литературы

1. Дьяченко А.Н., Дугельный А.П., Крайденко Р.И., Чегринцев С.Н. // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.62.
2. Авербах Ю.Л., Алексеева Л.М. Глазычев В.Л. // Энциклопедия кругосвет – наука и техника.
3. Е.Н. Калюкова // Учебное пособие для студентов нехимических специальностей технических вузов, 2008.

Определение технологических параметров процесса снаряжения и герметизации твэлов на основе МОКС-топлива на ФГУП ФЯО «ГХК»

А.А. Пастухов, С.И. Бычков

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pastuhov.a.a@mail.ru

Одним из вариантов утилизации оружейного плутония является использование его в виде смешанного уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива) энергетических реакторов. В настоящее время установлена возможность технической реализации этого проекта, определена его экономическая целесообразность и экологическая безопасность. Решение этой задачи позволит не только утилизировать накопленный плутоний, но и удовлетворить потребности АЭС в топливе, а также создать замкнутый ядерный топливный цикл путем вовлечения в него регенерированного плутония из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1].

В конце 2014 года на ФГУП ФЯО «ГХК» (г.Железнодорожск Красноярского края) создан единственный в России уникальный комплекс по производству тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) и тепловыделяющих сборок (ТВС) с МОКС-топливом (таблетированным $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -топливом) для реакторов БН-800.

Технологическая схема по производству ТВЭлов на основе МОКС-топлива включает следующие этапы.

1. Подготовка ядерного топлива.
2. Подготовка трубчатых оболочек и комплектующих ТВЭлов.
3. Подготовка экранного столба, который состоит из таблеток низкообогащенного диоксида урана.
4. Снаряжение ТВЭлов топливом и комплектующими:
 - формирование фрагментов топливного столба, состоящего из таблеток МОКС-топлива, и экранного столба, установка их в подготовленные к сборке оболочные трубки;
 - установка комплектующих;
 - герметизация и сварка заглушки верхней;
 - дезактивация поверхности и зоны сварного шва;
 - приварка дистанционирующей проволоки;
 - контроль качества ТВЭла (контроль альфа-загрязненности поверхности, контроль сплошности топливного столба и наличия комплектующих, контроль геометрических параметров и качества поверхности ТВЭла, холодный и горячий контроль герметичности).
5. Сборка ТВЭлов в ТВС (соединение ТВЭлов в ТВС; сборка неразъемных соединений).

Обращение с высокотоксичным плутонием требует создания полностью автоматизированной системы дистанционного управления. Для обеспечения бесперебойной работы производственной линии необходимо определить оптимальные параметры работы оборудования (скорость подачи оболочек ТВЭлов в боксы, режимы сварки заглушки верхней и т.д.).

Исследования показали, что процесс снаряжения и герметизации ТВЭла при постоянстве остальных параметров строго регламентируется качеством сварки заглушки верхней к ТВЭлу. В связи с этим были определены наиболее благоприятные условия аргонодуговой сварки, при которых качество сварного шва по результатам металлографии удовлетворяет нормам технического регламента: сила тока – 120–160 А, время сварки – 1,5–2,5 сек.

Список литературы

1. Федеральный закон от 3 июня 2011 г. №108-ФЗ «О ратификации Соглашения между Правительством Российской Федерации и Правительством Соединенных Штатов Америки об утилизации плутония, заявленного как плутоний, не являющийся более необходимым для целей обороны, обращении с ним и сотрудничестве в этой области». Принят Государственной Думой 20 мая 2011 г. Одобрен Советом Федерации 25 мая 2011 г.

Синтез тетрафторобромата бария и определение его теплоемкости

Е.А. Семендеева, И.В. Распутин, В.И. Соболев
Научный руководитель – ассистент С.И. Ивлев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, raspustin.ilia@yandex.ru*

Фторид брома (III) BrF_3 – соединение брома с фтором, при комнатной температуре подвижная бесцветная жидкость, дымящая на воздухе. Иногда окрашен желтовато-серым или соломенным цветом, за счёт разложения вещества с образованием бурого брома. Обладает сильным раздражающим запахом [1].

Трифторид брома одновременно выступает в роли растворителя, фторирующего агента и окислителя. Высокая точка кипения трифторида брома позволяет использовать его в качестве жидкофазного фторирующего агента в диапазоне температур, удобном для работы, и при относительно низком давлении пара. Трифторид брома легко синтезируется свободным от примесей, в состав которых входит кислород, а баллонный фтор практически всегда содержит небольшие количества кислорода, которые трудно удалить. Реакции трифторида брома с многими простыми веществами или фторидами сопровождаются выделением тепла [2].

Взаимодействие фторида брома с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов приводит к образованию комплексов – фторгалогенатов, характерной чертой которых является сильная окислительная способность.

Тетрафторброматы – белые сыпучие кристаллические вещества. Они устойчивы в сухом воздухе. При сравнении с трифторидом брома, тетрафторброматы обладают меньшей реакционной способностью по отношению к воде и различным органическим соединениям. В связи с невысокой температурой разложения и образованием трифторида брома при этом, тетрафторброматы находят свое применение в качестве пре-

восходных, фторирующих и бромлирующих агентов. Тетрафторброматы щелочных металлов являются перспективными фторокислителями в технологии редких и благородных металлов. Они взаимодействуют взрывоподобно с обычными органическими растворителями, поэтому надо соблюдать меры предосторожности при работе с этими реагентами [2].

Так, при взаимодействии трифторида брома с фторидом бария выделяется соединение, называемое тетрафтороброматом бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Суть работы заключается в изучении синтеза тетрафторбромата бария, установления его термодинамических параметров, необходимых для масштабирования процесса.

Процесс синтеза тетрафторбромата бария протекает по следующим реакциям, с учетом присутствия в системе HF:

- 1) $\text{BaF}_2 + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$
- 2) $\text{BaF}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$
- 3) $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF} + 2\text{BrF}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 + \text{HF}$

Главной проблемой осуществления процесса является отсутствие данных о его термодинамических константах. Расчет термодинамических параметров этих реакций является важной задачей в рамках масштабирования процесса. Перед проведением любого технологического процесса проводят термодинамический расчет возможности его протекания с использованием термодинамических величин индивидуальных веществ. В качестве этих величин выступают: стандартная энтропия (обозначается символом S°); изменение стандартной энthalпии – ΔH° , изменение стандартного значения энергии Гиббса – ΔG° . Также, одной из качественной характеристик вещества является его теплоемкость (обычно обозначается латинской буквой C).

Определенное нами в ходе эксперимента значение теплоемкости тетрафторбромата бария составило $C = 516 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Также по найденному значению теплоемкости найдена зависимость энергии Гиббса от температуры по уравнению $\Delta G_{T,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T \cdot \Delta S_{298,r}^0 - \Delta C_{p,r,298} \cdot T_r(T)$, в интервале температур $T = (283–323) \text{ К}$.

Список литературы

1. Свободная энциклопедия Википедия, статья «Фторид брома(III)» [Электронный ресурс] / - Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D4%F2%E0%E8%E4_%E1%F0%E0%E3%EC%E0\(III\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D4%F2%E0%E8%E4_%E1%F0%E0%E3%EC%E0(III)), свободный. (Дата обращения: 20.03.2015).
2. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленчикова И.Ф. Химия галоидных соединений фтора.– Издательство: Наука, 1968.– 349 с.

Получение ZrO_2 из микроволокон $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

А.А. Смороков

Научный руководитель – д.х.н., доцент Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

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

Актуальность данного исследования обусловлена потребностью получения диоксида циркония в форме микроволокон, так как волокнистые частицы позволяют создать плотноупакованную керамическую структуру с повышенными прочностными характеристиками в сравнении со сферическими частицами.

В ходе реализации исследования производилось прокаливание микроволокон $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученных осаждением из 25%-ного солянокислого раствора.

Для определения кинетических параметров процесса были проведены исследования зависимости скорости изменения массы прокаливаемого вещества от температуры процесса.

В каждом эксперименте навеску 1 грамма октагидрата оксидихлорида циркония в платиновом тигле помещали в печь с постоянной температурой 200, 300, 400, 500 °С и определяли зависимости уменьшения массы от времени.

Из исследований было установлено, что при температуре 200 °С идёт уменьшение до 55 % от первоначальной массы, что соответствует переходу $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrOCl}_2$. При температуре 500 °С масса вещества уменьшается до 38 % от исходного, что соответствует переходу $\text{ZrOCl}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$. Обнаружилось, что в интервале температур (200–300) °С масса навески устанавливалась постоянной и составляла (38–55) %, что соответственно некоторой равновесной смеси $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ и постепенному накоплению ZrO_2 в ZrOCl_2 с ростом температуры.

По стандартным методикам [1] была рассчитана кажущаяся энергия активации. Так как процесс включает две стадии – дегидратацию и непосредственно химическую реакцию разложения, то необходимо рассчитать две энергии активации, при температуре ниже и выше 300 °С.

Для процесса дегидратации энергия активации $E_a = 4,2$ кДж/моль, что указывает на диффузионный механизм процесса. При нагреве октагидрата оксидихлорида циркония до 200 °С происходит десорбция кристаллической воды. При температуре выше 300 °С преобладает внутренний диффузионный механизм с кажущейся энергией активации 12,8 кДж/моль, кривые обрабатывались по уравнению Яндера.

В данном случае имеет место смена механизма реакции с повышением температуры. При температурах меньше 300 °С происходит

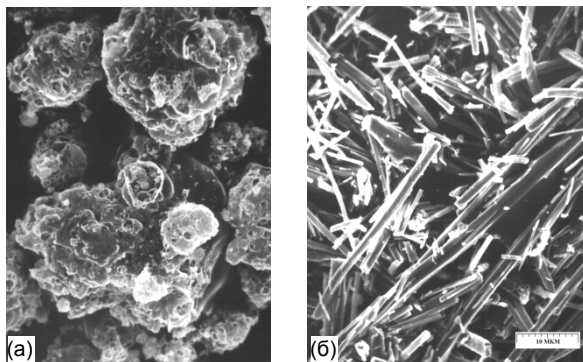


Рис. 1. Микрофотографии диоксида циркония, полученных по плазмохимической технологии (а) и высаливанием $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б)

дегидратация $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. При температурах выше 400°C начинается реакция разложения $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до ZrO_2 .

На рис. 1 представлены микрофотографии диоксида циркония. Съёмка проводилась на сканирующем электронном микроскопе с тысячекратным увеличением. На рис. 1а частицы диоксида циркония, полученного по плазмохимической технологии. Частицы отличаются сферической формой, что затрудняет их использование для производства керамики без предварительной обработки. На рис. 1б представлены частицы микроволокон диоксида циркония, полученные через стадию высаливания оксидхлорида. Видно, что полученные частицы имеют волокнистое строение, что позволяет создать плотноупакованную керамическую структуру с повышенными прочностными характеристиками.

Список литературы

1. Дьяченко А.Н. // Практикум по гетерогенной химической кинетике. Учебно-методическое пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – 23 с.
2. Большаков К.А. // Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II. – М: «Высшая школа», 1976. – С.320.

Исследование взаимодействия шеелита с бифторидом аммония

Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев
Научный руководитель – ассистент С.Н. Чегринцев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chesen@tpu.ru, fds2517@mail.ru*

Введение

Вольфрам является одним из наиболее тяжелых, твердых и самым тугоплавким металлом, что обуславливает его высокую востребованность в металлургии. Основные минералы вольфрама – вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, ферберит FeWO_4 , гюбнерит MnWO_4 и шеелит CaWO_4 [1]. Существующие методы вскрытия руд и концентратов характеризуются большими экономическими затратами, связанными с избыточным расходом выщелачивающего агента при вскрытии и необходимостью его удаления на стадии концентрирования [1]. В связи с этим перспективным является изучение взаимодействия вольфрамовых руд с NH_4HF_2 .

Экспериментальная часть

Определение температуры взаимодействия. В качестве сырья использовался вольфрамат кальция марки х.ч., а в качестве фторирующего агента – NH_4HF_2 также марки х.ч. Использование чистых веществ позволило получить результаты, не осложненные взаимодействием бифторида аммония с природными примесями вольфрамовых минералов.

Спомощью синхронного термоанализатора марки SDTQ600 были получены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии взаимодействия вольфрамата кальция с бифторидом аммония и разложения бифторида аммония. С целью получения более ясной картины взаимодействия NH_4HF_2 с CaWO_4 при построении зависимости теплового потока от температуры нагрева (рис. 1) была учтена кривая разложения чистого NH_4HF_2 . Нагрев проводился со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

При температуре $125,15^\circ\text{C}$ происходит плавление бифторида аммония, при $140,29^\circ\text{C}$ начинается его разложение. При $171,06^\circ\text{C}$ начинается экзотермичная реакция взаимодействия вольфрамата кальция с бифторидом аммония. При $204,85^\circ\text{C}$, $224,02^\circ\text{C}$, $243,19^\circ\text{C}$, $308,77^\circ\text{C}$ и $353,66^\circ\text{C}$ происходит ступенчатое разложение оксофтораммонийных комплексов с испарением фторида аммония [2].

Определение продуктов взаимодействия. Было проведено спекание CaWO_4 с 3-кратным избытком (по сравнению со стехиометрией)

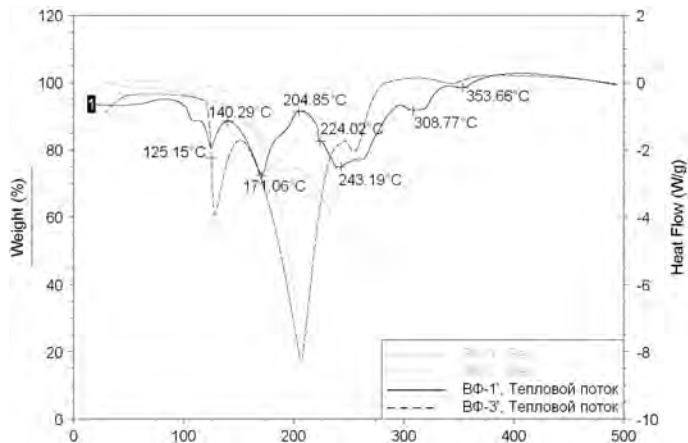


Рис. 1. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия взаимодействия взаимодействия CaWO_4 и NH_4HF_2 , где ВФ-1' – навеска NH_4HF_2 с CaWO_4 ; ВФ-3' – навеска NH_4HF_2

NH_4HF_2 при 225 °С в течение 2 ч. Приготовленная шихта подавалась в разогретую муфельную печь с целью исключения разложения NH_4HF_2 до достижения температуры начала его взаимодействия с исследуемыми вольфраматами. Фазовый состав продукта взаимодействия исследовали на дифрактометре MiniFlex 600 (рис. 2).

При вскрытии шеелита вольфрам связывается в растворимый фтораммонийный комплекс [3], который может быть применен для сорбционного извлечения вольфрама [4], кальций – во флюорит. Протекает следующая реакция:

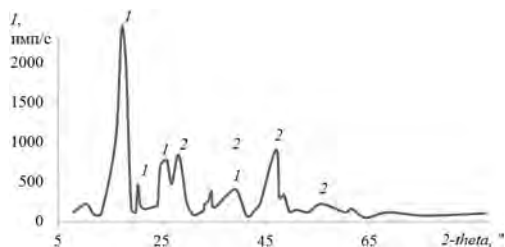
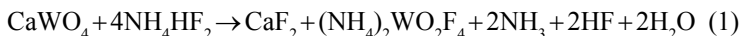


Рис. 2. Рентгенограмма продукта взаимодействия CaWO_4 и NH_4HF_2 , где 1 – пики, соответствующие $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$; 2 – пики, соответствующие CaF_2

Заключение

Экспериментально установлено, что CaWO_4 экзотермично реагируют с бифторидом аммония при 171°C с образованием последовательно разлагающихся фтороаммонийных комплексов. При 225°C образуется комплекс вольфрама, пригодный для промышленного получения трехоксида вольфрама.

Список литературы

1. Зеликман А. Н. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978.
2. Раков Э.Г. Свойства и реакции фторидов аммония // Успехи химии, 1984. – Т.ЛIII.
3. Мельникова С.В. Фазовые переходы в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ // Физика твердого тела, 2006.
4. Чегринцев С.Н., Крайденко Р.И., Дьяченко А.Н. Сорбционное извлечение вольфрама из растворов вольфрамата натрия // Химия в интересах устойчивого развития, 2013. – №3.

Исследование взаимодействия ферберита с бифторидом аммония

Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев
Научный руководитель – ассистент С.Н. Чегринцев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chesen@tpu.ru, fds2517@mail.ru*

Введение

Вольфрам, являясь самым тугоплавким, одним из самых твердых и тяжелых металлов, нашел широкое применение в современной промышленности. Известно около 15 минералов вольфрама, технологическое значение имеют вольфраматы железа и марганца (гюбнерит, вольфрамит, ферберит) и вольфрамат кальция – шеелит. Применяемые методы разложения вольфрамовых концентратов принято разделять на щелочные и кислотные. Для обеспечения высокой степени извлечения вольфрама необходим избыточный расход выщелачивающего агента при вскрытии и последующее удаление его на стадии концентрирования [1], что влечет за собой экономические издержки. В связи с этим перспективным является изучение взаимодействия вольфрамовых руд с NH_4HF_2 .

Экспериментальная часть

Определение температуры взаимодействия. В качестве сырья использовался вольфрамат железа марки х.ч., а в качестве фторирующего агента – NH_4HF_2 также марки х.ч. Использование чистых веществ позволило получить результаты, не осложненные взаимодействием бифторида аммония с природными примесями вольфрамовых минералов. С помощью синхронного термоанализатора марки SDTQ600 были получены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии взаимодействия вольфрамата железа с бифторидом аммония и разложения бифторида аммония. С целью получения более ясной картины взаимодействия NH_4HF_2 с FeWO_4 при построении зависимости теплового потока от температуры нагрева (рис. 1) была учтена кривая разложения чистого NH_4HF_2 . Нагрев проводился со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

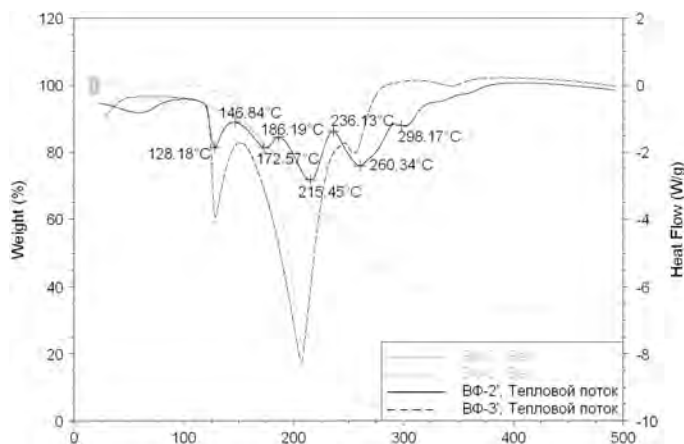


Рис. 1. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия взаимодействия FeWO_4 с NH_4HF_2 , где ВФ-2' – навеска NH_4HF_2 с FeWO_4 ; ВФ-3' – навеска NH_4HF_2

При температуре $128,18^\circ\text{C}$ происходит плавление бифторида аммония, при $140,29^\circ\text{C}$ начинается его разложение. При $172,57^\circ\text{C}$ начинается экзотермичная реакция взаимодействия вольфрамата железа с бифторидом аммония, заканчивающаяся при $186,19^\circ\text{C}$. При $215,45^\circ\text{C}$ начинается вторая экзотермичная реакция. При $236,13^\circ\text{C}$ и $298,17^\circ\text{C}$ происходит ступенчатое разложение оксофтораммонийных комплексов с испарением фторида аммония [2].

Определение продуктов взаимодействия. Было проведено спекание FeWO_4 с 3-кратным избытком (по сравнению со стехиометрией) NH_4HF_2 при 225°C в течение 2 ч. Приготовленная шихта подавалась в разогретую муфельную печь с целью исключения разложения NH_4HF_2 до достижения температуры начала его взаимодействия с исследуемыми вольфраматами. Фазовый состав продукта взаимодействия исследовали на дифрактометре MiniFlex 600 (рис. 2).

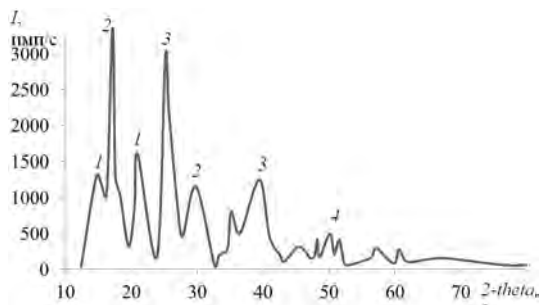
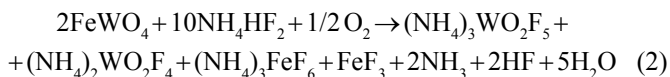


Рис. 2. Рентгенограмма продукта взаимодействия FeWO_4 и NH_4HF_2 , где 1 – пики, соответствующие $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$, 2 – пики, соответствующие $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, 3 – пики, соответствующие $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, 4 – пик, соответствующий FeF_3

При вскрытии ферберита вольфрам и железо образуют ряд фтораммонийных комплексов, также происходит окисление железа кислородом воздуха. Протекает следующая реакция:



Заключение

Экспериментально установлено, что FeWO_4 экзотермично реагирует с бифторидом аммония при 173°C и 215°C с образованием последовательно разлагающихся комплексов. При 225°C образуются комплексы вольфрама, пригодные для промышленного получения трехоксида вольфрама.

Список литературы

1. Зеликман А.Н. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978.
2. Раков Э.Г. Свойства и реакции фторидов аммония // Успехи химии, 1984. – Т.ЛIII.

Изучение взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с тетрафтороброматом калия

Р.Р. Цивка

Научный руководитель – ассистент С.И. Ивлев

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ziwrom-13@mail.ru

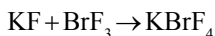
В технологии материалов и редких элементов, применяющихся на сегодняшний день в атомной промышленности, важное место занимают процессы получения фтористых соединений, которые подвергаются разложению с целью, получить элементы в металлическом виде [1].

Одними из наиболее сильных фторирующих агентов являются фториды галогенов, которые по окислительной способности и химической активности не уступают фтору: так же как и фтор они образуют фториды элементов в высших степенях окисления, однако актуальной задачей является поиск их более безопасных альтернатив, обладающих не меньшей окислительной способностью.

Тетрафторобромат калия – одна из таких альтернатив – твёрдый и сравнительно безопасный в аналитической практике реагент, обладающий сильной окислительной способностью. Его физико-химические свойства позволяют проводить процессы фторирования при высокой температуре в расплаве, что делает его удобным в обращении, безопасным при хранении и транспортировке [2].

Целью данной работы является исследование взаимодействия тетрафторобромата калия с оксидами редкоземельных элементов.

Синтез тетрафторобромата калия KBrF_4 в настоящем исследовании проводился по методике, изложенной в [2, 3], и был основан на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент времени представляла собой систему, которая состоит из калия твердого фторида и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве хладона использовался фреон с температурой кипения $47,5^\circ\text{C}$. Полученный в ходе синтеза тетрафторобромат калия помещался в герметичную тефлоновую емкость и применялся в дальнейших исследованиях.

Для исследования взаимодействия KBrF_4 с оксидами редкоземельных элементов готовились навески в соотношении $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{KBrF}_4 = 1 : 10$ (масс.). После тщательного перемешивания навески помещались в стеклоглеродный тигель, устойчивый в среде расплавов тетрафтороброматов, и прокаливались в муфельной печи в течение 120 мин. при

температуре 400 °С.

Исследование полученных продуктов проводилось методом рентгенофазового анализа. Съёмка дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Пример полученной дифрактограммы для случая продуктов взаимодействия KBrF_4 с оксидом лантана представлен на рисунке 1.

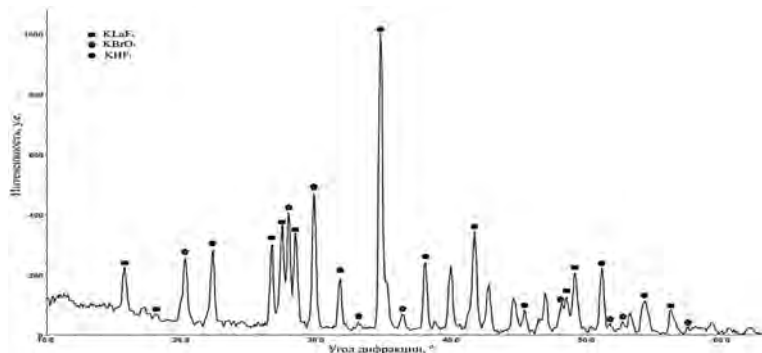


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов взаимодействия $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{KBrF}_4 = 1 : 10$ (масс.)

При сопоставлении определенных рефлексов с пиками возможных соединений из дифракционной базы данных PDF-2 были идентифицированы комплексы редкоземельных элементов.

Полученные данные могут быть положены в основу нового метода получения комплексных фторидов редкоземельных элементов, которые находят широкое применение в качестве люминофоров, в полупроводниковой промышленности, а также в процессах переработки отходов радиоэлектронной промышленности.

Список литературы

1. V.N. Mitkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001. – Vol.56. – P.135–175.
2. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дисс. канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
3. A.I. Popov, Y.M. Kiselev, V.F. Sukhoverkhov, N.A. Chumaevskii, O.A. Krasnyanskaya, A.T. Sadikova. Russ. // Russian J. Inorg. Chem., 1987. – Vol.32. – P.619–622.

Секция 6

**Охрана окружающей
среды и рациональное
использование природных
ресурсов****Изучение токсических эффектов загрязнителей на
популяционном и ценотическом уровнях: современные
методы экотоксикологических исследований**

Ю.А. Носков^{1,2}, О.Э. Белевич², Ю.А. Юрченко², М.А. Бекетов³,
S. Knillmann³, N.C. Stampfli³, M. Liess³

¹*Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36*

²*Институт систематики и экологии животных
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск, Россия*

³*UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research
Leipzig, Germany*

Водоемы на территории агроландшафтов подвергаются многократным химическим воздействиям в результате сноса инсектицидов с обрабатываемых территорий. Зачастую нецелевые объекты оказываются более чувствительными к действию токсикантов. Прогнозирование последствий применения инсектицидов является необходимым условием для сохранения видового разнообразия и целостности экосистем. Одним из важных компонентов водных экосистем является зоопланктон. Большинство исследований по изучению влияния токсикантов на зоопланктон проводятся в лабораторных условиях на отдельных особях и включают ограниченное число культивируемых в лаборатории видов (Методика..., 1999; Methods..., 2000). Такие опыты дают возможность изучить воздействие отдельных токсических веществ на гидробионтов и являются основным звеном в системе обоснования ПДК (Лесников, 1979). С помощью острых токсических тестов можно достаточно быстро получить информацию о токсичности отдельных веществ. Однако, до сих пор обсуждается проблема переноса результатов лабораторных опытов на природные объекты. Система ПДК, основанная на биотестирова-

нии, не способна дать научную основу для экологического нормирования загрязнителей, поступающих в водоемы (Моисеенко, 2005).

В настоящее время наиболее перспективным методом оценки потенциальной опасности загрязнителей является использование микроэкосистем с многовидовыми сообществами, то есть систем максимально приближенных к природным условиям (Crossland, LaPoint, 1992; Williams et al., 2002).

Для выявления значимости климатических условий в чувствительности популяций и сообществ зоопланктона был проведен ряд экспериментов в двух природно-климатических регионах – на юге Западной Сибири (окрестности г. Карасук, Новосибирская обл., Россия) и в восточной части Центральной Европы (г. Лейпциг, Германия). Изучали влияние пиретроидного инсектицида эсфенвалерата. В лабораторных условиях была определена чувствительность отдельных видов зоопланктона из природных популяций к эсфенвалерату, в лабораторно-полевых исследованиях с использованием экспериментальных микроэкосистем (микрокосм) была изучена чувствительность их сообществ. На юге Западной Сибири было исследовано 7 видов зоопланктона (*Daphnia pulex*, *D. longispina*, *D. magna*, *Simocephalus vetulus*, *Scapholeberis mucronata*, *Cyclops strenuus*, *Eudiaptomus graciloides*), в Центральной Европе – 5 (*D. pulex*, *D. longispina*, *S. vetulus*, *Ceriodaphnia reticulata*, *Megacyclops viridis*), общими для обоих регионов были 3 вида. В качестве показателя токсичности использовали среднелетальную концентрацию (ЛК50) для разных временных интервалов – от 24 до 96 ч. Экспозиция инсектицидом во всех лабораторных опытах составляла 24 часа. На основе полученных значений ЛК50 были построены графики распределения чувствительности видов в сообществе. Чувствительность зоопланктона из водоёмов юга Западной Сибири изменялась от 0,04 до 1,18 мкг/л и увеличивалась в ряду: *D. magna* → *E. graciloides* → *C. strenuus* → *S. mucronata* → *S. vetulus* → *D. longispina* → *D. pulex*. В водоёмах Центральной Европы – от 0,02 до 2,49 мкг/л и увеличивалась в ряду: *S. vetulus* → *M. viridis* → *C. reticulate* → *D. longispina* → *D. pulex*. Несмотря на различия в чувствительности *S. vetulus*, значения потенциально опасных концентраций для 5 и 50% видов (концентрации, при которых гибнет 5 и 50% видов из состава сообщества) зоопланктона исследованных регионов не различались достоверно (на юге Западной Сибири – 0,05 и 0,44 мкг/л, соответственно, в Центральной Европе – 0,01 и 0,3 мкг/л, соответственно). Чувствительность *D. magna* из лабораторной культуры достоверно выше таковой из природной популяции, значения ЛК50(96) составили 0,47 и 1,18 мкг/л, соответственно ($p < 0,01$). Таким образом,

широко применяемый лабораторный тест-объект *D. magna* малоэффективен при прогнозировании последствий применения эсфенвалерата. Чувствительность этого вида из лабораторной популяции достоверно ниже чувствительности двух из семи протестированных видов зоопланктона естественных водоемов. Кроме того, природная популяция данного вида обладает значительно большей устойчивостью к эсфенвалерату, что говорит о низкой реалистичности при использовании лабораторной популяции *D. magna* в качестве тест-объекта.

Для исследования влияния эсфенвалерата на сообщества зоопланктона создавали микрокосмы объемом 60 л, которые были расположены на территории Карасукского научного стационара ИСиЭЖ СО РАН (Новосибирская область) и на территории Центра Гельмгольца по изучению окружающей среды (UFZ, г. Лейпциг, Германия). Изучали воздействие трёх концентраций эсфенвалерата (0,03, 0,3 и 3 мкг/л) в 6 повторностях для каждой, в качестве контрольных использовали микрокосмы без внесения инсектицида в 10 повторностях. Результаты экспериментов показали, что однократные кратковременные воздействия эсфенвалерата в исследованных концентрациях могут вызывать изменения в видовом составе, доминирующем комплексе и соотношении групп зоопланктона с разной чувствительностью. Продолжительность и величина изменений зависит от концентрации токсиканта. Особенность реагирования зоопланктонного сообщества на воздействие низкой концентрации (0,03 мкг/л) – увеличение численности крупных фильтраторов при сохранении видового состава сообщества. Реакция сообществ микрокосм на юге Западной Сибири и в Центральной Европе на воздействие разных концентраций эсфенвалерата при однократном применении была схожей, несмотря на различия в динамике доминирующих видов в контроле.

Трёхкратное внесение эсфенвалерата с интервалом в 30 суток приводило к большим различиям в динамике общей численности зоопланктона микрокосм юга Западной Сибири и Центральной Европы, чем при однократном воздействии. Первое и второе воздействие низкой (0,03 мкг/л) и средней (0,3 мкг/л) концентраций эсфенвалерата приводили к достоверному увеличению общей численности зоопланктона в микрокосмах обоих регионов. После третьего воздействия средней концентрации в микрокосмах Центральной Европы происходило снижение общей численности зоопланктона, чего не наблюдалось на юге Западной Сибири. Увеличение численности зоопланктона происходило за счет нескольких устойчивых мелких видов с высокой скоростью размножения, которые, очевидно, получали преимущество при снижении

численности крупных видов фильтраторов. При трехкратном воздействии высокой (3 мг/л) концентрации эсфенвалерата были отмечены общие тенденции в реакции зоопланктона микрокосм обоих регионов. С каждым внесением токсиканта снижался наносимый сообществу ущерб. Происходил так называемый «отбор на повышенную устойчивость» (Строганов, 1973). Восстановление численности после токсических воздействий происходило быстрее в микрокосмах Центральной Европы, что, вероятно, было вызвано более стабильным температурным режимом до конца исследований.

Таким образом, оценка токсичности химических веществ, основанная на результатах стандартных токсических тестов с использованием лабораторных популяций, не всегда обладает высокой реалистичностью и прогностической способностью. Использование разных видов из природных популяций для лабораторных токсических тестов, а также изучение ответных реакций сообществ зоопланктона позволяют повысить реалистичность получаемых данных при их переносе на природные объекты.

Результаты исследования свидетельствуют о схожести реакции зоопланктонных сообществ из разных регионов на внесение инсектицида, что говорит о возможности применения сходных стандартов при оценке и прогнозировании потенциальной опасности химических инсектицидов в разных природно-климатических регионах.

Адсорбция углеводородов природными сорбентами

С.В. Абрамов, З.И. Шарипов, А.С. Пименова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Для ликвидации нефтяных разливов с поверхности почвы и воды используются сорбенты, которые классифицируются по различным признакам: по назначению, по способу утилизации, по исходному сырью, по характеру смачиваемости, плавучести, пористости структуры. Особое место занимают природные сорбенты, содержащие в качестве основного вещества целлюлозу.

Древесина содержит от 40 до 50% целлюлозы, солома – 30%, мох – 45%, торф – 35–40%. Основу мха и торфа составляют твердые полимеры целлюлозной природы, гуминовые кислоты, лигнин, гемицеллюлоза (гидрофильная часть) и минеральные компоненты.

Таблица 1. Свойства сорбентов

Свойства сорбентов	Опилки	<i>Nature corb</i>	<i>Sphagnum</i>	торф	АУ
Осветляющая способность по МГ мг/г	20–22	43–46	37–40	20–24	75,3–80
Адсорбционная емкость по йоду, %	44,3	58, 5	57,7	55,2	60,0

Таблица 2. Основные характеристики сорбентов

№ п/п	Сорбент	НЕ г/г	Плавучесть ч
1	<i>Nature Corby</i>	12,5	48
2	Активированный уголь	15,7	48
3	<i>Sphagnum Dill</i>	5,8	96
4	опилки	8–10	98

Целью данного исследования является изучение адсорбционной активности природных сорбентов в зависимости от температуры.

Объектами исследования были взяты *Sphagnum Dill* (Россия), *Nature Corb* (Канада), активированный уголь, древесные опилки разной степени дисперсности.

Осветляющую способность определяли по количеству красителя метиленового голубого (МГ), поглощенного из раствора, адсорбционную емкость – по изменению концентрации йода в растворе. Концентрация МГ в растворе до и после адсорбции определяется методом электро-

Таблица 3. Зависимость нефтепоглощения углеводородов опилками (г/г адсорбента) от температуры

Углеводород	Вязкость, η , 10^{-3} Па • с 0 °С	Вязкость, η , 10^{-3} Па • с +10 °С	НЕ, 0 °С	НЕ, +10 °С
Октан	0,710	0,618	4,86	5,34
Пентан	0,278	0,254	6,84	8,0
Бензин	0,73	0,52	5,46	6,04
Бензол	–	0,65	5,82	5,97
Толуол	0,771	0,668	5,05	5,87
Керосин	2,2	1,5	6,0	6,2
Масло	1100	987	9,73	8,96

фотоколориметрии на приборе EVOLUTION-201.

Как показали исследования, большей адсорбционной емкостью обладает, безусловно, активированный уголь. Мох (*Nature corb*) незначительно отличается от сфагнома, произрастающего в Сибири.

Сравнение эффективности сорбции объектов исследования проводилось по следующим показателям: нефтеемкость, плавучесть, степень перехода углеводородов в воду, водопоглощение. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Адсорбцию перечисленных сорбентов проводили при расширенном диапазоне температуры воздуха и воды: +10°C, 0°C для утилизации нефти с водной поверхности. При указанных температурах вязкость нефти и углеводородов изменяется, следовательно, адсорбционная емкость будет зависеть от температуры (табл. 2).

Установлено, что нефтепоглощение является функцией таких величин как плотности, молекулярной массы, температуры и вязкости. Для использования опилок в практических целях предварительно необходимо определить состав углеводородов, что бы адекватно оценить количество адсорбента.

Таким образом, преимущества природных сорбентов состоят в безопасности их для окружающей среды, людей и животных. После использования сорбент утилизируется как дополнительное топливо. Потенциальные ресурсы опилок в Томской области велики, недороги, следовательно, должны иметь практическое применение.

Автоматизированный контроль содержания хлорид-ионов в сточных водах

А.Ю. Башарова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Н. Вторушина

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

Охрана и рациональное использование водных ресурсов представляют собой важнейшую проблему в современном мире. При использовании воды в производственных технологических процессах и в быту она загрязняется различными неорганическими и органическими веществами, как в дисперсном, так и растворенном состоянии, т.е. образуются сточные воды, требующие очистки и обезвреживания для повторного использования в замкнутых системах водоснабжения или при сбросе в естественные водоемы.

В составе инженерных коммуникаций большинства промышленных предприятий и коммунального хозяйства населенных пунктов имеется комплекс канализационных сетей и сооружений, с помощью которых осуществляется водоотведение, предварительная и глубокая обработка сточных вод [1]. В настоящее время процесс контроля параметров сточных вод до очистных сооружений и после очистных мероприятий проводят в основном вручную. Отбор проб, пробоподготовка, проведение анализа, обработка результатов требуют определенных временных ресурсов и высокой квалификации персонала. Перечень контролируемых параметров сточных вод достаточно широк и регламентирован нормативной документацией. Однако в связи с серьезным ужесточением требований по воздействию на окружающую среду (сброс сточных вод и т.д.) становится актуальной задача автоматизации контроля параметров сточных вод [ФЗ-219]. В данной работе рассмотрен вопрос возможности автоматизации контроля содержания хлорид-ионов в проточных системах.

Спектр методов по определению хлорид-ионов в водной среде достаточно широк: различные варианты титрования (йодометрия, меркуриметрия, аргентометрия), применение ионитов, метод Пейлина, ионометрический метод и др.

В современном мире переход на автоматизированные системы слежения за параметрами водной среды наиболее актуальная задача. Однако не все методы могут быть реализованы в автоматизированном режиме. Например, по причине сложности нивелирования мешающих факторов при анализе конкретного объекта, невозможности проведения анализа без участия оператора и т.д. Применительно к решению задачи контроля хлорид-ионов в водной среде по возможности автоматизации и дешевизне наиболее подходит метод ионометрии.

Метод ионометрии - вариант потенциометрического анализа, в котором напрямую измеряется активность иона в растворе. Измерения производят при помощи пары электродов, погружаемых в анализируемый раствор. Один из электродов – измерительный (ионоселективный), другой – электрод сравнения [3]. Ионометрия удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1–2 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается, прежде всего, простотой и дешевизной измерительных приборов.

При реализации ионометрии в автоматическом режиме встает ряд основных задач: каким образом определять работоспособность ионсе-

лективного электрода (датчика), каким способом определять концентрацию контролируемого элемента и т.д. Существуют три практических приема определения концентрации исследуемых ионов: метод градуировки электрода, метод градуировочного графика и метод добавок. Реализация метода добавок в автоматическом режиме подразумевает использование точного расходомера, который существенно увеличит стоимость комплекса. В данной работе рассматривается возможность проведения автокалибровки датчика непосредственно в исследуемом объекте. Работоспособность датчика определяется в автоматическом режиме через определенные временные интервалы путем генерирования определенного количества хлорид-ионов в замкнутом объеме, где находится ионселективный электрод, и последующей регистрацией датчиком полученного содержания хлорид-ионов.

Таким образом, была показана возможность автоматизации контроля концентрации хлорид-ионов в сточных водах методом ионометрии. Предложена конструкция, позволяющая проводить автокалибровку датчика в исследуемом растворе.

Список литературы

1. Инженерная защита водной среды / А.Г. Ветошкин. – Изд-во «Лань», 2014. – 416 с.
2. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков / Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин. – М.: Высшая школа, 2003. – 344 с.
3. Справочник инженера-эколога / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ю. Шеметов. – Изд-во «Недра», 1999. – Ч.1. Вода. – 732 с.
4. ФЗ-219 «О внесении изменений в ФЗ «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты РФ».

Экологический мониторинг содержания хрома (VI) и железа (III) в природных и сточных водах

К.А. Булыгина

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kseniab66@mail.ru

Значительная биологическая роль ионов хрома и железа определяет необходимость контроля их содержания в водах различного происхождения. Известно, что железо и хром часто сопутствуют друг другу в объектах окружающей среды и промышленных образцах. В настоящее время известны достаточно чувствительные и избирательные спектро-

фотометрические методики последовательного определения хрома с дифенилкарбазидом и железа с ортофенантролином [1]. При этом возможно проявление мешающего влияния железа, требующего устранения химическими способами.

В связи с развитием аналитической химии в направлении экспрессности и компьютеризации методов анализа актуальным является разработка методики совместного определения железа и хрома из одной пробы. Эта задача может быть решена с использованием смешанного фотометрического реактива и математических приемов обработки сигналов.

Таким образом, целью данной работы является изучение возможности совместного фотометрического определения хрома(VI) и железа(III) со смешанным реактивом (дефинилкарбазид и ортофенантролин).

Для исследования возможности совместного определения хрома(VI) и железа(III) были изучены их индивидуальные спектры поглощения с дифенилкарбазидом и ортофенантролином в их смеси в присутствии смешанного реактива в кислой среде. Спектры снимали на спектрометре Agilent Cary 60 UV-Vis в интервале длин волн от 300 до 800 нм с разрешением 10 нм. Найдено, спектры комплексов достаточно сильно перекрываются, но условие аддитивности в этом случае выполняется.

Для определения индивидуальных веществ в данном случае необходимо применение математических приемов обработки сложных перекрывающихся сигналов. Для получения информации о содержании отдельных компонентов в смеси применяют подходы, связанные с выделением отдельного сигнала из перекрывающегося контура (методы подгонки кривых, многомерное разрешение), либо с использованием общего контура без его разделения (методы многомерной калибровки, метод Фирордта и др.) [2, 3]. В данной работе предлагается использовать модифицированный метод стандартных добавок. Метод не требует применения сложных процедур разрешения и является достаточно точным при выполнении условия аддитивности перекрывающихся сигналов и закона поглощения для отдельных комплексов [2, 3].

Для модифицированного метода стандартных добавок (H-point method) требуется получить серию совместных сигналов, где к исследуемой пробе последовательно делаются добавки второго компонента в смеси. Метод основан на построении градуировочных характеристик по полученной серии сигналов при двух длинах волн. Точка пересечения градуировочных графиков используется для определения концентрации

двух компонентов в смеси.

В данной работе получены серии спектрофотометрических сигналов хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин) при их различном соотношении в смеси путем последовательных добавок железа (III) и хрома (VI) соответственно. Предварительно определили пару длин волн, при которой определение концентраций двух компонентов в смеси будет вносить наименьшую систематическую погрешность. Затем получили градуировочные графики при выбранных двух длинах волн. По точке пересечения двух градуировочных графиков определяли концентрации первого компонента в смеси: хрома (VI) и железа (III). Концентрацию второго компонента в смеси определяли из значения оптической плотности в точке пересечения двух градуировочных графиков при выбранной длине волны. Найдено, что ошибка определения концентрации железа и хрома относительно известного введенного значения не превышает 13 %.

Таким образом, в работе показана возможность применения методики спектрофотометрического определения железа (III) и хрома (VI) со смешанным реактивом при использовании модифицированного метода стандартных добавок. Предлагаемая методика расширяет круг использования известных методик спектрофотометрического определения ионов железа и хрома и может быть использована для контроля их содержания в природных и сточных водах.

Список литературы

1. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с пол. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
2. Rerg F.B., Falw P.C. // *Analyst.*, 1988. – Vol.113. – P.1011–1016.
3. Abdollahi H. // *Analytica Chimica Acta.*, 2001. – V.442. – P.327–336.

Сорбция радионуклидов из водных сред композитными сорбентами на основе металлических нанотрубок

М.М. Васильева

Научный руководитель – доцент М.В. Чубик

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

Загрязнение природных вод радиоактивными веществами вредно не только само по себе, но и тем, что приводит к повышенной ради-

оактивности водорослей, рыб и живых организмов, которые обладают способностью накапливать и концентрировать радиоактивные вещества [1].

Широкие применение находят сорбционные методы очистки воды от трансурановых элементов. Данные методы позволяют очистить сточные воды до необходимого уровня активности [2].

Предпосылками для данных исследований является актуальная на данный момент проблема радиоактивного поражения экосистемы и биосферы в случае чрезвычайной ситуации, а также обезвреживание, захоронение и утилизация радиоактивных отходов, в том числе и промышленных стоков. Человечество нуждается во введении принципиально новых, рациональных и экономически выгодных технологий для выполнения задач обезвреживания радиоактивных отходов. Первым этапом в разработке такой технологии является исследование сорбционных особенностей материалов и выявление наиболее эффективного сорбента.

Цель данной работы заключается в исследовании сорбционных свойств биосорбента для возможного создания принципиально нового, композитного сорбента на основе наночастиц оксидов металлов культивированных с мицелием плесневых грибов рода *Aspergillus niger*.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение композитного сорбента на основе мицелия плесневых грибов рода *A.niger* и наночастиц оксида меди и нанотрубок оксида титана;
2. Изучение структуры роста сорбента и осаждения наночастиц на мицелий;
3. Изучение сорбционной активности сорбента в промышленных водах.

Для изучения структуры роста и культивации мицелия с наноматериалом использовали сканирующую электронную микроскопию. Исследования проводились в лаборатории МИНОЦ на базе НИ ТПУ, Института природных ресурсов. Полученные снимки наглядно доказывают успешное осаждение нанотрубок и наночастиц на мицелий.

Кинетические исследования проводились путем изменения навески сорбента, в то время как концентрация оставалась неизменной. Для разрушения агломератов применяли ультразвуковую диспергацию. Время контакта сорбента с раствором составляло не менее 24 часов. По окончании процесса сорбции замерялась массовая концентрация уранил-ионов.

Исследования свойств сорбента проводились на пробах технологи-

Таблица 1. Зависимость степени сорбции (S, %) в водной среде стока завода (масса сорбента 1 г. влажного веса)

	Масса сорбента, грамм	1	2	3	4	5	Средняя концентрация уранил-иона, мкг/л	Степень сорбции, %
Сток завода		749,5	751	751,3	745,5	747,5	748,96	
<i>A.niger</i> + TiO ₂	1	253,1	251,6	249,9	252,3	252,3	252,27	66,31
		252,8	254,2	251,6	253	251,9		
<i>A.niger</i> + CuO	1	93,8	94,1	92,53	92,85	93,09	94,69	87,35
		96,7	96,2	96,6	95,67	95,4		

ческих сточных вод предприятия по переработке радиоактивного сырья.

Таким образом, в ходе кинетических исследований были определены наиболее эффективные сорбенты. Проведенный анализ сорбции композитным сорбентом уранил ионов в сточных водах предприятия по переработке радиоактивного сырья показывает, что биосорбент на основе наночастиц оксида меди имеет наиболее высокую степень сорбции, которая составляет 87,35 % в отличие от сорбента на основе оксида титана 66,31 %, результаты представлены в таблице 1.

Список литературы

1. Xu, Mingze; Wei, Guodong et al Titanate Nanotubes as a Promising Absorbent for High Effective Radioactive Uranium Ions Uptake // Journal of Nanoscience and Nanotechnology.– Vol.12.– №8– P.6374–6379.
2. А.А.Боголепов, Г.Н. Пшинко, Б.Ю. Корнилович Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащей уран. Химия и технология воды, 2007.–Т.29.– №1.– С.18–26.

Сорбенты на основе лузги гречихи для очистки воды от соединений никеля

О.О. Вторушина, Д.А. Субботина, Е.А. Абызова, А.В. Куталова
Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, b.aleksandra.2132@mail.ru

Алтайский край является одним из наиболее развитых агропромышленных регионов России, на его территории находятся крупные зерноперерабатывающие предприятия, которые производят муку, масло,

различные виды круп (гречиха, пшено, ячмень, кукуруза, лен), хлебобулочные изделия и т.п. В процессе переработки сельскохозяйственной продукции образуется большое количество отходов: лузга, костра льна, жмых, ботва и шелуха. Их накопление является проблемой для производителя, т.к. их размещение требует больших территорий. Поэтому вопрос утилизации сельскохозяйственных отходов является актуальным.

Благодаря рыхлой структуре отходы растениеводства способны поглощать различные вещества, растворенные в воде. Это свойство позволяет использовать их в качестве сорбентов для очистки воды.

Нами в качестве материалов для исследования была выбрана лузга гречихи, с целью увеличения сорбционных свойств которой проводилась модификация ортофосфорной и соляной кислотами, а также гидроксидом натрия. Сорбционная способность изучалась на примере ионов никеля.

Первоначально были исследованы механические свойства сорбента. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства шелухи гречихи

Модификатор	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем макропор, г воды/г сорбента	pH водной вытяжки в золе
–	99,60	6,12	1,06	2,51	12
NaOH	97,92	3,96	1,24	8,86	12
H ₃ PO ₄	96,40	1,98	0,53	8,08	5
HCl	99,80	2,00	1,27	8,52	5

Из таблицы видно, что все материалы обладают достаточно высокой механической прочностью и малой зольностью. На основании полученных результатов по определению pH водной вытяжки в золе можно предположить, что при модификации кислотами натрия из лузги выщелачивается. При щелочной же обработке его содержание не уменьшается. Это говорит о том, что натрия потенциально может быть обменным катионом. Таким образом, процесс очистки на полученных сорбентах имеет не только сорбционный характер, но и также ионообменный.

Для изучения динамических характеристик сорбции пропускали раствор сульфата никеля с концентрацией ионов никеля 5 мг/л через слой сорбента массой 20 г. С целью повторного использования сорбента

проведена его регенерация, после чего снова снята данная зависимость. Результаты приведены на рисунке 1. Из рисунка видно, что на свежеприготовленном и отрегенированном материале очистка протекает практически одинаково – максимальная эффективность соответствует пропусканию первых порций раствора и составляет 74% у свежеприготовленного и 86% у материала после регенерации, после чего плавно снижается в обоих случаях. Всего навеской материала удалось очистить объем раствора около 20 л (1,0 уд. л/г).

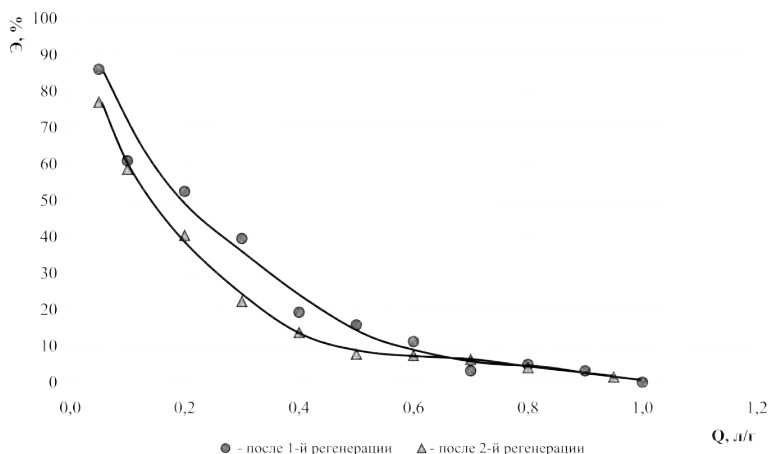


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов никеля от удельного объема (Q) на лузге гречихи, модифицированной гидроксидом натрия

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о возможности использования лузги гречихи в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля. При этом перспективным является поиск других способов активации, позволяющих более эффективно производить сорбцию.

Контроль содержания висмута у животных с применением вольтамперометрии

А.С. Ключников¹, Т.С. Глызина¹, Э.В. Горчаков²

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Э.В. Горчаков

¹*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, inosine@mail.ru*

²*Ставропольский государственный аграрный университет
Россия, г. Ставрополь*

Показана возможность использования вольтамперометрии для определения содержания висмута в организме животных. Для контроля висмута используются графитовые электроды в режиме «in situ» в присутствии ионов золота (III) методом ИВ.

Висмут является важным элементом входящий в состав препаратов для лечения воспалительных заболеваний млекопитающих. Висмут относится к токсичным ультрамикроэлементам [1]. Висмут индуцирует синтез низкомолекулярных белков, образует внутриклеточные включения в эпителии почечных канальцев. Этот элемент обладает генотоксичными и мутагенными свойствами. Интоксикация обычно наблюдается лишь при длительном воздействии на организм солей висмута в больших дозах.

Для определения микроколичеств висмута большой популярностью пользуется инверсионная вольтамперометрия. В данной работе проведен выбор оптимальных условий определения висмута с использованием графитового электрода в режиме «in situ» в присутствии ионов золота (III) методом ИВ.

Все реактивы использовали аналитической чистоты, растворы были приготовлены на дистиллированной воде. Раствор висмута получали непосредственно перед измерениями. Вольтамперограммы, регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-4 (ООО «ТомАналит» г. Томск) с тремя закрытыми электрохимическими ячейками объемом 20 мл. Перемешивание раствора проводили путем вибрации индикаторного электрода.

В работе была поставлена задача снизить предел и нижнюю границу определяемых содержаний и увеличить интервал определяемых содержаний висмута(III) по пикам селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения Au_2Bi , полученном после электроконцентрирования бинарного осадка золото-висмут на графитовом электроде методом инверсионной вольтамперометрии [2, 3].

Поставленная задача достигалась тем, что проводили накопление

висмута на стеклоуглеродном или импрегнированном полиэтиленом с парафином графитовых электродах в перемешиваемом растворе в режиме «in situ» в присутствии ионов золота (III) при потенциалах электролиза от $-0,30$ до $-1,10$ В в фонах $0,5\text{--}1$ М HNO_3 или $0,5\text{--}1$ М HCl в течение $60\text{--}120$ из интерметаллического соединения Au_2Bi при скорости развертки потенциала $60\text{--}100$ мВ/с В, концентрацию ионов висмута (III) определяли по величине площадей под вольтамперными кривыми в диапазоне потенциалов от $0,05$ до $+0,20$ В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода методом добавок аттестованных смесей. Фоны $1\text{--}0,5$ М HNO_3 или $0,5\text{--}1$ М HCl , позволяют определять низкие содержания ионов висмута (III) с хорошей воспроизводимостью. Самый высокий коэффициент чувствительности наблюдался на фонах $0,5\text{--}1$ М HNO_3 и $0,5\text{--}1$ М HCl Линейная зависимость анодного максимума от концентрации наблюдается в области $0,02\text{--}1$ мкг/дм³, что позволило создать методику определения висмута в растворах.

Список литературы

1. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение висмута в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Известия ТПУ, 2009.— Т.314.— №3.— С.71–73.
2. Глызина Т.С., Колпакова Н.А., Шеховцова Н.С. Исследование процессов электроокисления осадков висмут-платина с поверхности графитовых электродов. // Ползуновский вестник, 2009.— №3.— С.197–200.
3. Колпакова Н.А., Глызина Т.С., Горчаков Э.В. Способ определения висмута в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии. Патент РФ №2367937 от 20.09.2009 г.

Экологическая оценка безопасности сбора дикорастущего лекарственного растительного сырья Центрального Черноземья на примере Воронежской области

Н.А. Дьякова, А.А. Мындра

Научный руководитель – д.фарм.н., декан фарм. факультета А.И. Сливкин

Воронежский государственный университет

394026, Россия, г. Воронеж, пл. Университетская, 1, Ninochka_V89@mail.ru

В последние десятилетия ввиду ухудшения экологической обстановки, все острее стоит проблема полного обеспечения отечественной медицины доброкачественным лекарственным растительным сырьем (ЛРС). Наиболее выражено это коснулось регионов с повышенной ан-

тропической активностью, к которым относятся и области Центральной России, в частности, Воронежская. К одним из приоритетных загрязнителей ЛРС следует отнести хлорорганические пестициды. Даже те из них, использование которых в настоящее время запрещено на территории РФ (ДДТ, ГХЦГ), разлагаются в среднем около 30 лет. Продукты распада этих пестицидов обладают полувolatile свойствами, в результате чего возможно их распространение на большие расстояния [1, 2].

Современная нормативная документация РФ не нормирует содержание пестицидов в ЛРС. Появившийся недавно проект фармакопейной статьи для государственной фармакопеи XIII издания «Определение содержания остаточных пестицидов в ЛРС и лекарственных растительных препаратах» приводит пределы допустимого содержания ГХЦГ и его изомеров и ДДТ и его метаболитов не более 0,1 мг/кг для обоих поллютантов, что соответствует используемым ранее гигиеническим нормативам для пищевых продуктов, а также почвы [3].

Для оценки экологического состояния верхних слоев почв и ЛРС Воронежской области в отношении загрязнения пестицидами были выбраны основные точки отбора образцов на основе предварительного анализа литературы, который показал, что уровень химизации в сельском хозяйстве в последние 10–15 лет был максимальным в Лискинском районе (до 36,2 кг/га) и высоким (более 30 кг/га) в 9 районах интенсивного агропромышленного освоения, расположенных в западной части области: Острогожском, Верхнехавском, Ольховатском, Панинском, Подгоренском, Рамонском, Репьевском, Россошанском, Семилукском. Минимальная химизация (8–12 кг/га) наблюдалась в 6 районах области (Новохоперский, Воробьевский, Грибановский, Петропавловский, Терновский, Эртильский) и Борисоглебском городском округе, большинство которых расположено в восточном секторе области. Отбор образцов проводили в местах, соответствующих для сбора ЛРС, вдали от объектов хозяйственной деятельности [2]. В качестве растительных объектов исследования целесообразно было выбрать траву горца птичьего (*Polygonum aviculare* L.), траву полыни горькой (*Artemisia absinthium* L.), траву тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.), траву пустырника пятилопастного (*Leonurus quinquelobatus* Gilib.), листья подорожника большого (*Plantago major* L.), листья крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.), цветки липы сердцевидной (*Tilia cordata* Mill.), цветки пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.), корни одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale* F.H.Wigg), корни лопуха обыкновенного (*Arctium lappa* L.). Это характерные представители как естественных растительных сообществ, так и урбанофлоры, заготавливаемых преи-

мущественно от дикорастущего ЛРС, в том числе в Центральном Черноземье.

Наши исследования были проведены на газовом хроматографе «Цвет 500М». Результаты хроматографических исследований образцов верхних слоев почв и ЛРС, отобранных на территории Воронежской области, показали отсутствие хлорорганических пестицидов в анализируемом материале: содержание α, β, γ -изомеров ГХЦГ составляло для всех образцов менее 0,001 мг/кг, а для ДДТ и его метаболитов – менее 0,007 мг/кг. На основании этих данных можно сделать вывод о полном экологическом благополучии почв Воронежской области, а также ЛРС и культурных растений, на них произрастающих, по отношению к загрязнению хлорорганическими пестицидами.

Исследования выполнены при поддержке гранта президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-3733.2015.5).

Список литературы

1. Гапонов С.П., Сливкин А.И., Великанова Н.А. // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ: Мат. 5-й Международ. научно-метод. конф. «Фармобразование-2013», Воронеж, 16–18 апреля 2013 г. – Воронеж, 2013. – С.245–247.
2. Заряева Е.В. // Вестник новых медицинских технологий, 2011. – Т.XVIII. – №2. – С.476–478.
3. <http://www.rosminzdrav.ru/> (Список общих фармакопейных статей и фармакопейных статей).

Исследование группового состава торфа месторождения «Газопроводное»

А.В. Егорова

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Маслов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, egorova3105@mail.ru

Торф является органической породой, образующейся в результате скопления остатков болотных растений, которые подвергаются разложению при недостатке кислорода и избыточной влажности.

Целью данной работы является определение направлений использования торфов месторождения «Газопроводное». Для этого были определены их технический и групповой состав [1].

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Сравним полученные результаты с литературными данными для торфов этого типа характерных для европейской территории России (табл. 2) [2, 3].

Анализируя полученные результаты видно, что групповой состав торфа месторождения «Газопроводное» практически по всем показателям соответствует пределам из литературных источников. Содержание ВРВ+ЛГВ во всех пробах верхового торфа, кроме 125–150, и содержание лигнина в пробе 200–225 незначительно превышают эти пределы.

Следует отметить высокое содержание битумов в исследуемых торфах, которое колеблется от 5,8 до 10%, что свидетельствует о возможности использования торфов данного месторождения для получения битумов, кроме того нижние слои торфа 200–300 см имеют содержание гуминовых кислот от 35,6–41,3% и могут служить сырьем для получения гуминовых препаратов.

Таблица 1. Групповой состав торфа

Объект исследования	Б, % ОМ	ВРВ + ЛГВ, % ОМ	ГК, % ОМ	ФК, % ОМ	Л, % ОМ	Ц, % ОМ	Суммарный выход, % ОМ	Ошибка, %
0–25, В	6,6	46,5	17,3	14,8	10,9	4,2	100,3	0,3
25–50, В	7,7	39,4	23,3	17,3	11,5	2,2	101,4	1,4
50–75, В	9,6	34,6	21,5	23,2	7,3	4,9	101,1	1,1
75–100, В	10,0	33,6	22,1	15,8	11,0	6,2	98,7	1,3
100–125, В	9,5	34,7	23,8	16,7	15,1	0,2	100	0
125–150, В	9,2	30,8	24,9	15,3	13,1	4,8	98,1	1,9
150–175, В	6,9	33,2	27,8	24,7	8,0	1,0	101,6	1,6
200–225, П	6,8	26,4	35,6	12,0	15,2	3,1	99,1	0,9
275–300, Н	5,8	31,9	41,3	11,5	9,8	1,3	101,6	1,6

Таблица 2. Групповой состав органической массы торфа, % [1]

Тип торфа	Битумы	ВРВ + ЛГВ	ГК	ФК	Ц	Л
Низинный	1,2–12,5	9,2–45,8	18,6–55,5	5,0–27,9	0,0–9,0	1,2–12,5
Переходный	2,2–13,7	6,9–51,5	11,7–52,5	18,6–55,5	0,0–15,9	1,9–14,3
Верховой	1,2–17,7	9,0–33,1	4,6–49,9	10,0–30,4	0,7–20,7	0,0–21,1

Таким образом, торфа данного месторождения можно использовать для производства продукции химической переработки торфа.

Список литературы

1. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения.– Минск, «Наука и техника», 1975.– 320 с.
2. Яцевич Ф.С. Торф – сырье для химической переработки (Физико-технические основы).– Мн.: Наука и техника, 1981.– 136 с.
3. Раковский В.Е. Общая химическая технология торфа.– Москва, Ленинград. Государственное энергетическое издательство, 1949.– 366 с.

Концентрирование на фталоцианине меди антиоксидантной фракции ягодных соков

И.В. Кирсанова, Е.А. Газиева, А.В. Егошина
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Гавриленко

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

Антиоксиданты являются распространенным и коммерчески востребованным компонентом для медицины, фармацевтической и пищевой промышленности, косметологии и сельского хозяйства. К ним относятся флавоноиды, катехины, производные фенола, витамины и т.д. Свежевыжатые ягодные соки клюквы, брусники и черники являются богатым источником природных антиоксидантов.

Состав ягодных соков существенно отличается от экстракта масличных культур и содержит белки с незаменимыми аминокислотами и высокой степенью усвоения; жиры, жирнокислотный состав которых представлен, в основном (80–85%), ненасыщенными жирными кислотами, в особенности, линолевой кислотой (свыше 65%); витамины группы В, РР, токоферолы, а также макро- и микроэлементы.

В настоящее время для выделения антиоксидантов из ягодных соков существуют методы, основанные на жидкостной экстракции, которые имеют ряд серьезных недостатков. Одним из перспективных вариантов может быть использование хелатсодержащих сорбентов для исследования антиоксидантного состава ягодных соков и извлечения из них фракции антиоксидантов.

В качестве объектов исследования использован коммерческий сок жимолости, а также свежевыжатые технологические соки жимолости, брусники и черники, произведенные компанией «Красота СМ» г. Томска. Экстракт сока ягод пропускают через сорбент со слоем фталоци-

анина меди, что позволяет эффективно удерживать витамины и сопутствующие вещества за счет донорно-акцепторных взаимодействий неподеленных электронных пар атомов кислорода, серы или азота и электронодефицитного атома металла. При этом необходимо, чтобы атом металла находился в виде комплекса с органическим лигандом для предотвращения образования устойчивых комплексов и попадания металла в целевой продукт. Десорбция витаминной части растительного сырья с сорбента достигается путем пропускания небольшого количества гексана через сорбент. Полученный гексановый экстракт высушивают до вязкого или твердого состояния.

Методом ВЭЖХ установлено, что сок брусники содержит галловую, гентизиновую, хлорогеновую, кофейную, кумаровую и анисовую кислоты, эпикатехин и кверцетин; сок черники – галловую, кофейную, синапиновую и анисовую кислоты, катехин и эпикатехин; сок жимолости – галловую, хлорогеновую, кофейную и бензойную кислоты, катехин и эпикатехин. Результаты ГХ/МС определения веществ в экстракте антиоксидантов после жидкостной экстракции из облепихи и использования CuPhC показали возрастание количества извлеченного вещества в 1,2–2,6 раз.

Кроме того, такие вещества как эвгенол, изозвгенол, ацетованнилон, мегастигматриенон, геййкозан извлечены только ТФЭ на сорбенте с CuPhC. Применение для твердофазной экстракции CuPhC, позволяет на 27–40% увеличить количество основных извлекаемых соединений и усилить сорбцию остальных компонентов экстракта.

Общее содержание фенольных соединений и флавоноидов было определено титрованием с использованием реактива Фолина-Чокальтеу (таблица).

Обнаружено, что витамин В1 сорбируется практически полностью, кроме того частично извлекаются кофейная кислота и эпикатехин. Та-

Таблица 1. Суммарное содержание фенольных соединений и флавоноидов в соке

Сок	Σ фенольных соединений, г. танина/100 мл сока		Σ флавоноидов, г. кверцетина/100 мл сока	
	До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции
Жимолость	0,414±0,015	0,060±0,004	0,345±0,012	0,062±0,004
Брусника	0,473±0,020	0,050±0,004	0,394±0,016	0,080±0,004
Черника	0,290±0,010	0,052±0,008	0,242±0,009	0,070±0,005

ким образом полученный сорбент селективен по отношению к основным группам антиоксидантов. В конечном продукте возрастает содержание катехина и хлорогеновой кислоты, что может быть обусловлено каталитическим действием CuPhC .

Список литературы

1. Gavrilenko M.A. // J. Anal. Chem., 2009.– Vol.64.– P.571–573.
2. Z. Liang, C. L. Owens, G.-Y. Zhong, L. Cheng // Food Chemistry, 2011.– Vol.129.– P.940–950.
3. M.A. Gavrilenko, N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina // Procedia Chem., 2014.– Vol.10.– P.97–102.

Исследование конденсации п-толуидина с нитробензолом в щелочной среде

Т.А. Климова, Л.Е. Великоречина

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, klimovatanyusha@mail.ru

Производство полимерных материалов трудно представить без стабилизаторов, которые замедляют процессы ухудшения эксплуатационных показателей полимеров. Увеличение масштабов производства стабилизаторов связан с развитием производства синтетических каучуков, резин, пластических масс и других полимерных материалов. Разработка получения новых производных 4-нитродифениламина и/или 4-нитрозодифениламина позволит расширить спектр используемых стабилизаторов.

Реакция взаимодействия п-толуидина и нитробензола в щелочной среде с получением смеси замещённых 4-нитрозо и 4-нитродифениламина представляет собой пример нуклеофильного ароматического замещения водорода, и, уникальна тем, что дает высокий выход продуктов при мягких условиях без участия дополнительной отщепляющейся группы или окислителя. Кроме этого, реакция имеет коммерческое значение, так как она устраняет необходимость в применении галогенизированных ароматических соединений, вызывающих проблемы в области охраны окружающей среды в производстве замещенных ароматических аминов, что так часто волнует экологов. Внедрение способа в промышленное производство сдерживается технологической недоработкой отдельных стадий процесса.

До настоящего времени разработкой конденсации анилина и нитро-

бензола в щелочной среде занимались американские исследователи и, именно они, пришли к выводу о наибольшей эффективности использования гидроксида тетраметиламмония в данном процессе [1]. Одним из недостатков использования гидроксидов аммония является их низкая стабильность и термостойкость. Еще один недостаток заключается в применении относительно большого количества ароматического растворителя.

В России также проводятся исследования процесса конденсации анилина с нитробензолом. Так, например, в работе [2] процесс конденсации анилина и нитробензола также проводят в присутствии основания, но в качестве катализатора предлагают использовать высокоосновной полимерный анионит, содержащий четвертичную аммонийную группу.

В данной работе исследовали процесс конденсации нитробензола с *p*-толуидином с образованием продуктов: 4-метил-4'-нитродифениламина и 4-метил-4'-нитрозодифениламина. В качестве катализатора использовали сильное органическое основание – гидроксид тетраметиламмония, который получали обработкой хлорида тетраметиламмония водным раствором NaOH.

На первом этапе, используя литературные данные, было проанализировано влияние различных факторов на хорошо изученный процесс конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии катализаторов, с целью выбора предварительных параметров проведения процесса конденсации *p*-толуидина с нитробензолом. В результате были выбраны параметры проведения процесса конденсации *p*-толуидина с нитробензолом.

К водному раствору гидроксида тетраметиламмония добавляли *p*-толуидин для получения аниона *p*-толуидина, который является активным агентом нуклеофильного замещения атома водорода в ароматическом ядре нитробензола.

Процесс проводили при температуре 60 °C, в течении 6 часов. После окончания процесса в реакционную массу загружали воду. При этом происходил гидролиз остаточной соли *p*-толуидина с образованием непрореагировавшего *p*-толуидина и гидроксида тетраметиламмония. Для нейтрализации избыточной щелочности реакционной массы и, высвобождение катализатора гидроксида тетраметиламмония в виде хлорида тетраметиламмония, в реакционную массу постепенно добавляли соляную кислоту до значения pH 6,5–7,0.

В ходе проведения процесса наблюдалось постепенное окрашивание реакционной смеси до темного коричневого цвета. Появление окраски в реакционной массе свидетельствует о протекании реакции и

образовании продуктов реакции. По результатам тонкослойной хроматографии в реакционной массе кроме непрореагировавшего *n*-толуидина обнаружено два продукта реакции, предположительно 4-метил-4'-нитрозодифениламина и 3-метил-4'-нитродифениламина.

Список литературы

1. James M. Allman, James K. Bashkin, Roger K. Rains, Michael K. Stern. // Pat. USA №5608111, 1995.
2. Бочкарев В.В., Бондалетов В.Г., Юдина А.Н., Ларионова Л. Ф. // Патент РФ. №2369595, 2009.

Обеззараживание воды наносекундным электронным пучком

А.А. Курилова, А.В. Полосков

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

На сегодняшний день все более остро встает проблема обеззараживания сточных вод. Это связано с перенаселением планеты и, как следствие, с ростом потребления пресной воды (0,5–2% в год) [1]. Сброс неочищенных сточных вод в водные источники приводит к микробиологическим загрязнениям. В условиях роста микробной загрязненности воды, методов обеззараживания, применяемых на сегодняшний день, в скором времени будет недостаточно.

Бактерицидный эффект ионизирующего излучения (ИИ) обеспечивается его прямым (физическим) и косвенным (химическим) действием. При движении излучения через вещество, кроме ионизации и возбуждения, имеет место разрыв молекулярных связей, что приводит к поражению биологических тканей. Косвенное же действие ИИ обуславливается тем, что под его воздействием в воде образуются свободные радикалы, которые интенсивно реагируют друг с другом и с молекулами вещества [2]. Учитывая, что нас интересует обеззараживание воды, данный механизм приобретает дополнительную значимость.

В настоящее время известен эффективный способ обеззараживания вод воздействием непрерывного ионизирующего излучения. Однако в этом случае облучение всего объема очищаемой воды приводит к увеличению мощности источника ионизирующего излучения и усложняет защиту от него обслуживающего персонала. Импульсное же излучение имеет ряд преимуществ перед непрерывным. Во-первых, его использо-

вание является более экономичным, так как облучение в этом случае производится периодически, за счет чего сокращается расход энергии. Кроме того, разными группами ученых было установлено, что при использовании наносекундных электронных пучков эффективная стерилизующая доза снижается [3], что так же позволяет значительно уменьшить расход энергии, и является более безопасным для персонала.

Целью нашей работы является разработка методики обеззараживания сточных вод воздействием импульсного облучения пучками электронов.

Определение механизма воздействия облучения наносекундным электронным пучком на микроорганизмы сточных вод проводилось на примере кишечной палочки. Рабочую суспензию тест-культуры готовили из культуры *Escherihia coli*, выращенной на ГРМ агаре с добавлением 2 % глюкозы при температуре 37 °С в течение 46 часов. Для приготовления бактериальной взвеси культуру смывали с агара стерильной дистиллированной водой. Далее, стерильной дозированной пипеткой вносили в кюветы по 60 мкл микробной суспензии. Облучали электронным пучком (один импульс) на ускорителе ТЭУ-500 со следующими характеристиками: энергия электронов до 350 кэВ, выведенная энергия до 90 Дж, длительность импульса 60 нс, толщина фольги 150 мкм, поглощенная доза 2,5 Мрад в импульсе.

Далее производился посев облученных проб на чашки Петри со свежей плотной питательной средой. Параллельно проводили контроль культуры, контроль стерильности среды, а также контроль роста необлученной пробы.

Учет результатов производился через 25, 50 и 96 часов после облучения. Контроль культуры и контроль необлученной пробы показал наличие активного микробного роста уже через 25 часов, тогда как микробный рост на чашках с облученными пробами не был обнаружен не через 50, не через 96 часов.

После опытов с отдельными видами микроорганизмов предполагается провести аналогичное исследование с микробиоценозом. В результате данных исследований мы установим оптимальные условия (в том числе поглощенную дозу) для стерилизации сточных вод воздействием наносекундного электронного пучка, а также механизм воздействия и эффективную стерилизующую поглощенную дозу для отдельных видов бактерий.

Список литературы

1. <http://gia.ru>.
2. Туманян М.А., Каушанский Д.А. Радиационная стерилизация.– М.: Медицина, 1974.– 304 с.
3. Соковнин С.Ю. Дисс. ... докт. техн. наук.– Екатеринбург: Уральский государственный технический университет, 2005.– 247 с.

Извлечение микробиологических загрязнений из водных растворов

И.В. Мартемьянова

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

Томский политехнический университет

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

Введение

Среди различных видов загрязнений находящихся в гидросфере микробиологические примеси занимают особое место [1]. Прямую угрозу здоровью человека представляет бактериологическая загрязненность, которая определяется общим числом бактерий и микробов, находящихся в воде. Среди различных видов очистки воды от микробиологических загрязнений, сорбционный метод имеет особое значение. Создание новых видов, более эффективных микробиологических фильтровальных материалов остаётся актуальной задачей.

Теоретические основы

Для проведения исследования, были взяты полученные образцы микробиологических фильтровальных материалов на основе природного цеолита Шивиртуйского месторождения, модифицированные нановолокнами оксигидроксида алюминия. Образцы сорбентов были трёх фракционных составов: менее 0,1 мм, 0,1–0,5 мм и 0,5–1 мм.

Процесс микробиологической фильтрации через разработанные материалы осуществляется благодаря сочетанию процессов фильтрования и электрокинетической адсорбции.

Для сравнения образцов, определяли их структурные характеристики и сорбционную способность в процессе динамической фильтрации раствора обсеменённого культурой *Escherichia Coli*.

Экспериментальные результаты

С использованием метода тепловой десорбции азота, оценивали площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), значения удельного объема пор (P) исследуемых образцов и средний размер пор, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1. Определение структурных характеристик образцов сорбентов

Размер образца, мм	$S_{уд}$, м ² /г	P , см ³ /г	Средний размер пор, нм
Менее 0,1	59,13	0,025	1,718
0,1–0,5	45,62	0,02	1,715
0,5–1	43,17	0,018	1,715

Из таблицы видно, что с увеличением фракционного состава образца сорбента, у них уменьшаются значения удельной поверхности и удельного объема пор.

В работе определена эффективность фильтрации культуры *Escherichia Coli* (кишечная палочка) с концентрацией 10^7 КОЕ/см³, из модельного раствора через фильтровальные модули, заполненные исследуемыми материалами. В табл. 2. представлены сорбционные свойства рассматриваемых материалов.

У сорбента с размером фракции менее 0,1 мм наблюдается полная фильтрация микробиологических загрязнений, но низкая производительность. С увеличением фракционного состава образца наблюдается повышение скорости пропускания среды, но снижается степень очистки раствора.

Таблица 2. Определение сорбционной способности материалов в динамических условиях

Пропущенный объем, см ³	Размер фракции образца, мм		
	Фракция менее 0,1 мм	Фракция 0,1–0,5 мм	Фракция 0,5–1 мм
100	Роста нет	70 КОЕ/см ³	$2 \cdot 10^5$ КОЕ/см ³
200	Роста нет	$3,8 \cdot 10^2$ КОЕ/см ³	$7,3 \cdot 10^5$ КОЕ/см ³
300	Роста нет	$1,9 \cdot 10^3$ КОЕ/см ³	10^6 КОЕ/см ³
Скорость фильтрации, см ³ /час	30	100	110

Выводы

Разработаны образцы микробиологических адсорбентов. Определены удельная поверхность и удельный объём пор у полученных образцов, где данные значения возрастают с уменьшением фракционного состава образца. Выявлены фильтрационные свойства исследуемых образцов сорбентов, при извлечении культуры *Escherichia Coli* из модельного раствора. С уменьшением фракционного состава исследуемого образца степень извлечения микробиологического загрязнения возрастает, а скорость пропускания раствора снижается.

Список литературы

1. Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника, 1999.

Исследование загрязненной почвы нефтью шапшинской группы месторождений

Е.Е. Печенов

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.И. Левашова

Томский политехнический университет

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

На сегодняшний день проблема защиты природной среды в целом, и в частности очистки грунтов от загрязнения нефтью стоит достаточно остро, что и определяет актуальность данной темы [1]. Не смотря на использование современных методов в местах добычи, транспортировки и переработки нефтяных углеводородов степень загрязнения объектов природной среды остается очень высокой [2]. При попадании нефти и нефтепродуктов в почву изменяются ее физико-химические свойства и структура биоценоза.

Целью работы является исследование нефтезагрязненного грунта и исследование влияния нефтяного загрязнения на ферментативную и микробиологическую активность почвы при ее самовосстановлении.

Для опыта были взяты две пробы нефти Шапшинской группы месторождений Ханты-Мансийского Автономного округа (ХМАО) с вязкостью 15 мм²/с, и плотностью 0,868 г/см³ при 20 °С. В две емкости с плодородной почвой массой 0,465 и 0,425 кг вносили образцы нефти в концентрациях 7% (70 г/кг) и 15% (150 г/кг). В течение 60 суток в емкостях с почвой поддерживалась постоянная влажность 60% и периодически проверялась дегидрогеназная, каталазная активность ферментов аборигенной микрофлоры [3], а также проводился посев проб на

питательную среду (мясо-пептонный агар). После 30 суток в образцы с нефтезагрязненной почвой была добавлена подкормка 10% раствора композиции НИНКА, в объеме 25 мл, содержащая азотистый субстрат.

После загрязнения грунта нефтью различных концентраций, наблюдается снижение численности всех исследованных групп микроорганизмов. Это связано с уничтожением неустойчивых групп почвенной микрофлоры, в результате токсического действия нефти. Впервые 15 суток идет постепенное возрастание всех исследуемых ферментов, это можно объяснить тем, что осуществляется процесс адаптации микроорганизмов и вследствие почвенных ферментов. Активный рост исследуемых ферментов приходится с 12-х по 17-е сутки данного исследования. Именно в этот период времени и происходит активное окисление углеводородов нефти микроорганизмами. После 30-х суток с добавлением в емкости с 7% и 15% концентрацией загрязнения подкормки 10% раствора композиции НИНКА, содержащей азотистый субстрат наблюдается интенсивное увеличение численности ферментов.

Процент деструкции углеводородов загрязняющей нефти в почве определяется методом экстракции на приборе Сокслета. Общая концентрация нефти загрязняющей грунт за 30, 45 и 60 суток показана в таблице 1.

Таблица 1. Общая концентрация 7 % и 15 % загрязнения почвы нефтью за 30, 45 и 60 суток

Исследуемые параметры	Исходное загрязнение	30 суток	45 суток	60 суток
Содержание нефти в почве (7 %), г/кг	70	63 (–10 %)	57 (–19 %)	41 (–42 %)
Содержание нефти в почве (15 %), г/кг	150	146 (–3 %)	128 (–15 %)	96 (–36 %)

Оценка процессов биоразложения показала, что утилизация нефти Шапшинской группы месторождений за 30 суток (7% и 15% концентрации загрязнения) составила 63 г/кг (10%) и 146 г/кг (3%), за 45 суток 57 г/кг (19%) и 128 г/кг (15%) и за 60 суток 41 г/кг (42%) и 96 г/кг (36%) соответственно. В процессе комплексной рекультивации общая концентрация загрязняющей нефти за 60 суток понизилась в первом случае с 7% до 3%, а во втором от 15% до 5,4%.

Список литературы

1. Оценка эффективности технологий очистки нефтезагрязненных грунтов / В.И. Галкин, В.В. Середин, Л.О. Лейбович и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2012.– №6.– С.4–7.
2. Исследование эффективности очистки почвы от углеводородных загрязнений методом фиторемедиации / Н.Б. Пыстина, Е.Л. Листов, И.В. Балакирев, А.С. Никишова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2011.– №4.– С.4–8.
3. Хазиев Ф.Х. Ферментативная активность почв / Ф.Х. Хазиев.– М.: Наука, 1967.– 180 с.

Перспективы применения природных цеолитов в очистных технологиях воды

О.И. Помазкина, Е.Г. Филатова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.Н. Пожидаев

*Иркутский национально исследовательский технический университет
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, olga_potazkina@mail.ru*

Существующие процессы обезвреживания промышленных сточных вод от токсичных металлов представляют собой комбинирование механических, химических и физико-химических методов. Ключевую роль при этом играет заключительная стадия процесса, обеспечивающая максимальную глубину очистки благодаря использованию электрохимических, мембранных, адсорбционных и других технологий.

Из перечисленных технологий, адсорбционные методы характеризуются наиболее высоким уровнем экологической безопасности за счет сокращения количества используемых реагентов, эффективностью очистных сооружений, возможностью организации замкнутого или оборотного цикла использования воды, а также отсутствием значительных капитальных затрат [1, 2]. Адсорбционные процессы легко управляемы и поддаются автоматизации.

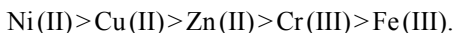
Низкая себестоимость и большие запасы природных алюмосиликатов позволяют ставить вопрос об их широком использовании в технологиях очистки сточных вод. Цеолиты легко поддаются регенерации и восстановлению своих адсорбционных свойств. Дополнительным положительным эффектом использования цеолитов в качестве фильтрующих материалов является их селективность по отношению к ионам тяжелых металлов [3].

Исследование адсорбционных свойств гейландита кальция по отношению к ионам тяжелых металлов проводили на модельных

растворах. При приготовлении использовали реактивы квалификации «хч»: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дистиллированную воду. Требуемое значение pH растворов создавали добавлением минимальных объемов разбавленной серной кислоты и контролировали иономером ЭВ-74

Известно, что технологические адсорбционные процессы реализуются преимущественно динамическим способом –направленным пропусканием сточной воды через неподвижный или противоточный слой адсорбента [1]. Поэтому при разработке технологии очистки сточных вод промышленного производства очень важно исследование адсорбционного процесса в динамических условиях. При выполнении опытно-промышленных испытаний модельного фильтра использовали водные растворы и очищенные реагентным методом сточные воды, pH которых составляла 6,5–8,5.

По значениям обменной емкости исследуемые ионы тяжелых металлов располагаются в следующий ряд:



Адсорбционные технологии являются эффективными лишь при условии многократного использования адсорбента. Эксперименты по десорбции выполняли в статических и динамических условиях. В качестве элюентов использовали растворы серной кислоты различной концентрации 0,005–0,6 М.

Использование разработанной схемы регенерации на практике позволяет многократно использовать регенерированные цеолиты в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, а полученные при регенерации элюаты (сульфат никеля, сульфат меди и сульфат цинка), использовать повторно в производстве в качестве составных компонентов электролитов, используемых для нанесения гальванопокрытий.

Таким образом, на основании проведенного комплекса исследований по адсорбционным свойствам природных цеолитов и возможность их регенерации позволяют утверждать об огромных перспективах применения природных цеолитов в очистных технологиях воды.

Список литературы

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
2. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 199 с.
3. Merrikhpour H., Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite // Clean Technologies and Environmental Policy, 2013. – Vol.15. – №2. – P.303–316.

Изучение сорбции ионов меди на сорбентах из отходов растениеводства

А.В. Тимонина, К.И. Пушкарева, Н.Е. Реттих, В.В. Вдовыченко
Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, htie@mail.ru*

В последние годы существенно обострились проблемы, связанные с загрязнением водных ресурсов соединениями тяжелых металлов. В настоящее время наиболее эффективными методами очистки загрязненных вод от ионов тяжелых металлов являются сорбционные. При этом целесообразно использовать в качестве сырья для производства сорбентов, например, отходы пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности, сельского хозяйства. Такой подход позволит решить сразу две задачи: очистку воды и утилизацию крупнотоннажных отходов.

Нами в качестве сырья для производства сорбентов была использована лузга подсолнечника и гречихи, в больших количествах образующаяся на перерабатывающих предприятиях Алтайского края, как с предварительной активацией, так и без нее. На полученных материалах была изучена эффективность очистки воды по соединениям меди, для чего был наведен модельный раствор ионов меди с концентрацией 1 мг/л, который пропускали через фильтр с загрузкой из лузги массой 20 г. Фильтрат периодически отбирался для определения содержания ионов меди. После исчерпания емкости загрузка регенерировалась гидрокарбонатом натрия.

Результаты экспериментов по очистке от ионов меди с использованием лузги подсолнечника и гречихи приведены на рисунке 1а и 1б соответственно.

Как видно из рисунка 1а, эффективность модифицированной лузги подсолнечника, обработанной раствором ортофосфорной кислоты, отличается от максимальной степени извлечения чистого сорбента и составляет 80%. Однако, при достижении удельного объема фильтрата 0,5 л/г эффективность чистой лузги резко снижается до 36%, в то время как эффективность модифицированного сорбента остается на уровне 78%. После проведения регенераций эффективность очистки в первых порциях воды меняется незначительно относительно первоначального модифицированного сорбента, однако уже при достижении 1,0 л/г эффективность после первой регенерации снижается до 42%, а после второй – до 23%.

Как видно из рисунка 2а, максимальная эффективность очистки мо-

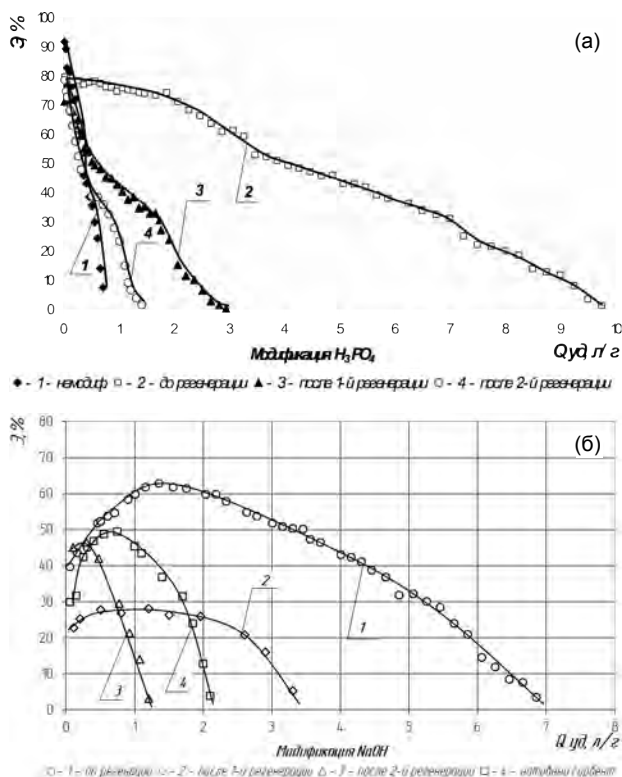


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения ($\mathcal{E}$) ионов меди от удельного объема ($Q_{уд}$) на лузге подсолнечника (а) и гречихи (б)

дифицированной лузги гречихи, отличается от максимальной степени извлечения ионов меди нативного сорбента и составляет 63%. При достижении удельного объема фильтрата 6,5 л/г эффективность снижается до 10%. После проведения регенераций эффективность очистки в первых порциях отфильтрованной воды падает на 35% после проведения первой регенерации, и на 18% – после второй. При достижении 2,7 л/г эффективность сорбента после первой регенерации снижается до 20%, в то время как такой же эффект очистки после второй регенерации достигается через 0,9 л/г.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о возможности использования лузги подсолнечника и гречихи для очистки воды от соединений меди. Определено, что в луч-

шие результаты достигнуты при использовании качестве модифицирующего агента ортофосфорной кислоты и гидроксида натрия. В целом можно сделать вывод о том, что сорбент на основе лузги подсолнечника обладает большими сорбционными свойствами по ионам меди, чем лузга гречихи.

Распределение углеводов в пресном и соленом озерах юга Западной Сибири

Д.Ю. Пятова^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., н.с. И.В. Русских²

¹*Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36*

²*Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, dpyatova@list.ru*

Существуют многочисленные источники загрязнения, негативное влияние которых сказывается как на здоровье человека, так и на жилой составляющей окружающей среды, поэтому количественное и качественное определение органических примесей актуально в настоящее время.

Целью работы было изучение состава и содержания парафиновых и ароматических углеводов в донных отложениях озер Мормышанское и Фыркал в зависимости от глубинного профиля.

Отбор проб донных осадков был проведен в 2012–2013 гг. на пресном озере Фыркал (Хакасия) и гиперсоленом озере Мормышанское (Алтайский край) с глубин 0–10, 30–40 и 70–80 см от дна озера. Минерализация вод составляет: оз. Мормышанское – 280–355 г/дм³ [1], Фыркал – 0,3 г/дм³. Мощные илистые отложения исследованных озер рекомендованы для использования в медицине [2].

Анализ органических соединений, выделенных из донных осадков озер, проводили на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия).

В донных осадках исследованных озер были идентифицированы алканы, циклогексаны, ароматические углеводороды (УВ). Суммарная концентрация их в пресном озере на порядок выше, чем в соленом. Это связано с большим количеством живых организмов животного и растительного происхождения, которые вносят вклад в органическое вещество (ОВ) пресного озера. Наиболее представительной группой УВ в

осадках озер являются алканы, преимущественно гомологи *n*-алканов. В озере Фыркал алканы составляют около 50 % от всех органических компонентов донных отложений. В озере Мормышанское относительное содержание алканов отличается по разрезу: в осадке с глубины 30–40 см алканы составляют 60 % всех органических компонентов, в остальных – не превышают 30 %. Среди *n*-алканов соленого озера доминируют высокомолекулярные гомологи C_{27} , C_{29} и C_{31} (рис. 1), характерные для наземной растительности. Группа *n*-алканов C_{21} , C_{23} и C_{25} , которая характеризует вклад макрофитов в исходное органическое вещество, находится в подчиненном количестве. В озере Фыркал преобладают УВ C_{21} – C_{31} . *n*-Алканы с низкими молекулярными массами ($<C_{21}$), характерные в основном для фитопланктона, сине-зеленых водорослей и некоторых групп бактерий, присутствуют в минимальной концентрации в осадках обоих озер. Также был рассчитан коэффициент нечетности CPI, достигающий в отложениях оз. Фыркал значения более 5 (рис. 1), понижен в осадках оз. Мормышанское, особенно в пробе, отобранной с глубины 30–40 см, в которой наблюдается аномально высокая концентрация алканов по сравнению с другими.

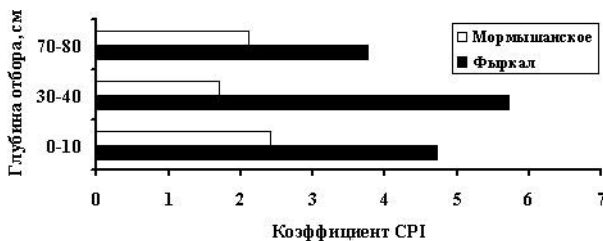


Рис. 1. Изменение коэффициента нечетности для донных осадков озера Фыркал и Мормышанское по разрезу

Полученные данные показали, что среди источников ОВ в соленом озере Мормышанское доминирует наземная растительность, а доля макрофитов находится в подчиненном количестве. Вклады наземной растительности и макрофитов в состав исходного ОВ пресного озера Фыркал близки. Доля фитопланктона, сине-зеленых водорослей и некоторых групп бактерий минимальна в осадках обоих озер. Пониженные значения коэффициента нечетности для *n*-алканов, свидетельствует о наличии в осадках озера Мормышанское эпигенетичной нефтяной компоненты.

Список литературы

1. Левицкий Е.Ф., Джабарова Н.К., Зятева О.Ф., Яковенко Э.С. Современное состояние курортно-рекреационного потенциала Сибири. Томск, 2001.– 103 с.
2. Гуселетовская грязь с озера на Алтае. <http://mingryaz.ru/a129098-guseletovskayagryaz-ozera.html>.

Фотокаталитическая деградация растворимых органических веществ с применением металлосодержащих композитов на керамической основе

А.Е. Рябиков

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

Томский государственный университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, aer000093@mail.ru

Загрязнение водных ресурсов растворимыми органическими веществами (РОВ), содержащимися в сточных водах различных производств, является в настоящее время одной из важных экологических проблем. Прогрессивным методом очистки воды от РОВ является гетерогенное каталитическое окисление с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов [1], приводящее к образованию низкомолекулярных продуктов – воды и диоксида углерода.

В ряде работ [2–3] показано, что Fe-содержащие композиты на основе нитридов кремния и бора перспективны для деструкции органических загрязнителей (фенол, формальдегид) в условиях УФ излучения. Эффективность композитов связана с созданием в растворе различных фотокаталитических систем (Раффа-Фентона, ферриоксалатная) при добавке реагента-активатора (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа.

Цель настоящей работы – оценка каталитической активности металлокерамических композитов в процессах деградации красителей (бромтимоловый, тимоловый синий) и щавелевой кислоты в условиях УФ излучения в зависимости от их фазового состава. Объекты исследования – композиты на основе нитридов кремния, бора и силана, полученные методом самораспространяющегося синтеза в отделе структурной макрокинетики Томского НЦ СО РАН.

Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000 (Япония, Shimadzu). В качестве

источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Контроль за содержанием красителей в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом на приборе Specol 21 (Германия), щавелевой кислоты – методом перманганатометрии. Степень деградации (%) оценивали по убыли РОВ из раствора.

В таблице представлен фазовый состав исследуемых материалов и результаты деградации красителей в условиях фотокаталитических систем: Раффа-Фентона (УФ/ H_2O_2), ферриоксалатая (УФ/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Композиты нитрида бора (BN) содержат не вступивший в реакцию ферробор ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$), продукты горения – Fe, Fe_3C , H_3BO_3 ; композиты нитрида кремния (Si_3N_4) – не вступивший в реакцию ферросилиций Fe_xSi_y , продукт горения – Fe. В состав материалов на основе нитрида бора входят полупроводниковые соединения (BN, FeB), что позволяет ожидать проявления активности их матрицы в условиях УФ излучения. Видно, что большую активность в процессе деградации красителей проявляют композиты на основе нитрида бора.

Таблица 1. Степень фотодegradации (%) красителей ($c_{\text{БТС}}$ 10 мг/л; $c_{\text{ТС}}$ 100 мг/л; $m_{\text{кт}}$ 200 мг; $v_{\text{р-ра}}$ 20 мл; $\tau_{(\text{УФ})}$ 20 мин)

Обра- зец	Фазовый состав	$w_{\text{Fe}}, \%$	УФ		УФ / H_2O_2		УФ / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
			БТС	ТС	БТС	ТС	БТС	ТС
Б156	BN, Fe, FeB, Fe_2B , Fe_3C , H_3BO_3	46–50	76	47	60	32	88	67
Б35	BN, Fe, FeB, Fe_2B	5–35	27	40	55	27	85	44
SiAlON	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, Fe	~2	25,5	0	29	0	60	30
ФС45-N	Si_3N_4 , Fe, Fe_xSi_y	4–34	30	12	50	12	75	12

Степень деградации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ также максимальна (~90 %) в присутствии образца Б156, содержащего в составе матрицы большее количество полупроводниковых соединений (BN, FeB, Fe_3C).

Таким образом, активность исследуемых композитов зависит не только от наличия в их составе железа, приводящего к образованию в растворе фотоактивных систем, но и от оптических свойств самой матрицы.

Данное научное исследование (№ проекта 8.1.64.2015) выполнено

при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015 г.

Список литературы

1. Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R. // J. of Advanced Oxidation Technologies, 1997.– Vol.2.– №3.– P.442–448.
2. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. // Russian J. Appl. Chemistry, 2012.– Vol.85.– №1.– P.41–45.
3. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Krotov A.E. // Russian J. Appl. Chemistry, 2013.– Vol.86.– №1.– P.37–41.

Адсорбционная технология очистки сточных вод от соединений никеля и кобальта

С.В. Терек

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Корчевин

*Иркутский государственный университет путей сообщения
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15, sterc@mail.ru*

Металлические никель и кобальт используются для получения сплавов (в том числе магнитных, химически- и жаростойких). С помощью никеля получают защитные и декоративные покрытия, щелочные аккумуляторы. Оба элемента служат основой многих катализаторов нефтепереработки. Соединения кобальта применяются для получения цветных стекол и пигментов [1]. Однако производство и применение этих металлов и их соединений сопровождается, как правило, образованием токсичных сточных вод [2]. Их рациональная переработка обеспечивает не только охрану водных ресурсов, но и извлечение и повторное использование никеля и кобальта.

Наиболее эффективным методом очистки сточных вод от тяжелых металлов (в том числе от соединений никеля и кобальта) является их извлечение с использованием адсорбентов различной химической природы [3]. Важнейшей задачей при разработке адсорбционных технологий является повышение активности известных сорбентов или создание принципиально новых. Специально для извлечения никеля разработаны методы модификации углеродных сорбентов [4] или природных цеолитов [5]. Тем не менее, активность этих сорбентов явно не достаточна.

Подобно другим ионам тяжелых металлов ионы никеля и кобальта образуют прочные соединения с атомами серы, как ковалентной, так и координационной природы [1]. Однако в отличие от таких катионов как Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и др. катионы Ni^{2+} и Co^{2+} дают достаточно прочные

комплексы также с N^- и O^- содержащими лигандами [6], в том числе и с лигандами полимерной природы [7]. Возможно, именно по этой причине серосодержащий сорбент, полученный из отходов производства эпихлоргидрина, содержащих в качестве основного компонента 1,2,3-трихлорпропан, и полисульфида натрия обладал высокой сорбционной активностью по отношению к ионам Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , но существенно хуже извлекал соединения никеля и кобальта [8].

Для создания адсорбционной технологии очистки сточных вод от соединений Ni^{2+} и Co^{2+} мы модифицировали методику получения серосодержащего сорбента, введя дополнительно эпихлоргидрин в качестве сомономера при конденсации 1,2,3-трихлорпропана с полисульфидом натрия.

В состав молекулы полученного сорбента входят не только атомы серы, но и атомы кислорода в виде гидроксильных групп. Такая модификация позволила существенно увеличить емкость сорбента по катионам никеля и кобальта.

В таблице представлены данные по сорбционной активности сорбентов по отношению к некоторым катионам (начальная концентрация металла 2000 мг/дм³, время сорбции 3 ч, температура 25 °С, сорбция в статических условиях)

Таблица 1.

№ п/п	Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г			
		Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
1	Сорбент, полученный по методике [8]	138	156	28	32
2	Сорбент, полученный при добавлении 25 % эпихлоргидрина	94	118	217	211

Максимальная сорбционная емкость зафиксирована при использовании раствора с концентрацией металла 5000 мг/дм³ и составляет для Ni^{2+} 395 мг/г, для Co^{2+} 380 мг/г.

Список литературы

1. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия.– М.: Юрайт, 2012.– 1338 с.
2. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т. Гайсин Л.Г., Ахметова Л.Т., Хаприков А.И. Химическая технология неорганических веществ. Кн.2.– М.: Высшая школа, 2002.– 533 с.

3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды.– Л.: Химия, 1982.– 202 с.
4. Дударева Г.Н., Нгуен Н.А., Сырых Д.С. // Вестник ИрГТУ, 2010.– №7.– С.147–150.
5. Макаров А.В., Руш Е.А., Игнатова О.Н. // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. Научный журнал ИрГУПС.
6. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия.– М: ИКЦ «Академкнига», 2007.– 487 с.
7. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты.– М.: Наука, 1984.– 174 с.
8. Грабельных В.А., Леванова Е.П., Рединова А.В., Руссавская Н.В., Игнатова О.Н., Корчевин Н.А. // Химия в интересах устойчивого развития, 2012.– Т.20.– №2.– С.199–202.

Проблемы рационального использования вязких и тяжелых нефтей российской арктики

Д.Ю. Чиркова^{1,2}, Н.А. Красноярова^{1,2}, И.Г. Яценко²

¹*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, natalex@ipc.tsc.ru

²*Институт химии нефти*

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4

Российская Арктика является регионом особых геополитических, экономических, оборонных, научных и социально-экономических интересов Российской Федерации. Это последний (после новых районов и новых нефтегазовых комплексов Западной и Восточной Сибири) крупный нефтегазовый резерв государства, требующий очень серьезной подготовки в ближайшие 10–15 лет. Особо следует отметить большие запасы тяжелых и вязких нефтей Арктики. Эти нефти могут оказаться весьма эффективными для производства арктических масел и дорожных битумов. Целью работы является анализ физико-химических и геохимических свойств арктических вязких и тяжелых нефтей Западной Сибири как перспективных в производстве нефтепродуктов.

Тяжелыми и вязкими являются нефти уникальных и крупных по своим запасам месторождений: Русское, Северо-Комсомольское, Новопортовское, Комсомольское, Вынгапуровское, Западно-Мессояхское, Тазовское в Западно-Сибирском бассейне, Наульское, Ярегское, Медынское-Море, Приразломное, Сюрхаратинское, Торавейское в Тимано-Печорском бассейне, Оленекское в Лено-Тунгусском бассейне и т.д. Как видно из табл. 1, физико-химические свойства тяжелых нефтей в зави-

Таблица 1. Усредненные физико-химические свойства тяжелых нефтей Российской Арктики с различной вязкостью

Показатель	Тяжелые нефти	
	Вязкие (вязкость при 20 °С более 35 мм ² /с)	Мало- и средневязкие (вязкость при 20 °С менее 35 мм ² /с)
Плотность, г/см ³	0,9237	0,9080
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	939,19	19,63
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	63,69	8,70
Содержание серы, мас. %	1,68	1,48
Содержание парафинов, мас. %	3,50	2,17
Содержание смол, мас. %	9,66	7,46
Содержание асфальтенов, мас. %	4,12	1,45
Газосодержание, м ³ /т	25,22	38,15
Содержание ванадия, мас. %	0,0033	0,0160
Содержание никеля, мас. %	0,0179	–

симости от вязкости имеют значимые отличия в содержании парафинов, асфальтенов и тяжелых металлов. В то же время являются среднесернистыми, среднесмолистыми, обеднены содержанием нефтяного газа.

Было проведено исследование нефтей месторождений севера Западной Сибири: Новопортовское, Арктическое, Гыданское и Заполярное, залегающих в отложения нижнего мела, и Русского месторождения в сеноманском горизонте верхнего мела.

При оценке физико-химических свойств установлено, что по плотности (при +20 °С) часть исследованных нефтей (ГОСТ Р 51858-2002) может быть отнесена к легким (гыданская), средним (заполярная и арктическая), новопортовская – к тяжелым, а нефть Русского месторождения (более 895,0 кг/м³) – к битуминозным. В отличие от остальных, нефть из верхнего мела Русского месторождения относится к высоковязким (табл. 2). Химический состав тяжелых и вязких нефтей Новопортовского и Русского месторождений представлен в табл. 3.

В групповом составе углеводородов (УВ) методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы нормальные и изопреноидные алканы, группа насыщенных циклических УВ: стераны, гопаны, три- и тетрациклические терпаны, алкилциклогексаны и группа ароматических УВ, включающая н-алкилбензолы, нафталины, фенантрены, бифенилы, флуорены, флуорантены, пирены и хризены. Во всех нефтях

Таблица 2. Свойства и групповой состав углеводородов нефтей севера Западной Сибири

Площадь	Заполярная	Арктическая	Гыданская	Новопор- товская	Русская
Возраст вмещающих отложений	K_1 , валан- жин	K_1 , апт	K_1 , апт	K_1 , апт	K_2 , сено- ман
Плотность, г/см ³	0,8640	0,8510	0,8300	0,9150	0,9390
Вязкость, мПа • с	11,10	9,50	2,90	5,80	515,40
Алканы, % отн.	77,00	75,60	82,70	50,90	39,60
Насыщенные циклические УВ, % отн.	9,60	8,30	8,30	21,00	38,20
Ароматические УВ, % отн.	13,40	16,10	9,00	28,10	19,90

Таблица 3. Химический состав тяжелых и вязких нефтей Новопортовского и Русского месторождений

Показатель	Новопортовское ме- сторождение	Русское месторожде- ние
Содержание серы, мас. %	0,18	0,32
Содержание парафинов, мас. %	1,10	1,18
Содержание смол, мас. %	4,75	11,05
Содержание асфальтенов, мас. %	0,33	0,72

преобладают алканы, но в отличие от остальных, в битуминозной русской нефти повышена концентрация циклических насыщенных, а в тяжелой новопортовской – ароматических УВ. По данным ИК-спектроскопии коэффициент ароматичности – C_1 максимален в тяжелой нефти Новопортовского месторождения.

Таким образом, установлены отличия тяжелых и высоковязких арктических нефтей Западной Сибири по свойствам, групповому и молекулярному составу УВ, что будет способствовать рациональному использованию запасов данных нефтей и позволит рекомендовать переработку их по новым технологическим схемам для производства арктических нефтепродуктов.

Наноразмерные продукты импульсной электроэрозии металлов в процессах очистки воды

Чан Туан Хоанг, Нгуен Туан Ань, Н.Б. Шахова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.А. Юрмазова

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

В последние годы со стороны ученых появился интерес к изучению эрозии металлической загрузки под действием электрических разрядов в воде и водных растворах. Вызвано это тем, что исследования в этом направлении носят не только фундаментальный характер, но и делают возможным и выгодным использование электроэрозии (ЭЭ) для получения ряда веществ и материалов, а также в процессах водоочистки [1–2]. Полученные порошки обладают повышенной активностью особенно в момент получения, так как в условиях импульсного электрического разряда (ИЭР) кратковременно развиваются высокие температуры и давления. При этом возможны, например, следующие реакции:

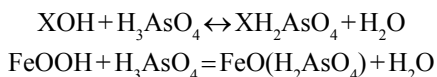
- 1) в чистой воде и очень разбавленных растворах металл действует как восстановитель воды – с образованием низших гидроксидов и водорода;
- 2) в воде, насыщенной кислородом, могут образоваться как низшие, так и высшие гидроксиды – без образования водорода;
- 3) при значительной концентрации примесей они могут непосредственно восстанавливаться наночастицами металла или атомарным водородом в момент выделения;
- 4) может происходить высокотемпературный гидролиз примеси с последующим быстрым замораживанием продуктов и соосаждением;
- 5) адсорбция и ионный обмен примеси на гидроксидах металлов.

В работе приведены и обсуждены данные по взаимодействию таких порошков, в основном в момент их получения, с водой и растворенными в ней примесями (As^{5+} ; Cr^{6+} ; Ni^{2+}).

Под действием электрических импульсов в загрузке, залитой водой, возникают искровые микроразряды по всему видимому объему. После обработки железной загрузки в течение нескольких десятков секунд становится заметным появление взвеси чёрного цвета, которая при хранении частично меняет окраску на коричневую. Это говорит о том, что продукты эрозии практически сразу вступают во взаимодействие с окружающей средой.

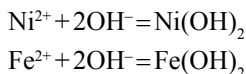
Изучены химизм и кинетика извлечения из воды примеси As(V) .

Показано, что в этом случае имеет место адсорбция примеси на оксид-гидроксидах железа, в момент их получения при частичном окислении наночастиц железа по реакциям:

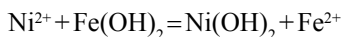


При извлечении из воды ионов Ni (II), полноте очистки способствует достаточно высокое значение $\text{pH} \approx 9$, присущее продуктам ЭЭ железа в воде. Уменьшение концентрации ионов Ni (II) в воде происходит в результате соосаждения гидроксидов. Уравнения реакций, протекающих в реакторе при извлечении ионов Ni (II) имеют вид:

а) прямое осаждение примеси и железа

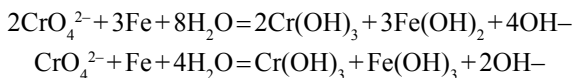


б) осаждение никеля по обменной реакции:



Анионы хрома (VI) являются примерами возможности прямого восстановления примеси металлом.

При действии ИЭР происходит активирование металла загрузки и одновременно с окислением железа происходит реакция восстановления Cr (VI) до Cr (III).



Термодинамические расчеты электродных потенциалов указали на возможность протекания данных реакций.

Таким образом, на основании проделанной работы можно сделать вывод о том, одним из случаев перспективного применения продуктов (нанопорошков) электроразрядной эрозии металлической загрузки в водных растворах является очистка воды, т.к. диспергируемые в водный раствор частицы металла загрузки, обладают способностью образовывать в воде нерастворимые соединения с высокими адсорбционными свойствами. Кроме того, данный способ извлечения ионов тяжелых металлов представляется весьма перспективным способом с точки зрения снижения энергозатрат, экологической безопасности и диапазона удаляемых примесей.

Список литературы

1. Danilenko N.B., Savel'ev G.G., Yavorovskii N.A., Yurmazova T.A. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2007.– Vol.80.– №1.– P.87–92.
2. Хайнацкий С.А., Смалыко А.А., Зубенко А.А. // Электронная обработка материалов, 2005.– №4.– С.62–65.

Применение торфа месторождения Газопроводное в качестве сырья для медицинского препарата Торфот

К.Е. Щукина

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Маслов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kristina.shukina.1993@mail.ru

Мировые ресурсы торфа признаны уникальным природным потенциалом органического происхождения, влияющего на повышение жизненного уровня людей. Перспективным направлением применения торфа является медицина.

Торфот – эффективный физиологический препарат, предложенный академиком В.П. Филатовым, получают на основе торфа и применяют при лечении глазных заболеваний [1].

Целью исследуемой работы является проверка возможности применения торфов месторождения Газопроводное в качестве сырья для получения этого препарата.

Практика приготовления Торфота показала, что не всякий торф пригоден для получения качественного препарата, поэтому особое внимание при производстве уделяется сырью – торфу. Установлено, что основными показателями, по которым необходимо характеризовать торф как сырье для торфота, должны быть [2, 3]:

Тип	Низинный
Влажность, %	Не более 55
Степень разложения, %	Не менее 20
Содержание общего азота, % на органическое вещество торфа	от 2, до 4,5

В работе использовались стандартные методы определения зольности, влажности, содержания азота. Получены следующие результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Показатели торфа

Глубина, см	Вид	R, %	W ³ , %	N ^r , %
0–25	комплексный, верховой	25	10,6	1,2
25–50	комплексный, верховой	25	11,8	1,4
50–75	сосново-фагновый, верховой	20	9,6	1,4
75–100	сосново-фагновый, верховой	20	8,4	1,2
100–125	сосново-пушицевый, верховой	50	11,8	1,2
125–150	сосново-пушицевый, верховой	50	8,4	1,2
150–175	комплексный, верховой	32	10,5	1,3
175–200	комплексный, верховой	32	8,3	1,8
200–225	травяно-гипновый, переходный	32	11,2	2,3
225–250	травяно-гипновый, переходный	32	8,1	2,0
250–275	осоково-гипновый, низинный	30	8,0	2,3
275–300	осоково-гипновый, низинный	30	11,0	1,9
300–325	осоковый, низинный	30	8,8	2,7

Из таблицы 1 следует, что по всем показателям, характеризующим торф как сырье для торфота, подходит торф с глубинами залегания 250–275 осоково – гипновый, низинный и 300–325 осоковый, низинный, остальные торфа не проходят по содержанию азота.

Список литературы

1. Филатов В.П., Филиппова Т.П. Препарат торфа в клинике глазных заболеваний. – Офтальмологический журнал, 1951. – №2. – С.54–58.
2. Кособокова Р.В. Торф – сырье для медицинского препарата «Торфот». – Торфяная промышленность, 1983. – №1. – С.27–29.
3. Соколов Б.Н. Торф в народном хозяйстве. – М.: Недра, 1988. – 268 с.

Секция 7

Химия и химическая технология (на английском языке)

Synthesis and thermal study of crystalline products of interaction of gadolinium nitrate with tetra(isorhodanate)diaminechromate(III) ammonium in an aqueous organic medium

A.A. Bobrovnikova

Scientific supervisor – DSc, Professor, T.G. Cherkasova

Linguistic advisors – PhD, Associate Professor, A.G. Shirokolobova;

PhD, Associate Professor, A.A. Syskina

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

Russia, 650000, Kemerovo, 28 Vesennyya st., kuzstu@kuzstu.ru

Currently, researches in the field of coordinate compounds of rare-earth elements (REEs), particularly, of different-ligand complexes are being actively done. Different-ligand complexes, containing rare earth elements and organic substances, attract the attention of scientists. This is due to a wide range of physical and chemical and target properties of such materials, as well as the increasing demands of the modern high technologies market in new materials [1–4].

Continuing studying the properties of coordinate compounds with inert thiocyanate anions of chromium (III) [5, 6], thiocyanate complexes with hexamethylphosphorotriamide (HMPA) have been synthesized

Investigation of the interaction of salts of REEs with phosphorus amide ligands, in particular, with hexamethylphosphorotriamide is of great interest, because it allows to identify patterns of oxygen amide ligands coordination and to consider possible ways of thermal decomposition of these compounds with oxide derivatives receiving.

Experimental part

As initial substances for synthesis of coordinate substances hemihydrates tetra(isorhodanate)diaminechromate(III) ammonium (Reineke salt)

are chosen $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, hexamethylphosphorotriamide $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ line «C.P.».

While mixing aqueous solutions of gadolinium nitrate and Reineke salt, taking in molecular ratio 1 : 1, with later dropwise addition of organic ligand – HMPA, when pH is 6–7 and the solution's concentration is 0,05–0,5 mole/l fine-crystalline precipitates settle out, the composition of precipitants is supposed to be $[\text{Gd}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (I).

Thermolysis processes I study is performed on the synchronous thermal analyzer NETZSCH STA 449 C Jupiter, which allows simultaneous registration of thermogravimetry (TG) curves and differential scanning calorimetry (DSC), in programmable non-isothermal heating conditions, with the standard $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at the heating rate of 10 K/min in the temperature range of 298–1273 K.

Results and Discussions

Thermal decomposition of complexes was studied by heating in air or inert atmosphere. Thermolysis process I is complex and involves several stages (Fig. 1). Thermograms analysis shows that the complex compound is thermally stable to the temperature of 85 °C. In the temperature range 85–140 °C there is the split off with subsequent burning of ammonia molecules and the molecules of HMPA removing begin.

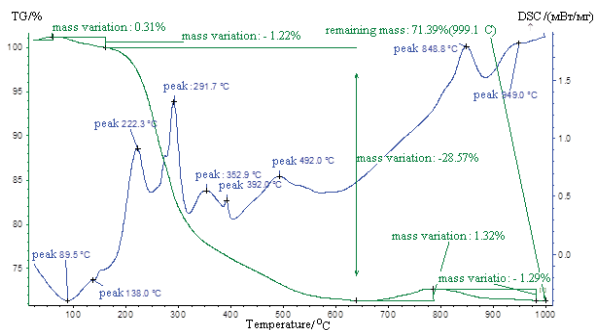


Fig. 1. The in air heating thermogram of compound composition $[\text{Gd}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

The main weight loss occurs in the range of 200–600 °C. In the DSC curve the discussed range is presented by a number of exoeffects with extremes, caused by sample decomposition and decomposition products combustion. Reversible color change of the compound in the tested temperature

range is not found.

Incremental heat treatment and an IR-spectroscopic study of intermediate synthesis products allowed to make the conclusion that, at low temperatures the solvent is removed from the sample volume, as well as there is the decomposition of nitrates with oxygen and nitrogen dioxide evolution.

References

1. Mezencev K.V., Cherkasova T.G. // Pat. 2187081 Russian Federation: MPK51 7G01K 11/14; applicant and patentee Kuzbass State Technical University № 2001106739/28; appl. 11.03.2001; publ. 08.10.2002. Bull. № 22.– 3 p.
2. State Program of the Russian Federation "Development of the industry and increase its competitiveness in the period up to 2020" (Decree of the Russian Federation from 30.01.2013 N 91-p).
3. Bobrovnikova A.A., Cherkasova T.G., Shirokolobova A.G., Bolsunovskaya L.M. // Journal: Procedia Chemistry PII: S1876-6196(14)00135-1 DOI: 10.1016/j.proche. 2014.10.090. P.530–534.
4. Bobrovnikova A.A. Dissertation. ... Cand. chem. sciences. Kemerovo: KemSU, 2013.– 120 p.
5. Bobrovnikova A.A., Isakova I.V., Tatarinova E.S. // Polzunovskiy Bulletin, 2011.– №4–1.– P.42–45.
6. Giniyatullina Y.R. Thermal study $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$ // Polzunovskiy Bulletin, 2011.– №4–1.– P.38–39.

The influence of a type of a metal component on glaze coloring

A.I. Cherepanova

Science supervisor – DSc, T. Khabas

Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, L.V. Maletina

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ai_cherepanova@mail.ru

Nanotechnology is one of the priority directions of the development of modern science. Annually revolutionary changes are occurred in various areas of technologies: electronics, mechanics, medicine, chemistry using substances and materials, the dimensions of which do not exceed 100 nm. Notable examples of these materials are metals Cu, Fe and their oxides.

Use of nanoparticles of copper, most often caused by its antibacterial properties found broad application in surgery [1]. Devices for data recording of ultrahigh density are considered as interesting use of nanopowders of iron [2]. As components of ceramic paints these nanopowders still weren't tested though their properties- a big specific surface, chemical activity in certain

temperature intervals, assume possibility of receiving unusual color effects. Therefore the purpose of this work is to study the influence of nanopowders of copper and iron on coloring of a glazed surface.

As samples for researches the nanopowders of copper and iron received by the EEP [3] method were taken/ In the presented micrographs, it is possible to notice big agglomeration of nanoparticles which sizes make of 50–80 nm.

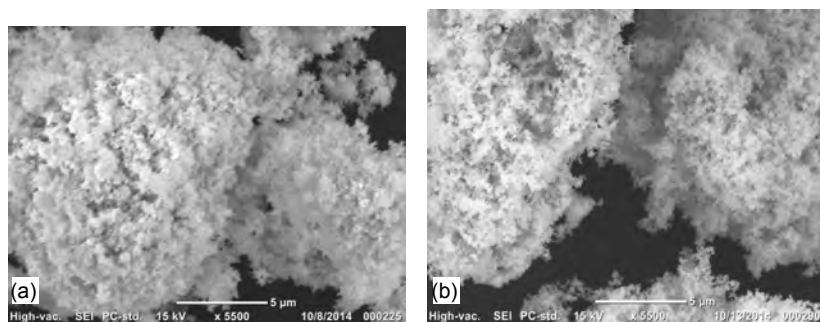


Fig. 1. SEM-photos of nanodisperse powders a) iron; b) copper

According to ZAF Method Standardless Quantitative Analysis an element ratio in nanopowder of iron was 98.16% Fe and 1.84% O; in copper nanopowders it was 91.45% of Cu and 8.55% of O.

Nanopowders of metals were mixed with lead-free frit in various ratios and formed samples of a cylindrical form. It should be noted that, when mixing with oxidic powder metal agglomerates were easily collapsed. Firing was carried out in vacuum at 920 °C (speed of increase in temperature was of 60 °C/min, endurance 120 sec).

The received samples have various shades: emerald (copper) and claret (iron) with wavelengths from 494 to 591 nm. With increase of nanopowders concentration the intensity of the coloring increases.

References

1. Alekseeva T.P. Ranozazhivlyaushie preparaty na osnove nanostrukturnuh materialov organocheskoi I neorganicheskoi prirody // Alekseeva T.P., Bogoslovskaya O.A., Rahmetova A.A. [i dr.] // Mater. IV Mezhdunar. nauch. konfer. "Phiziko-himicheskie osnovi formirovaniya I modifikacii micro- I nanostructure" PHMNN2010.– Har'kov, 2010.– P.270–273.
2. Qina D.H., Zhangc H.L., Xua C.L., et al. Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays // Applied Surface Science, 2005.– Vol.239.– P.279–284.

Table 1. Results of firing samples in vacuum

Cipher	The composition of the glaze	Character color	Firing temperature	λ , nm	A sample of the painted surface
C1	Fe + 1 % lead free. frit	Fuzzy (watercolor) turquoise-pink color, RGB 31.7-32.7-35.6	920	590	
C2	Fe + 2 % lead free. frit	Dark claret with blurred gray-green fields RGB-33.3-33.3-33.4	920	591	
C3	Fe + 5 % lead free. frit	Maroon with light turquoise well-rounded fragments RGB - 31.9-34.4-33.7	920	572	
C4	Cu + 1 % lead free. frit	Light turquoise with blurred dark fields RGB - 29.6-33.3-37.1	920	502	
C5	Cu + 2 % lead free. frit	Turquoise and green-black areas RGB - 28.6-33.1-38.7	920	494	
C6	Cu + 5 % lead free. frit	Emerald with dark areas (malachite) RGB-26.6-39.1-34.3	920	511	

3. Il'in A.P. Razvitie electrovzryvnoi tehnologii polucheniya nanoporoshkov v NII vysokih napryazhenii pri Tomskom politehnicheskom universitete. Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2003.– Vol.306.– №1.– P.133–139.

The modified electrode for the determination of cholesterol

I.V. Chulkova¹, K.V. Derina¹, Y.K. Taishibekova²
Scientific supervisor – DSc, Professor, E.I. Korotkova

¹*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue*

²*Karaganda State University
Kazakhstan, irina-golovnina92@mail.ru*

Cholesterol plays vital role in human's body; it is involved in the synthesis of vitamin D, various steroid hormones. It plays an important role in the nervous and immune systems, besides cholesterol involved in lipid metabolism. It is well-known fact that high concentrations of cholesterol in the blood can lead to cardiovascular diseases. According to statistics from the World Health Organization, 17.5 million people died from cardiovascular diseases in 2012, representing 31% of all global deaths [1]. Therefore, control of cholesterol blood levels and cholesterol food levels is of great importance.

There are several methods of cholesterol determination. The most attractive for this purpose looks electrochemistry, due to its simplicity, rapidness and low costs. Sensors give an opportunity of size minimization and real-time analysis.

Earlier was developed enzymatic sensor [2]. Usage of enzyme helped to improve the selectivity of sensor. Enzymatic sensor was based on hydrogen peroxide detection, which was generated by cholesterol oxidation on Cholesterol Oxidase. This type of determination has disadvantages, such as inaccuracy due to its indirect nature, enzymatic sensitivity to storage conditions.

Voltammetric determination depends on the nature of electrode material, and also depends on the potential at which the electrochemical reaction of analyte takes place. Cholesterol itself doesn't give a selective electrochemical response.

In the present work the working electrode surface was modified with 2,6-diacetyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0.]octane-3,7-dione-diphosphonic acid, which was synthesized at Jacobs University Bremen (Bremen, Germany). On the working electrode modifier inflicted electrochemically. Application of the modifier helped to get a response from cholesterol. Cholesterol

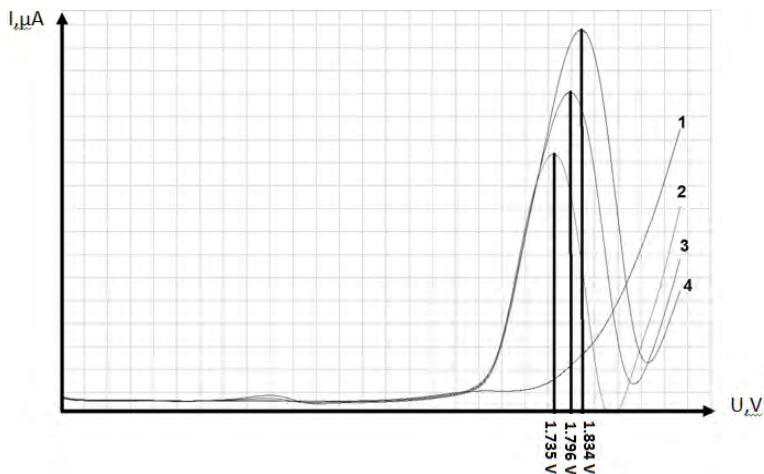


Fig. 1. Voltammogram without cholesterol (1), with $15 \cdot 10^{-6}$ mg/ml of cholesterol (2), with $30 \cdot 10^{-6}$ mg/ml of cholesterol (3), with $45 \cdot 10^{-6}$ mg/ml of cholesterol (4)

oxidation peak was observed at 1.7–1.8 V (Fig. 1). The shift of peak potential improves that there is an interaction between cholesterol and modifie . This is an advantage as opposed to the previously used sensor.

As a supporting electrolyte was used NaClO_4 in ethanol. Three-electrode cell was used. Modified glassy carbon electrode was used as working electrode. As reference and counter electrodes was used silver-chloride electrodes.

The developed sensor exhibited reliable linear voltammetric responses, high sensitivity, a linear range up to $0.01 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ and high stability. High-performance along with simple fabrication and low costs makes the fabricated sensor very promising for the detection of total cholesterol in clinical practice and food industry.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Russian Federation (project “Science”).

References

1. Roth G.A., Fihn S.D., Mokdad A.H., Aekplakorn W., Hasegawa T., Lim S.S. High total serum cholesterol, medication coverage and therapeutic control: an analysis of national health examination survey data from eight countries // Bulletin of the World Health Organization, Feb 1, 2011.– 89(2).– P.92–101.

2. Derina K.V., Korotkova E.I., Dorozhko E.V., Voronova O.A., Vishenkova D.A. Voltammetric Sensor for Total Cholesterol Determination. *Procedia Chemistry*, 10, 513-518. 2014.

Operational analysis of the installation for olefin production with changing of hydrogen-containing gas flow

P.A. Glik

Scientific supervisor – DSc, Professor, E.N. Ivashkina

Linguistic advisor – English instructor, I.E. Rymanova

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, Lenina str. 30, glik.pavel@mail.ru*

The dehydrogenation process of higher paraffin C9-C14 is used for the production of olefins with normal structure. From a wide range of metals, exactly platinum has the most pronounced dehydrogenation function. High conversion of paraffins into olefins can be achieved using platinum as a catalyst. The platinum content of the catalyst is at a level of 0.82–1.06 % wt., the carrier is aluminum oxide (α , γ -modification), where tin oxide(IV) is used as a promoting additive and content of pure metal does not exceed 0.25 %.

Rapid deactivation of coke is a problem of these catalysts. Demineralized water was introduced into a reactor, and also the process carried out in a hydrogen-containing gas, or HCG, atmosphere for the conservation of the catalyst activity at a relatively constant level. The molar ratio of hydrogen/feedstock can be equal in the range of 6–8/1, in case of obtaining the target products – olefins [1]

Catalyst life is increased up to 90 days (it is about 24.0–26.0% of the catalyst life) with the molar ratio of hydrogen / feedstock equal to 7/1 in the case of the dehydrogenation of higher paraffins, compared with the process conducted with a molar ratio of 6/1 at other equal technological parameters. It should be noted that increasing of feedstock conversion and performance of dehydrogenation reactor are observed at a lower molar ratio of hydrogen/feedstock until 6/1. Excess of demineralized water is introduced into the reactor to compensate for the HCG deficiency.

For this purpose, a program simulating process of dehydrogenation, has been upgraded. Previously, the program adequately described the operation of the installation only with a molar ratio of hydrogen/feedstock equal to 7/1. The molar ratio decrease by 6/1 generates a need for calculating the optimal flow of water into the reactor at a constant technological parameters. During the program improvement, the water supply dependence on the temperature in the reactor and on the degree of catalyst deactivation by coke with a re-

duced molar ratio of H_2 /feedstock was determined. Recommendations on the water supply to the reactor were developed by means of the modeling system. Based on these recommendations with the model use, an industrial experiment was carried out on the installation for olefin production in the LTD "KINEF" Kirishi from November to December 2014.

The experiment was carried out with the reduced molar ratio of hydrogen/feedstock equaled to 6/1 with the increased supply of de-mineralized water in the reactor. Increasing the olefin concentration in the product stream on the models was confirmed during the experiment with decreasing the molar ratio of H_2 /feedstock (Table 1).

Table 1. Comparison of the experimental data with calculation of the model

Date	Temperature, °C	Concentration of olefins in the product stream, % wt, with a molar ratio H_2 / feedstock equaled to:			Model deviation, abs
		7/1 (model)	6/1 (model)	6/1 (experiment)	
17.11.14	477.2	8.51	9.24	9.21	0.03
20.11.14	477.7	8.96	9.58	9.51	0.07
23.11.14	476.8	8.74	9.44	9.35	0.09
26.11.14	477.0	8.66	9.32	9.25	0.07
29.11.14	477.3	8.68	9.38	9.36	0.02
02.12.14	476.8	8.60	9.40	9.32	0.08
05.12.14	477.4	8.66	9.34	9.29	0.05
08.12.14	477.7	8.83	9.25	9.24	0.01
11.12.14	477.3	8.63	9.36	9.27	0.09
14.12.14	476.6	8.52	9.26	9.18	0.08
17.12.14	476.8	8.59	9.28	9.23	0.05

The conducted researches on the base of the models and the industrial experiments allowed us to increase the installation capacity for the target product by 0.7–1.0% by weight. However, the catalyst life for dehydrogenation of higher paraffins is remained at the same level of 360–370 days with the reduced molar ratio of hydrogen / feedstock. Conservation of the optimum catalyst activity is provided with a water flow rate in the reactor at a reduced

molar hydrogen / feedstock ratio. The dynamics of flow changes in the reactor is carried out from 4.0 l/h to 12.0–14.0 l/h for the entire cycle with the temperature increase in the reactor.

References

1. Bannov P.G. Processes of oil refining.— M.: TSNIITE-neftekhim, 2011.— 429 p.

Comparison of HPLC, GPC and MS-TOF techniques for determination of the average molecular mass of PLA oligomer

V.N. Glotova, M.K. Zamanova, D.S. Krutas, T.N. Izhenbina
Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, V.T. Novikov

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, glotovavn@gmail.com*

Poly-lactic acid (PLA) is a biodegradable aliphatic polyester produced industrially both on large and small scale. It is used for a wide variety of applications, ranging from biomedical applications to raw material for food packaging, bottles and consumables in general.

The most popular industrial production process is actually a multistep process. Firstly, lactic acid (LA) is polymerized to low molecular weight polymer (LMW PLA, < 10 kDa) by bulk Melt Polycondensation and then depolymerized and converted to the lactide, cyclic dimer of LA, in a catalytic step usually carried out at high temperature and low pressure. Finally, purified and dried lactide undergoes the Ring-Opening Polymerization for obtaining high molecular weight polymer (HMW PLA, > 100 kDa). The first step has to be carefully performed in order to optimize the extent of polymerization and minimize the multiple side reactions like discoloration, cyclization, transesterification and racemization which affect the purity of the final cyclic dimer produced from the PLA oligomers itself [1, 2].

The purpose of this study is to compare the various characterization techniques for monitoring the molecular weight of PLA oligomers.

PLA oligomer was obtained from lactic acid (PUREAC, Spain) in presence of ZnO as a catalyst and at constant temperature 160 °C.

Average molecular mass of obtained oligomer was determined by Gel Permeation Chromatography (GPC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and High Resolution Mass-Spectrometry with Time-of-Flight detection (MS-TOF). GPC analysis was carried out on a PLgel 5 µm MIXED-C column (300 mm × 7.5 mm) using a series apparatus Agilent 1200

equipped with RI detector. MS-TOF analysis was performed on Time-of-Flight detector Agilent 6320, sample ionization was performed with sodium acetate solution. Reversed phase HPLC analysis was done using an YL9100 HPLC system with UV/Vis detector, the analytical column was a Tracer Excel 120 ODSA (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m), chromatographic separation and calculation were carried out in accordance with article [3]. MS-TOF mass-spectra of LMW PLA is shown in Figure 1.

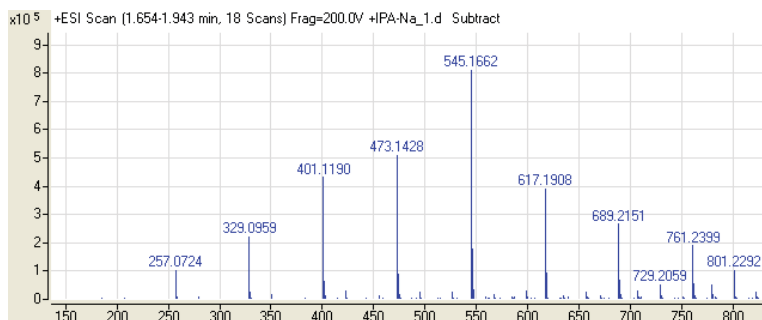


Fig. 1. Mass-spectra of PLA oligomer ionized with Na^+ , positive mode

Among the various analytical techniques for molecular weight of polymers GPC is the most popular since the complete molecular weight distribution is provided. However, for LMW PLA the calibration with expensive PLA standards is required. The universal calibration based on polystyrene standards can be applied, but the selection of reliable values of the Mark-Houwink constants is an issue, due to the largely different values that leading to the significant error in calculations. HPLC represents an alternative analytical technique for investigating the entire chain length distribution of LMW PLA. This provided the basis for the development of a new separation method which was more accurate, easy and efficient. The developed HPLC technique is validated by comparison to MS-TOF method. Results are shown in Table 1.

Table 1. Comparison of values of average molecular mass of LMW PLA

Parameter	GPC	HPLC	MS-TOF
Mn	1190	443	512
Mw	2110	498	557
D	1.8	1.1	1.1

References

1. Garlotta D.J. Polymers and the Environment, 2001.– Vol.9.– №2.– P.63–84.
2. Auras R., L.L.T., Selke S., Tsuji H. Poly (Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing, and application. New Jersey: John Wiley & Sons., 2010.– 510 p.
3. Codari F., Moscatelli D., Storti G., Morbidelli M., Macromol J. Materials and Engineering, 2010.– Vol.295.– P.58–66.

Spectroscopic Methods Applied to the Characterization of Phenol Oxidation Intermediates

E.V. Sukhoroslova, A.B. Iadykina

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, O.S. Kukurina

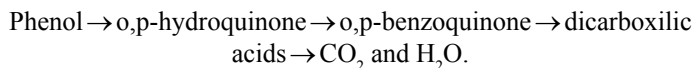
National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue,

annaanna.borisovna@mail.ru, kukurina@tpu.ru

Phenols and substituted phenols are important raw materials for wide variety of organic compounds, dyes, pharmaceuticals, plasticizers, antioxidants, etc. Phenols are present effluent from the chemical process industries which are either manufacturing or using them.

Combined oxidation of phenolic wastes offers an alternative treatment method to destroy phenolics totally. It consist, in essence, of the electrochemical generation of high-reactivity intermediates, and on either a cathode or an anode (or, possibly, on both the cathode and the anode simultaneously) and their subsequent chemical decay of phenol in an electrolytic solution. In this work oxidizing agent is generated in aqueous sulfuric acidic solutions under direct current. It has been identified that the maximum rate of phenol cleavage achieved with the sulfuric acid concentration of 30%. The assumed scheme of phenol cleavage by electrogenerated oxidizing system is a typical oxidation process of phenol in the liquid phase [1].



We carried out the identification of intermediates and final products by means of UV spectrophotometry, gas chromatography with mass selective detector and high performance liquid chromatography.

For UV spectrophotometry a samples were prepared by following procedure: 0.1 ml of a solution from electrolyzer diluted to 1 ml with distilled water and then record the spectrum using quartz cell.

A sample preparation for gas chromatography with mass selective detec-

tor is following: 0.2 ml of reaction mixture was placed into a measuring tube, diluted with distilled water to 10 ml. Then the BaCl_2 was added to precipitate sulfate ions as BaSO_4 . And further organic matter was extracted by 10 ml ethyl acetate. As an ethyl acetate has the highest extracting ability for phenol and oxidation intermediates.

Phenol has two absorption peaks at 210 and 270 nm, moreover at 210 nm oxygen-containing compounds absorb as well (fig. 1 (a)). Therefore the absorbance at 210 nm is the most intensively. The absorbance peak at 245 nm can be determined as characteristic of p-benzoquinone [3]. During the first hour of electrolyze the concentration of p-benzoquinone is increased and achieved the own maximum, and phenol concentration is decreased. Also the hydroquinone oxidizes through p-benzoquinone as well (see fig. 1 (b))

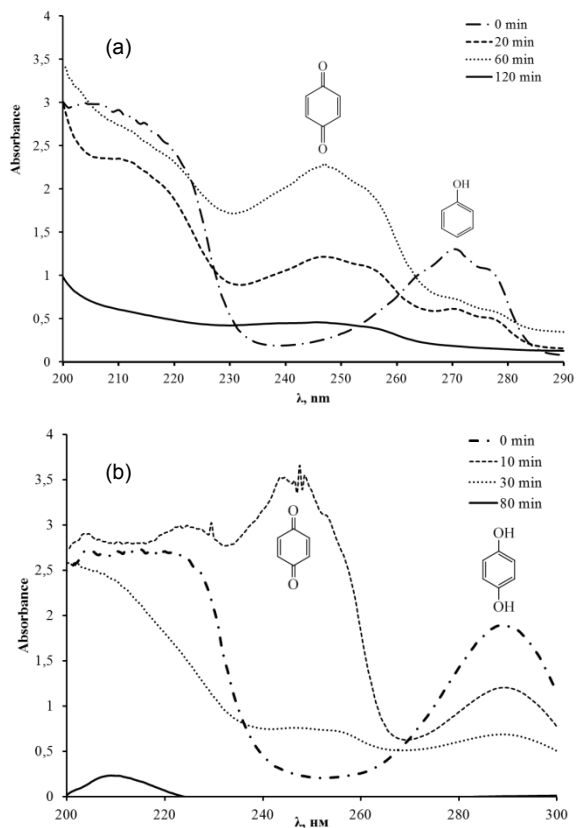


Fig. 1. UV spectra of phenol (a) and hydroquinone (b) acidic aqueous solution during the electrolysis (initial phenol concentration 1 g/l)

However, the data of gas chromatograph with mass spectroscopy show that the oxidation products of phenol are hydroquinone, butyric acid, butenoic acid, and preferably acetic acid. And the presence of p-benzoquinone was not observed. It was found out only p-hydroquinone.

To confirm the results of gas chromatography with mass selective detector we analyzed our samples by high performance liquid chromatography without extraction. Sulfuric acid was neutralized by solution of ammonium hydroxide. Benzoquinone was not observed too. It was identified p-hydroquinone (absorption at 290 nm) and carboxylic acids.

Thus, according to UV-spectroscopy the phenol oxidation intermediates are p-benzoquinone and carboxylic acids, and gas chromatograph with mass spectroscopy determines the p-hydroquinone without p-benzoquinone.

References

1. Zangieva E.V., Kukurina O.S. The study of intermediates of electrochemical liquid phase phenol oxidation. Materials of the XV Intern. Sci. Conf. "Chemistry and Chemical Engineering in XXI century" dedicated to prof. L.P. Kulyov.– Tomsk.– 26–29 may, 2014.
2. Kukurina O.S., Novikov V.T., Shtykina A.V. / The development of liquid-phase method for phenol deep oxidation. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2007.– Vol.311.– №3.– P.111–113.
3. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh / Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. 2nd edition.: Thieme.– Stuttgart, New York, 2008.– 453 p.

Titanium powder segregation from electrolyte precipitate

V.A. Karelin, A.V. Dubrovin, N.V. Karelina
Scientific supervisor – DSc, Professor V.A. Karelin
Linguistic advisor – English instructor I.E. Rymanova

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, vakarelin@tpu.ru*

This article is a continuation of the work about fluoridation and electrolysis of titanium concentrates. It is dedicated to the development of one of the most important stages of the proposed fluoride technology of titanium – the process of washing the cathode deposit formed during the electrolytic separation of titanium fluoride melts from the electrolyte salts

As a result of titanium powder electrolytic extraction of fluoride salt melt, cathode precipitate containing 42.50% Ti and impurities are formed: LiF, KF, NaF and complex titanium salts such as Me_2TiO_3 , where $\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$, adsorbing on the obtained product during the electrolysis process. There

are two methods of segregation: 1) dissolution of previously crushed cathodic precipitate in inorganic acids with the subsequent filtration, drying and packing ("an acid segregation"); 2) segregation of cathodic precipitate with waterless HF and the subsequent its regeneration.

When carrying out an segregation of cathodic precipitate, it is shown, that the content of impurity in titanic powder during "an acid segregation" is much less, than in the titanic sponge synthesized by Kroll's method. However, significant amounts of chemical reagents, which can't be regenerated and returned in the process of segregation are necessary for such process of segregation. Therefore, the "acid" method can be used in vitro for receiving pilot batches of Ti-powder. Essentially new method allowing to carry out regeneration of the used reagent, to minimize quantity of waste, and also to reduce cost price of Ti-powder is necessary for carrying out an segregation in industrial conditions. The cathodic precipitate after electrolysis consists of salts of electrolyte (FLiNaK) in the mixture with Ti-powder, therefore the best solvent of these salts is waterless HF. Segregation should be carried at -20°C , as pressure of HF vapors doesn't exceed 3–5%. Titanic powder at such temperature isn't dissolved in HF and remains in a solid phase. The liquid phase enter the HF distillation stage, and then HF comes to the dissolution reactor again. After HF distillation from fluoride salts they are directed to a reutilization in the electrolyzer, and waterless HF is returned in the segregation process again. The offered technology of segregation of titanic powder from a cathodic precipitate with waterless HF completely excludes emission of solid, liquid and gaseous chemically harmful substances in environment, is almost reagentless, has low cost processing of cheap initial raw materials.

References

1. Karelin V.A., Mikutskaya E.N., Dubrovin A.V. Sintez vysokochistykh titanovykh poroshkov ehlektroliticheskim metodom iz floridnykh rasplavov. // Tsvetnye metally, 2012.– №7.– P.68–72.
2. Rikhvanov L.P. i dr. TSirkon il'menitovye rossypnye mestorozhdeniya – kak potentsial'nyj istochnik razvitiya Zapadno-Sibirskogo regiona.– Kemerovo: OOO "Sars", 2001.– 214 p.
3. Fajnzil'berg A.A., Furin A.A. Ftoristyj vodorod kak reagent i sreda v khimicheskikh reaktsiyakh. In-t organicheskoy khimii im. N.D. Zelinskogo RAN; Novosibirskij in-t organicheskoy khimii im. N.N. Vorozhtsova Sibirskogo otdeleniya RAN.– M.: Nauka, 2008.– 307 p.

Efficiency criteria of the system operation “Tubular heat exchanger + pump” under scale formation conditions

R.V. Kotsiurko

Supervisor – Ph.D., associate professor of energy saving and energy management department, I.D. Lucheyko

Linguist – Ph.D., head and associate professor of Ukrainian and foreign languages department, V.B. Kuharska

*Ternopil Ivan Pul'uj National Technical University
Ukraine, 46001, Ternopil, 56 Ruska Street, kaf_em@tu.edu.te.ua*

Scale that forms on the inner surface of the tubular heat exchangers causes thermal resistance increasing, and thus – efficiency reducing of the heat transfer process. Let's consider the figure below.

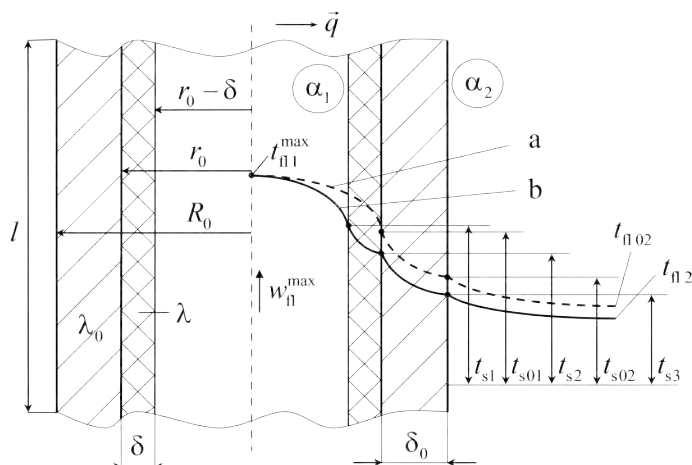


Fig. 1. Scheme for calculating thermal resistance and radial temperature distribution in a circular cylindrical tube without scale (a) and with thickness scale (b) on the inner surface: r_0 , $R_0 = r_0 + \delta_0$ – inner and outer radii; $\lambda_0 > \lambda$ – thermal conductivity coefficients of tube and scale materials; $t_{fl1} > t_{fl2}$ – average coolant (CN) temperature values; $t_{s1} > t_{s2} > t_{s3}$ – temperature values on the boundaries layers

General linear thermal resistance $R_l = R/l$ equals to the sum of separate resistances

$$2\pi R_l = \frac{2\pi}{k_l} = \frac{1}{\alpha_1(r_0 + \delta)} + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{r_0}{r_0 - \delta} + \frac{1}{\lambda_0} \ln \frac{R_0}{r_0} + \frac{1}{\alpha_2 R_0} \quad (1)$$

where k_l – is linear heat transfer coefficient; l – is length of the cylin-

drical surface area $2\pi r l$; α_1, α_2 – are convective heat transfer coefficients from hot CN to inner surface of scale and from outer tube surface to cold CN.

Absolute difference (deviation) of resistances of clean ($\delta=0$, $\alpha_1=\alpha_{01}$, $R_l=R_{0l}$) and dirty tube in dimensionless form is

$$\begin{aligned} 2\pi\Delta\bar{R}_l &= 2\pi\alpha_{02}R_{0l}(R_l - R_{0l}) = \\ &= \frac{\alpha_{02}R_{0l}}{\alpha_{01}r_0} \cdot \frac{\varepsilon_{\alpha 1}(x) + x}{1-x} + \frac{\alpha_{02}R_{0l}}{\lambda} \ln \frac{1}{1-x} + \varepsilon_{\alpha 2}(x) \geq 0 \end{aligned} \quad (2)$$

where $\varepsilon_{\alpha(i)} = \alpha_{0i}/\alpha_i$ – is the relative difference of heat transfer coefficients; $0 \leq x = \delta/r_0 - 1$ – is the scale thickness and inner pipe radius simplex – degree of contamination ($x=0$ – absence of scale, $x=1$ – tube is completely filled with scale).

It is advisable to choose a relative deviation of resistances $\varepsilon_R \geq 0$ (%) or appropriate deviation of heat transfer coefficient $\varepsilon_k = \Delta\bar{k}_l/\bar{k}_{0l} \leq 0$ as "thermal" energy efficiency criterion of heat transfer, which will be opposite to ε_R criterion: the higher is the modulo value, the higher is the energy transfer efficiency of CN [1]

$$\varepsilon_R = \Delta\bar{R}_l/\bar{R}_{0l} = -\varepsilon_k/(1+\varepsilon_k) \leq \varepsilon_{R \max}^{\text{adm}} \quad (3)$$

In addition, after reducing the cross section of the tube $A = \pi r^2$ the average linear flow rate $\bar{w}$ increases (for a given volumetric flow rate), which leads to hydraulic resistance increasing, and hence additional power cost N_f at overcoming internal friction forces in the fluid

In particular, for the steady laminar flow Poiseuille law is equitabl

$$v = \frac{\pi r^4}{8\mu} \frac{\Delta p_{\text{fr}}}{l} \Rightarrow N_{\text{fr}} = v \Delta p_{\text{fr}} = \frac{\pi r^4 l}{8\mu} \left(\frac{\Delta p_{\text{fr}}}{l} \right)^2 \quad (4)$$

where μ – is dynamic coefficient of fluid viscosity; $\Delta p_{\text{fr}}/l$ – is linear pressure drop generated by pump $v = \text{const} \Rightarrow \Delta p_{\text{pump}} = \Delta p_{\text{fr}}$

From (4) linear power that is spent on the movement of fluid i

$$N_{\text{fr}}/l = \frac{8\mu}{\pi r^4} v^2 \quad r^{-4} \quad (5)$$

From (5) we have "hydraulic" energy efficiency criterion is [2]

$$\varepsilon_N = \Delta N_{\text{fr}}/N_{0\text{fr}} = (1-x)^{-4} \leq \varepsilon_{R \max}^{\text{adm}} \quad (v = \text{const}) \quad (6)$$

As we can see from (2) and (6) criteria ε_R and ε_N are interconnected, that determines the choice of some “overall” criterion in particular

$$\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_N \quad (7)$$

References

1. R. Kotsiurko. Do rozrahunku kryteriiu energoefektyvnosti trubchastogo teploobminnyka v umovah utvorennia nakypu / R.V. Kotsiurko, V.P. Koval, I.D. Lucheyko // Mizhn. nauk.-tehn. konf. Molodyh uchenyh ta stud. “Aktualni zadachi suchasnyh tehnologii”: Tezy dop.– Ternopil, 2013.– P.240.
2. R. Kotsiurko. K raschetu energoeffektivnosti trubchatogo teploobmennika v usloviyah obrazovaniya nakipi / R.V. Kotsiurko, V.P. Koval, I.D. Lucheyko // Nats. kongress po energetike: Tezisy dokl.– Kazan, 2014.– P.196–202.

Mathematical modeling of hydrocarbons conversion kinetics on zeolite catalysts

V.V. Mashina, O.A. Cherednichenko

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, M.A. Samborskaya

Linguistic advisor – English instructor, A.V. Makarovskikh

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, mashina_vv@mail.ru*

The efficiency of oil refining is largely based on the use of zeolites as catalysts. The use of zeolites as catalysts in refining and petrochemistry has been considered as one of the major accomplishments in chemistry of the XXth century [1].

Zeolite catalysts have been the source of major improvements in gasoline yield and octane as well as in the production of purer fuels and lubricants with enhanced performance properties.

The following advantages make the process cost-effective and preferable for implementing:

- Low operating costs and capital investments;
- Simplicity of the technology;
- Low explosive and fire hazards due to the lack of hydrogen
- Low sensitivity of a catalyst to the quality of raw materials.

In this regard, the purpose of the work is to reduce development time of the reactor due to the pre-optimization, which will reduce time of scaling and the number of steps carried out from laboratory size to industrial scale.

This goal was accomplished by the following tasks:

At the beginning of our research we studied the mechanism of hydrocar-

bons conversion on a zeolite catalyst. The process of obtaining high-octane gasoline fractions from straight-run gasoline on zeolite catalysts includes a number of series-parallel acid-base chemical reactions occurring by a carbon-ionic mechanism. In general, the main stages of hydrocarbons conversion are presented in the scheme below:

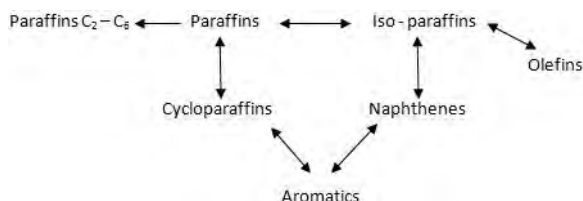


Fig. 1. Scheme of hydrocarbons conversion on zeolite catalysts

In the first stage of the process there typically occur reactions which lead to the cleavage of the C–C bonds of hydrocarbon, which form olefin intermediate fragments that have a high endothermic effect. In addition to these main reactions there take place other reactions such as alkylation reactions, isomerization of paraffins and naphthenes etc.

Table 1. The initial data for kinetic calculations

Reaction	K_{direct}	E_a , kDj / mole
Hexane $\leftrightarrow$ 2-methylpentane	6	15
Hexane $\leftrightarrow$ 3-methylpentane	6	15
2-methylpentane $\leftrightarrow$ 3-methylpentane	6	20
2-methylpentane $\leftrightarrow$ 2,2-dimethylbutane	3	20
3-methylpentane $\leftrightarrow$ 2,3-dimethylbutane	3	20
2,2-dimethylbutane $\leftrightarrow$ 2,3-dimethylbutane	6	25
Hexane $\leftrightarrow$ Cyclohexane + H_2	6	30
2-methylpentane $\leftrightarrow$ methylcyclopentane + H_2	3	40
3-methylpentane $\leftrightarrow$ methylcyclopentane + H_2	3	30
Cyclohexane $\leftrightarrow$ Benzene + H_2	3	40
Methylcyclopentane $\leftrightarrow$ Benzene + H_2	3	40
2,3-dimethylbutane $\leftrightarrow$ 2,3-dimethylbutene-1 + H_2	4	20
Hexane + $H_2 \leftrightarrow$ 2 propane	0.58	16

where K_{direct} , E_a – constants and activation energies of direct reactions.

Reactions model for simplified mixture was developed on the basis of experimental data. The calculation of thermodynamic characteristics for all reactions was the next stage.

We created a model of the reactor in HYSYS Aspen Tech™ using Simple Rate as a reaction model, in which reversible reactions depending on the Arrhenius equation for energy activation and equilibrium constants depending on polynomial temperature are assumed.

We took constants and activation energies for direct reactions as a first approximation on the basis of [2]. A part of initial data for kinetic calculations is shown in table 1.

The following conclusions can be made:

1. Inverse kinetic problem for hydrocarbons conversion on a zeolite catalyst has been solved;
2. Model of the reactor for the process of Zeoforming has been developed;
3. The adequacy of the model has been confirmed

Developed software for simulation and optimization allows analyzing and designing a reactor process.

References

1. Vosmerikov A.V., Velichkina L.M. // Chemical technology, 2005.– №10.– P.7–15.
2. Rovenskaja S.A. Diss. Prediction of the industrial reactor during refining gas condensates into motor fuels in view of catalyst deactivation. Ph. D.– Tomsk: TPU, 2007.– 121 p.

Anti-turbulent additives to oil and petroleum products

P.V. Menshov

Scientific supervisor – PhD, K.B. Kononov

Linguistic advisor – English instructor, V.E. Mironova

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, pvm8@tpu.ru*

Pipeline oil transportation is one of the most important components of Russian petrochemical complex because of the specific geography of oil fields and hydrocarbon consumption. One of the main problems in a process of oil transportation is fluid resistance. It occurs due to the resistance occurring when fluid flow meets with a solid surface, for example, pipeline wall. As a result, this fluid flow (substream) that moves to near-wall zone, spontaneously changes the direction and moves towards the center of pipeline cross

section. Substream gradually begins to curl and sway, and accelerates when it approaches the center of fluid flow. Eventually, substream becomes unstable and breaks up, releasing the fluid in the flow center. This phenomenon is called turbulent outbreak (or burst), and such type of fluid flow is called turbulent.

The higher flow rate is, the more the number of turbulent outbreak takes place. Increasing number and power of turbulent outbreak leads to unproductive loss of energy, which affects flowrate throughput. There are two methods of increasing flowrate throughput. The first method includes new pipelines construction or increasing the pipeline diameter, however, it's economically consuming. The second method is the use of antiturbulent additives. The main ingredients of these additives are high-molecular polymers. Polymeres prevent turbulent outbreak and reduce turbulence in the flow center, as well as absorb outbreak energy. The application of antiturbulent additives is cheaper method to increase flowrate throughput than new pipelines construction or increasing the pipeline diameter (looping the pipeline).

High economic indicator of pipeline transport is a reason for its wide using. Pipeline design doesn't always predict correctly load increasing for 10 years. Taking into account high flowrate throughput is not justified – the equipment should be used to the maximum extent possible, otherwise it's economically consuming. Also accidents are possible causing pumping stations laying-off, when it is necessary to reduce losses of the consumption with the less power of pumping equipment. Energy consumption reduction in a process of oil transportation is an urgent problem. The solution of this problem is the use of antiturbulent polymer additives. As a rule, the cost of additives is high. If the problem of getting high-chain elastomers is almost solved (there are many methods), the problem of getting dissolving form rapidly is not studied enough. In our case synthesis was conducted on Ziegler-Natta catalyst system (trivalent titanium chloride+diethyl). Using this system allows having a choice among bulk and mortar polymerization. The last one gave less molecular mass. Preparing bulk polymer and its use are tested but it is overly viscous, fire hazardous, its pumping into the pipeline is difficult. Suspension additives are much more transportable and adaptable to use. Polymer dispersion is a complicated process, because it is necessary to find a compromise between good dispersing ability, process ability and the lowest degradation of the polymer. One of the methods is cooling of rubber below the glass transition temperature and subsequent mechanical grinding. This method allowed us to get dry powder from bulk polymer, its suspension can be got rapidly but it spited quickly off and also it is a reason for high polymer distinction. Another method is getting polymer by precipitant from mortar. In

this case there is a problem of separating mortar and precipitant.

There is a method of polymer emulsification by rotor-stator homogenizer (concentration about 20 %) with aqueous alcohols, glycols, glycol ethers, ketones [1]. This method allows decreasing the mechanical distinction of polymer and using water as the dispersive material. Taking into account this experiment we tried to find the cheapest homogenization methods and the most available emulsifiers, as well as we tried to find possibility to separate by heat and vacuum distillation. As a result, aqueous suspension and dry powder are obtained. Water, viscosity increasing agent, water soluble surfactant, calcium stearate were used. The last is applied in order to stabilize the aqueous suspension as dry filler to prevent particles caking. As a consequence, samples of suspension with a concentration of up to 20 % polymer were obtained. In the dry powder polymer concentration was brought to 60 %. The powder form is the most promising in terms of storage, transportation and use, it is composed of 0.4–1 mm size of the polymer particles (60 %), calcium stearate (30 %), water-soluble surfactant (10 %). In the experiment a mixture of anionic and nonionic surfactants was used as water-soluble surfactant.

In conclusion, we want to say that researching Toms effect has huge potential, because mechanism of this effect has not yet discovered. And it can be used not only in oil transportation, but in many different areas of human activities, like shipbuilding, car industry, missilery etc. Thus we can extend using of these additives.

Reference

1. Pat. USA 6,894,088 Process for homogenizing polyolefin drag reducing agents, 2005.

Potassium 4-Iodylbenzenesulfonate (PIBS) as a convenient water-soluble reagent based on hypervalent iodine

I.A. Mironova, R.Y. Yusubova

Scientific supervisor – DSc, Professor, M.S. Yusubov

Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, L.V. Maletina

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, iam6@tpu.ru*

Intensive study of hypervalent iodine derivatives has led to the creation of many reagents based on it, which have different properties, and each of them has its advantages and disadvantages and, therefore, they attract close

attention [1-3]. Most of them is eco-friendly and versatile reagents for various synthetically important oxidative transformations [4]. Polyvalent iodine (V) compounds are particularly useful, they are selective oxidants commonly used in the synthesis of natural products [1–4]. However, some of them have significant drawbacks. The simplest one is iodylbenzene, which was used by Turkish scientists in ozonolysis reactions [5]. The oxidized form of iodine is reduced to a monovalent state, which leads to the formation of iodobenzene. It is difficult to remove iodobenzene from the reaction mixture due to high solubility in the most organic solvents.

2-Iodoxybenzoic acid (IBX) and its derivatives (e.g., Dess-Martin periodinane – DMP), in addition, have potentially explosive properties [1, 2]. Reagent of Dess-Martin is less stable and more expensive than IBX.

Ishihara and coworkers researched thia analog of IBX (2-iodoxybenzenesulfonic acid – IBS) [6]. IBS can be used as an extremely active catalyst for selective oxidation of alcohols using Oxone as stoichiometric oxidant. However, 2-iodoxybenzenesulfonic acid is extremely difficult to obtain and its tautomeric V-valent form of iodine is unstable.

We proposed an alternative variant of a stable strong oxidant, which has been obtained by oxidation of 4-iodobenzenesulfonic acid using Oxone in water. Furthermore, the active agent can be recovered from the reaction mixture efficiently, which corresponds to the principles of Green chemistry. [7]

A new hypervalent iodine(V) compound, potassium 4-iodylbenzenesulfonate, was prepared by the oxidation of 4-iodobenzenesulfonic acid with Oxone in water. This potassium salt can be used in electrophilic addition to unsaturated compounds as well.

The iodomethoxylation reaction was carried out in methanol during 0.5 h in presence of iodine at room temperature. The general schemes of the preparation of aliphatic iododerivatives using PIBS are represented below (Fig. 1).

In conclusion, the reactivity of PIBS in electrophilic addition to un-

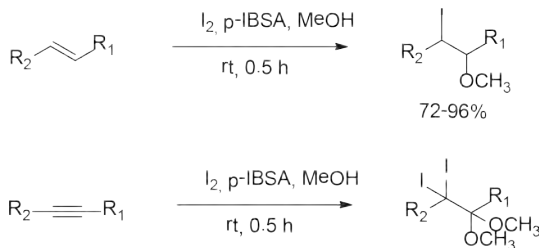


Fig. 1. General schemes of iodomethoxylation of alkenes and alkynes

saturated compounds was investigated. Aliphatic and aromatic alkenes and alkynes were used as substrates. As a result, products of iodomethoxylation with good yields were obtained. This pathway of creation of aliphatic iodod-derivatives is enough simple, moreover, it does not require further purification by column chromatography.

Acknowledgment

This work was supported by a research grant from the Ministry of Education and Science of Russian Federation (project «Science» №4.2569.2014/K).

References

1. Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds.— John Wiley & Sons: Chichester, 2013.— 468 p.
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chemistry of Polyvalent Iodine.— Chem. Rev., 2008.— 108.— P.5299–5358.
3. Hypervalent Iodine Chemistry, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.
4. Yusubov M.S., Zhdankin V.V. Curr. Org. Synth., 2012.— Vol.9.— P.247–272.
5. Atmaca U. et al. Tetrahedron Lett. 2014.— Vol.55.— P.2230–2232.
6. Uyanik M., Akakura M., Ishihara K.J. Am. Chem. Soc., 2009.— Vol.131.— P.251–262.
7. Yusubov M.S., Yusubova R.Y., Nemykin V.N. et al. Eur. J. Org. Chem., 2012.— P.5935–5942.

Research mechanical and tribotechnical properties of composites “uhmwpe-ptfe”

Nguyen Xuan Thuc

Scientific supervisor – DSc, Professor, S.V. Panin

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, nxthuc1986@gmail.com

In order to develop solid self-lubricating composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) matrix, we studied mechanical and tribotechnical characteristics of the blends “UHMWPE+Polytetrafluoroethylene” under dry friction. Recently micro- and nanocomposites on the basis of (ultra) high molecular weight matrix (for example, UHMWPE) are widely developed and studied [1–3]. It is known that polytetrafluoroethylene (PTFE) is antifrictional polymer with lowest friction coefficient among structural polymeric materials.

The UHMWPE powder (GUR-2122 by Ticona) with the molecular

weight of 4.0 million carbon units and particle size of $5\pm 15\ \mu\text{m}$, Polytetrafl - orethylene powder (F-4PN20 – $\varnothing 14\ \mu\text{m}$) were employed in the study.

Table 1 shows the tribotechnical and mechanical properties of UHMWPE and “UHMWPE-PTFE” composites. It is seen from the table that Shore D hardness of “UHMWPE + n wt. % PTFE” specimens varies slightly in comparison with pure UHMWPE. With decreasing weight fraction of PTFE the tensile strength and elongation at failure decrease while the density increases.

Figure 1 shows the diagram of wear intensities (I , mm^2/min) of the above mentioned compositions.

As is followed from Fig. 1, the wear rate of UHMWPE-PTFE compositions depends on the weight fraction of the filler. If this takes place the lowest wear rate is characteristic for the composition of UHMWPE + 10 wt. %

Table 1. Mechanical properties and friction coefficient of UHMWPE-PTFE compositions of the filler powder

Filler content wt. %	Density g/cm^3	Shore D hardness	Tensile strength σ , MPa	Elongation ε , %	Friction coef. f
0	0.93	59.5 ± 0.6	32.3 ± 0.9	485 ± 23	0.12
5	0.97	9.8 ± 0.5	29.2 ± 1.0	465 ± 23	0.067
10	1.00	9.6 ± 0.6	27.0 ± 1.2	428 ± 25	0.067
20	1.06	9.7 ± 0.6	24.7 ± 1.3	406 ± 24	0.068
40	1.22	9.8 ± 0.6	20.2 ± 1.0	217 ± 23	0.075

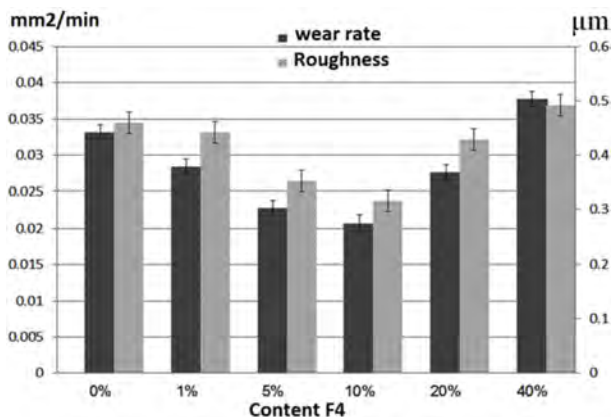


Fig. 1. Wear rate (I) and surface roughness μm of the wear tracks (R_a) of UHMWPE and UHMWPE-PTFE compositions

PTFE (column 4). Wear track surface roughness of the composition UHMWPE+10 wt. % PTFE is also the lowest. Thus, despite a slight decrease in tensile strength, UHMWPE-PTFE composite is characterized by more than double increase in wear resistance under dry sliding friction.

References

1. Harley L. Stein. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // *Engineered Materials Handbook*, 1999.– Vol.2: Engineering Plastics.
2. Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V. Wear-Resistant Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Based Nano- and Microcomposites for Implants // *Journal of Nanotechnology*, Volume 2012 (2,012), Article ID 729756, 7 p.
3. Krasnov A.P., Aderikho V.N., Afonicheva O.V., Myt V.A., Tikhonov N.N., Cornflowers A.Y., Said-Galiev E.E., Naumkin A.V., Nikolaev A.Y. // *About ordering nanofill rs polymer composites. Friction and Wear*, 2010.– Vol.31.– №1.– P.93–108.

Investigation of contaminated soil by oil of Shapshinskaya group of oilfields

E.E. Pechenov

Scientific supervisors – PhD, Associate Professor, A.I. Levashova;

PhD, Associate Professor, M.V. Kirgina

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, pechenove@yandex.ru

Today the problem of protection natural environment as a whole, and in particular treatment of soils from oil pollution is quite acute, which defines relevance of the topic [1]. Despite the use of modern technologies in the field of production, transportation and refining of petroleum hydrocarbons the level of pollution of the environment remains very high [2]. Physical and chemical properties and structure of biocenosis are change after contact oil and oil products with soil.

The aim is to research oil-contaminated soil and study the effect of oil pollution on the enzymatic and microbial activity of the soil when it is self-healing.

For the experiment were taken two samples of oil from Shapshinskaya group of oilfields of Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug (Khanty) with a viscosity of 15 mm²/sec sec and a density of 0.868 g/sm³ at 20 °C. In two containers with a mass of 0.465 and 0.425 kg fertile soil were added samples of oil at a concentration of 7% (70 g/kg) 15% (150 g/kg). Within 60 days

in containers with soil to maintain a constant humidity of 60% and systematically tested the enzymatic activity of the indigenous microflora: catalase, dehydrogenase enzyme activity [3], as well as sowing was carried out on samples of culture medium (meat-peptone agar). After 30 days in samples with oil-contaminated soils was added fertilizer of 10% solution of the composition NINKA in a volume of 25 ml containing nitrous substrate.

After soil contamination by oil of different concentrations, a decrease in the number of all investigated groups of microorganisms. This is due to the loss of unstable groups of soil microflora that occurs as a result of the toxic effect of the oil. The first 15 days there is a gradual increase in all the enzymes studied, it is because there is a process of adaptation of microorganisms and enzymes due to soil. Active growth of the enzymes studied falls from the 12th on the 17th day of the study. During this period of time is an active oxidation of petroleum hydrocarbons by microorganisms. After the 30th day with addition on containers with 7% and 15% concentrations of pollution feeding a 10% solution of the composition NINKA containing nitrous substrate is observed intensive increase the number of enzymes.

The percentage of destruction of hydrocarbons polluting oil in the soil is determined by extraction method on the device of Soxhlet. The total concentration of polluting oil for 30, 45, 60 days is shown in Table 1.

Table 1. The total concentration of 7 % and 15 % of soil contamination with oil for 30, 45, 60 days

Investigated parameters	Initial pollution	30 days	45 days	60 days
The oil content in the soil (7 %), g/kg	70	63 (–10 %)	57 (–19 %)	41 (–42 %)
The oil content in the soil (15 %), g/kg	150	146 (–3 %)	128 (–15 %)	96 (–36 %)

Evaluation of biodegradation processes showed that the utilization oil from Shapshinskaya group of oilfields for 30 days (7% and 15% of the pollution concentration) was 63 g/kg (10%) and 146 g/kg (3%), for 45 days was 57 g/kg (19%) and 128 g/kg (15%), for 60 days was 41 g/kg (42%) and 96 g/kg (36%). In the process of complex recultivation the total concentration of polluting oil decreased to 60 days in the first case from 7% to 3%, and the second from 15% to 5.4%.

References

1. Evaluating the effectiveness of treatment technologies contaminated soils / V.I. Galkin, V.V. Middle, L.O. Leibowitz et al. // Environmental protection in the oil and gas sector, 2012.– №6.– P.4–7.
2. Investigation of the effectiveness of cleaning the soil from hydrocarbon contamination by phytoremediation / N.B. Pystina, E.L. Sheets, I.V. Balakirev, A.S. Nikishova // Protection of the environment in the oil and gas sector, 2011.– №4.– P.4–8.
3. Khaziev F.H. The enzymatic activity of soil / F.H. Khaziev.– М.: Nauka, 1967.– 180 p.

Obtaining lactide in the presence para-toluene sulfonic acid

Y.E. Poharukova, A.V. Yarkova, Ya.S. Borovikova
Scientific supervisor – PhD, Senior lecturer E.P. Fiterer

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, poharukova@gmail.com*

Biodegradable polymers have recently been gained much more attention as the potential replacement for conventional synthetic (petroleum-based) materials [1]. Among the new biodegradable polymers, polylactides (PLA) are of particular interest [2]. Moreover, because of their excellent properties [3], they are widely used in medicine (surgical sutures, orthopaedic applications, tissue engineering). For the same reason, they are also applicable in packaging field as an environmental friendly substitute [4]

Poly lactide can be synthesized in several methods: thermal polycondensation of lactic acid (LA); polycondensation of lactic acid with azeotropic distillation of water; obtain lactide and its the ring-opening polymerization in the presence of various catalysts and initiators. The latter method the most common and effective for of obtaining biodegradable polymer with high molecular weight [5].

Synthesis of lactide includes the following stages: concentration of LA solution; preparation of LA oligomers using a catalyst; preparation and purification of raw lactide. One of the stages in the preparation of lactide is oligomerization LA, which determines the yield and purity of the lactide [6].

For the synthesis of lactide oligomer LA using catalysts such as metals (such as tin, zinc), oxides of zinc, antimony, aluminum, tin salts and metal complexes, and many others. It is known that para-toluene sulfonic acid is the active catalyst, which is widely used for the production of esters based on carboxylic acids and alcohols.

Previously, it was revealed that by using as a catalyst para-toluene sulfonic acid at a concentration of 1.5% and a process time of 120–240 min for the synthesis of lactic acid oligomer in the reaction flask was observed the formation of very viscous mass, which subsequently led to a significant decrease in the yield lactide – raw.

It was therefore of interest to investigate the concentration step the LA and oligomerization process on rotary vacuum evaporator Heidolph Hei-VAP and choose optimal conditions of the reaction to increase the yield and purity of the crude lactide.

We used 80% aqueous solution of L-lactic acid from PURAC (Spain).

The oligomerization process was performed at a temperature of 150 °C, the rotation speed of the flask on a vacuum rotary evaporator, 60 rev/min, vacuum of 30–50 mbar, the vacuum being created immediately. After 30 minutes the reaction mixture was added the catalyst para-toluene sulfonic acid in an amount of 0.025–1.5% by weight of concentrated MC. The process was carried out without nitrogen blanket, for 60 minutes. [7].

Synthesis of crude lactide was performed on a standard laboratory setup for vacuum distillation using an electromagnetic stirrer IKA C-MAG HS 7 at a temperature of 200–240 °C and a vacuum of 10–20 mbar. The process of depolymerization of the oligomer takes lactide in MK 120–180 minutes. The table shows experimental data on the synthesis of lactide oligomer MC in the presence of para-toluene sulfonic acid.

From the results, it was neck of that highest yield of lactide raw obtained at concentrations of para-toluene sulfonic acid 0.2–0.05%. At the same catalyst concentrations observed the formation of a purer raw lactide. Revealed that MK time oligomer in the presence of this catalyst is reduced by 4 times in comparison with the reaction catalyzed by zinc oxide.

The structures of the lactide was confirmed by infrared spectroscopy. In the present lactide characteristic absorption bands in the 1788 ~ 1720 cm^{-1} relating to the vibrations of the carbonyl group C=O vibrations of C-O-C appear in the 1200 ~ 1040 cm^{-1} . Absorption band at 2900 ~ 2844 cm^{-1} belong to the group C-CH₃. These data indicate the structure lactide.

References

1. Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E. // *Advanced Materials*, 2000.– Vol.12.– №23.– P.1841–1846.
2. Grijpma D.W., Nijenhuis A.J., Wijk P.G., Pennings A.J. // *Polymer Bulletin*, 1992.– Vol.29.– №5.– P.571–578.
3. Jacobsen S., Fritz H.-G., Degee P., Dubois P., and R. Jerome. // *Industrial Crops and Products*, 2000.– Vol.11.– №2–3.– P.265–275.
4. Albertsson A.C., Varma I.K. // *Biomacromolecules*, 2003.– Vol.4.– №6.–

- P.1466–1486.
5. Mohammadi-Rovshandeh J., Sarbolouki N. // J. Iranian Polymer, 2001.– Vol.10.1.– P.53–58.
 6. Yarkova A.V., Novikov V.T., Shkarin A.A., Poharukova Y.E. // Russian chemical bulletin, 2014.– Vol.57.– №11.– P.66–68.
 7. Yarkova A.V., Poharukova Y.E., Novikov V.T., Shkarin A.A. // Polzunovsky vestnik, 2014.– №3.– P.112–114.

Study of physical and mechanical ash properties of Krasnokamensk power station

A.P. Poltoranina, K.Y. Cherkashina

Scientific supervisors – PhD, Associate Professor, I.V. Frolova;

PhD, Associate Professor, V.V. Tikhonov

Linguistic advisor – English instructor I.E. Rymanova

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, Cherkashina19@gmail.com

The thermal power stations operating on peat, slate or coal produce about 70 million tons of cindery waste every year. Currently, this waste hasn't been fully utilized and storage of such waste disposal areas requires more than 150 million of RUB per year. Moreover, it requires agriculturally used areas approximately 300–1500 hectares near each big thermal power plant [1].

The study purpose is a complex research of physical and mechanical properties of Krasnokamensk ash for further utilization.

The object of research is ashes of the Krasnokamensk district power station. Ashes are taken from the dump which is directly adjacent to output pipes through, where ashes are taken out by water in the form of a pulp from boiler installations of the station. The chemical composition of the studied material determined by the method of the chemical analysis is given in Table 1.

Losses, when calcinating, are caused by availability of coke and particles of coal that are not burned down. These particles of coal in the presence of moisture are known to be easily oxidized and increased, thus increasing in volume up to 15% and even more. In addition, the high content of these particles leads to fast self-destruction of the product.

Table 1. Chemical composition of Krasnokamensk ashes (%)

Name or code name	Oxide content, %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Impurities
Ash	63.1	1.17	13.22	7.99	8.67	0.88	0.09	0.54	2.47	0.37	0.6	10.7

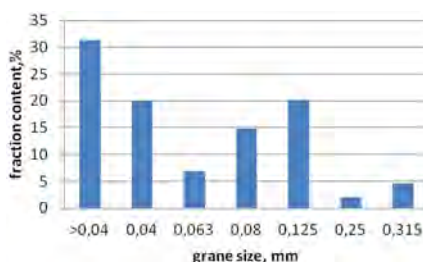
Table 2. Physical and mechanical properties of Krasnokamensk power plant ash

Size grade, mm	Pycnometric density, g/sm ³	Packed density, kg/m ³	Aggregative density, g/sm ³
0.315	1.983	500	1.813
0.25	2.028	588	1.955
0.125	2.135	823	2.47
0.08	2.452	911	2.26
0.063	2.745	970	2.65
0.04	3.2	1058	3.2
> 0.04	3.493	1117	3.493

The physical and mechanical characteristics of ashes are determined by standard techniques and presented in Table 2.

Table 2 shows that particle size decrease leads to aggregative density increasing. The reason of such effect is different chemical composition of cindery waste, i.e. quantitative content of magnetic components and particles of coal, which are not burned down. Increasing of aggregative density of fine fraction is caused by vibration in magnetic components. It is known, that the higher content of magnetic components the higher the value of aggregative density [2].

he important characteristic of disperse materials is their granulometric structure, which depends on such factors as operating conditions of a boiler installation, furnace construction, coal feed and coal pulverization system [1]. In this work screen analysis is applied for granulometric structure determination. The results are given in Figure 1.

**Fig. 1.** Granulometric structure of Krasnokamensk power plant ash

The obtained data show, that the investigated ash is fine material, and the increasing of aggregative density of fine fractions should be considered during treatment method choosing and extraction of separate components from cindery waste mixture. According to the data of Krasnokamensk power plant, ash can be referred to a latent active group, therefore the main fields of application are highway engineering and production of biding materials

solidifying in the presence of activators at high temperatures. Chemical composition of cindery waste shows that the major part of ash consists of aluminium, silica, potassium and ferrum oxides. The content of ferrum oxides makes ash valuable raw material for ferrous and nonferrous industries and for an agricultural sector, where it used as an inorganic fertilizer.

References

1. Vlasova V.V. Production engineering of complex extraction of valuable components from cindery waste of Irkutsk state district power station. Dissertation... PhD.– Irkutsk, 2005.– 182 p.
2. Vinogradov B.N., Vysotskaya O.B. Methods of ash quality assessments / Solid fuel chemistry, 1990.– №4.– P.139–143.

Mathematical model developing of heat exchanger block in low temperature separation scheme

N.V. Popova

Scientific supervisor – Associate Professor, E.A. Kuzmenko

Linguistic advisor – English instructor, I.E. Rymanova

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, natalies.popova@gmail.com

At the present time one of the most urgent and perspective problem in industry is gas fuel production. It is associated with number of factors, and the main one is gradual depletion of world oil reserves. According to the British Petroleum data at the year 2013 end Russia is known to be the second world leader on natural gas deposit (16,8%). High-quality gas treating is to be a complex and demanding challenge, which includes using of modern technologies and equipment, that meet the requirements and standards of gas quality.

As a rule, gas produced from wells contains dropping liquid, consequently, gas has to be drained preliminary. Essential technology for gas dehydration is a low temperature separation technology. Purpose of this technology involves the droplets capture by reducing the gas temperature to approximately -30°C . Reduction of temperature is achieved through the effects of isenthalpic (using ejector units or choke valves) and isentropic (using turbo-expanders) gas expansion. Also it is possible to apply recuperative heat exchangers.

This work is devoted to the mathematical model developing for calculation of heat exchanger block in a low temperature separation scheme.

Technological scheme provides cooling of raw gas fluid before the sec-

ond and third separation stages with the counter current flow of the cooled gas after the third separation stage [3]. For forecasting gas treatment results, taking into account the thermodynamically affordable values of separators inlet temperatures, it is necessary to calculate a closed technological circuit with the heat exchanger block.

Process modeling is based on the equation of heat balance and the main heat-transfer equation with the impact of heat transfer agent compositions on the thermo-physical properties [1]. One should pay attention to the fact that fluid massflow in the apparatus is constant

The heat balance equation involves multiplication of mass flow, heat capacity and temperature difference of gas. Heat capacity of real gases can be calculated according to the rule of additivity, as the gas contains about 17 components including a C6+ fraction. Also, calculation of heat capacity should be provided with special pressure correction factor ΔC_p due to sufficiently high values of pressure in separators (5.5 MPa and 13.9 MPa). At this rate, heat capacity of each component was counted using the Rid empirical equation [2]:

$$C_{p_i} = (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3) 4.1887$$

Where A_i , B_i , C_i , D_i are empirical coefficients obtained by experimental methods.

The values of the obtained outlet temperatures in one of the heat exchangers are provided in the table below.

Table 1. Values of fluid outlet temperatures in the heat exchanger 1

Hot gas fluid		Cold gas fluid	
experimental T_{outlet} , °C	calculated T_{outlet} , °C	experimental T_{outlet} , °C	calculated T_{outlet} , °C
2.62	2.95	5.31	5.06

According to the obtained results it is possible to make conclusion that developed mathematical model can be used in calculation of fluid properties in critical conditions of low temperature separation technology and heat processes in a closed technological scheme.

References

1. Ivanchina E.D., Abramini A.L., Block calculation principle of chemical engineering systems.– Tomsk: TPU, 2004.
2. Rid R., Prausnitz J., Sherwood T. The properties of gases and liquids.– L.: Chem-

istry, 1982.– P.592.

3. Vasilyev G.G., Gulkov A.N., Zemenkov U.D. Exploitation of equipment and objects of gas production. Book 1.– M.: Infra-Engineering, 2008.– P.608.

Calculation of optimal ratios between temperature and hydrogen containing gas consumption in the catalytic dewaxing process by using the mathematical model

A.Yu. Pronevich

Scientific supervisor – Assistant lecturer, N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, pau08@mail.ru

One of the most fast-evolving processes of advanced petroleum refining is the catalytic hydrodewaxing process. The feedstock for the process is a mixture of atmospheric gasoil and straight-run diesel fraction. The process is aimed to produce winter grade and arctic diesel fuel which meet the Euro-5 standard for diesel fuel quality.

The technology of the process includes several stages. Firstly, the mixture of atmospheric gasoil and diesel fraction is hydrotreated. After that it is undergone hydrocracking and hydroisomerization on dual functional Ni-containing catalyst. Then the product obtained in the reaction section is stabilized and rectified to produce end products, such as stable gasoline, which is further processed at catalytic reforming unit; components for trade diesel fuel production; and residue, that is used as fuel oil for industrial plant needs.

The purpose of the hydrodewaxing process is to convert long chain n-paraffins (from 10 to 27 carbon atoms) into short chain iso-paraffins (from 5 to 9 carbon atoms) in order to produce winter grade and arctic diesel fuel. Low temperature characteristics of diesel fuel depend on concentration of long chain n-paraffins [1]. As lower concentration of long chain paraffins is than lower cloud point and freezing temperature are.

In the hydrodewaxing process it is crucial to maintain the excess of hydrogen in circulating gas as fresh hydrogen injected simultaneously with the feed is intensively consumed in chemical reactions of hydrocracking. The hydrogen circulation rate is as higher as heavier the feed is and higher conversion degree is as well as lighter obtained products are.

The hydrogen consumption significantly influences the exploitation expenses as well. For these reasons optimal hydrogen containing gas maintenance depending on the feedstock flow rate is vital in order to achieve cost-effectiveness and resource efficiency of the plant

To estimate the optimal ratio between operating temperature and hydrogen containing gas consumption depending on the feedstock flow rate the mathematical model [2] was developed and effectively applied.

Figure 1 provides the ratios between hydrogen containing gas consumption and temperature which ensure maintaining the long chain normal paraffins concentration at the level of 9 wt%. for six values of feedstock consumption.

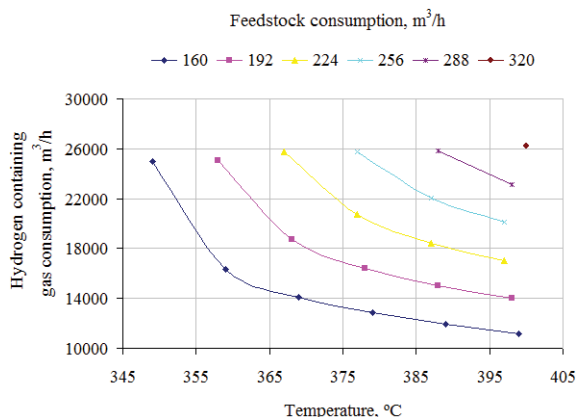


Fig. 1. The temperature and hydrogen containing gas consumption required to maintain *n*-paraffins C_{10} – C_{27} concentration at the level 9 wt % depending on feedstock consumption

So, the higher the temperature in the reactor is the lower hydrogen containing gas consumption is required to obtain the product that meets desired low temperature characteristics.

The process should be operated at optimal ratio between temperature and hydrogen containing gas consumption depending on feedstock consumption to save resource of the plant.

References

1. Fahim M.A., Sakhaf T.A., Elkilani A.S. Fundamentals of Petroleum Refining: First Edition. Elsevier, 2010.— 485 p.
2. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Silko G.Y. Mathematical model of straight run diesel catalytic hydroisomerization // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2014.— Vol.21.— Issue 1.— P.1–7.

High temperature and heat insulated calcium silicate materials

Yu.S. Pugovkina

Scientific supervisor – Senior Lecturer, V.A. Kutugin

Linguistic advisors – English instructor, A.Yu. Ostroumova;

English instructor, I.E. Rymanova

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, alinaostroumova@mail.ru

Currently heat – resistant materials, with an operating temperature of 500 °C, are limited on the construction and heat-and-power insulation product market. Vermiculite slabs, mineral wool products and perlite plates can be referred to domestic materials. However, all of them have essential drawbacks. As an alternative there are Danish plates of the company "Skamol" which possess high characteristics. Production of such plates isn't presented in Russia so far and the cost of the imported materials is very high. Thereby, the purpose of our study is to research the production possibility of heat-resistant calcium silicate materials on the basis of local raw materials.

We began the research of industrial samples with the phase composition determination based on the X-ray diffraction analysis method (XRD). Decryption of X-ray diffraction pattern data allows us to draw a conclusion that these materials are mainly composed of calcium silicate hydrate named xonotlite. In addition, the Skamol sample was researched by the method of Differential scanning calorimetry (DSC). There is a thermogram of the Skamol sample in Fig. 1. The wollastonite crystallization process is presented in terms of an insignificant exo-ect under 805 °C. [1]

The hypothesis of technology development was made according to the results of the conducted researches: the researched material can be obtained by means of water suspension autoclave processing prepared by intergrinding of silicic rock and lime.

To obtain suspension of a proper consistency, some compositions with different amount of water were prepared. The received compound was dispersed in a planetary laboratory ball mill under the different modes. Fiber in the amount of 2% of mass was introduced into a part of slurry dry, then poured in metal forms (sizes of 10•10•2.5 cm) and subjected to hydrothermal processing according to the modes: 16 atm. 6 h., 12 atm. 6.

The most appropriate samples were researched by XRD and DSC methods and also calcinated under 1000 °C. The samples withstood calcinating without structure destruction. Results of comparative X-ray diffraction patterns of the synthesized sample under 16 atm. and the sample of Skamol are provided in Fig. 2. Crystalline perfection of the received sample is noted to

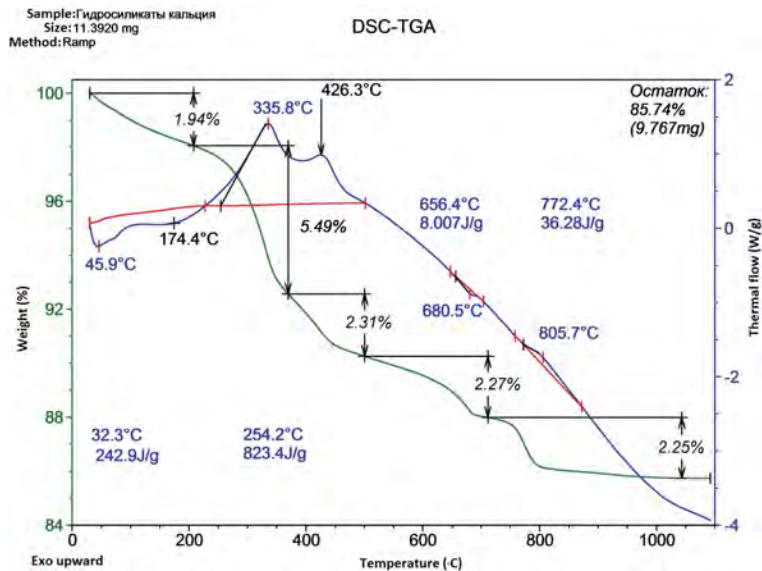


Fig. 1. Differential scanning calorimetry results of Skamol Super-Isol sample

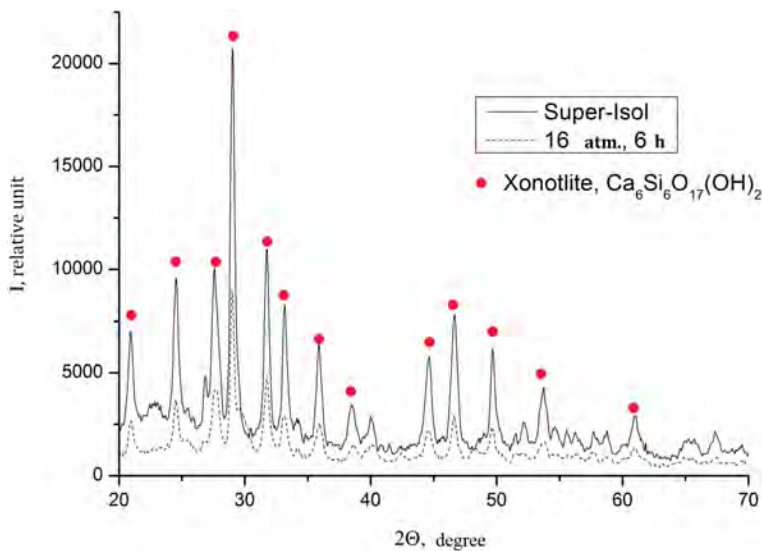


Fig. 2. XRD results of the synthesized sample under 16 atm. and Super-Isol

be worse, but all the main peaks are shown on the X-ray diffraction pattern.

On comparison thermograms there is an exo-effect enhancement in the range of 800–850 °C indicating the incomplete xonotlite formation process under existing conditions that leads to wollastonite crystallization from synthesized components [2].

Based on the data we conclude that calcium silicate product synthesis should be carried out under 16 atm. with intensive grinding of raw materials. The received samples are characterized with higher density, respectively, with durability and heat conductivity. Upon heating up to 1000 °C the sizes and strength of the samples remain unchangeable.

Heat – resistant calcium silicate material obtaining based on local raw materials was studied. The samples, with significantly better characteristics than the materials produced in Russia, were received. Further technology development will allow us to produce ultralight materials with high structural characteristics.

References

1. Khavkin L.M. *Tehnologiya silikatnogo kirpicha.* – M.: 1982. – 264 p.
2. Akateva L.V. *Sintez fiziko i himicheskie svoystva ksonotlita vollastonita: dis. kand. him. nauk.* – Moskva, 2003. – 17 p.

Development the logical algorithm for optimal gasoline blending

Bogdan V. Sakhnevich

Scientific advisor – assistant, Maria V Kirgina

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, Lenina ave., build. 30, sugar92_bv@mail.ru*

Gasoline yield increases from year to year, while contemporary requirements on gasoline quality became more and more strict. The economic benefits of gasoline blending optimization are sufficient, but the task is challenging, due to factors such as:

- large number of involved feedstock streams,
- changes in the feedstock composition even for the same refiner ,
- non-linear nature of blending octane number,
- planning and scheduling difficulties

Such a difficult optimization problem requires highly specialized algorithms to be solved. In practice, applying mathematical models which consider observed problems is an effective solving method.

By the department of Chemical Technology of Fuel and Chemical cybernetics of National Research Tomsk Polytechnic University the complex modeling system for optimization of high-octane gasoline production was developed.

The basis of gasoline blending recipes calculations is the mathematical model that considers the influence of intermolecular interactions on the blending octane numbers. The module also calculates all required detonation characteristics of gasoline basing on hydrocarbon composition of streams:

- Aromatics, olefins hydrocarbons and benzene percentage
- Saturated vapor pressure (SVP), density and viscosity of gasoline.

The system is equipped with the logical algorithm that ensures optimal blending recipes development for gasoline which satisfies all required specifications, and produced with minimum cost. For this task, it utilizes an effective involvement of feedstock streams basing on their relative values. The blending process is realized as step-by step mixing of 12 main high-octane components. During this process, all gasoline quality parameters are strictly controlled. The scheme which highlights the main logical steps of the algorithm is provided in figure 1

As it can be seen from the scheme, mixing is performed starting from catalytic cracking gasoline as they may contain benzene and sulfur, and are represented in the greatest volume at the refinery; then reformat streams are

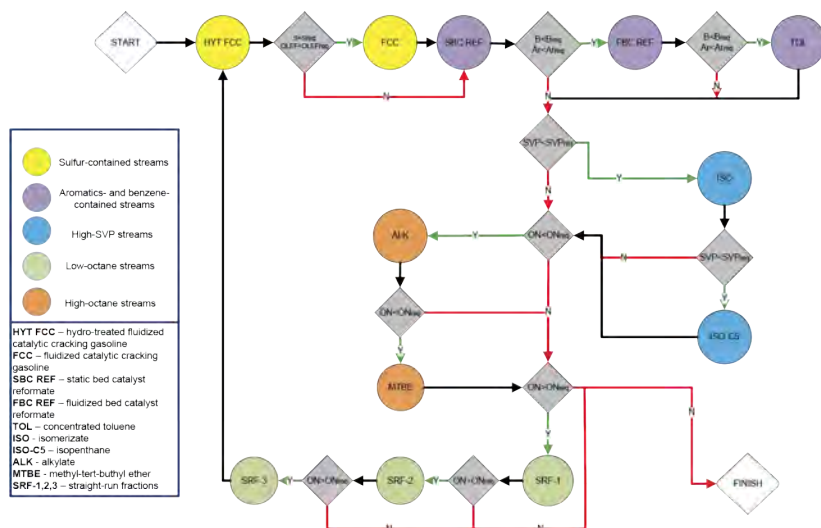


Fig. 1. The scheme of the logical algorithm for gasoline blending

added to achieve the maximum allowed percentage of benzene and aromatic hydrocarbons.

High-qualitative and the most expensive components such as isomerizate, alkylates and anti-knock additives are added to stabilize the RON and MON values, and straight-run fractions are added to stabilize the requested volume.

The algorithm is focused on solution of different technological goals:

- Production of requested volume of certain gasoline brand;
- Multiple gasoline brands production;
- Production of certain gasoline brand from already presented ones.

The calculation results for 1000 tones RON-95, Euro-5 gasoline brand are given in Table 1.

Table 1. RON-95 recipe and quality parameters

Stream	Mass, tones	Calculated recipe, tones	Stream	Mass, tones	Calculated recipe, tones
HYT FCC	200	200	SRF-2	200	0
FCC	200	150	SRF-3	200	0
SBC REF	200	200	TOTAL	2400	1000
FBC REF	200	44	Calculated parameters		
TOL	200	69	RON		95.05
ISO	200	200	SVP, kPa		51.32
ISO-C5	200	98	Benzene, % wt.		0.99
ALK	200	38	Sulfur, % wt.		0.001
MTBE	200	1	Aromatics, % wt.		34.99
SRF-1	200	0	Olefins, % wt.		8.94

As it could be concluded, the algorithm automatically develops an optimal recipe for selected brand and volume of gasoline, which satisfies all specifications, and firstly involves low-quality products, so that provides economy of expensive components, such as MTBE, alkylates, isopentane.

Combined Oxidation Processes Application for Organic Synthesis

A.E. Shmidt

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, O.S. Kukurina

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, shmidt_and_1991@mail.ru*

The oxidative functionalization and cleavage of organic compounds represents a broad class of fundamental transformations in organic chemistry frequently employed both in academic and industrial settings for the synthesis and production of valuable intermediates and chemical commodities.

Oxidation is type of reactions that possesses several features: firstly, organic substances are capable to full and/or incomplete oxidation and products of incomplete oxidation represent an extensive class of organic compounds. Secondly, selective oxidation of organic substances allows to receive various products by means of different conditions and oxidizing reagents. Structure of oxidized products depends on the reaction mechanism and intermediates structures. Therefore study of the oxidation mechanism is a priority of our research. Moreover, reaction products can obviously indicate a certain route of oxidation [1].

The relative strengths of oxidizing reagents can be inferred from their standard-electrode potential. Atoms, ions, and molecules that have an unusually large electrons affinity tend to be oxidizing agents. An oxidizing agent is referred to a chemical compound that readily transfers oxygen atoms or a substance that gains electrons in a redox chemical reaction and the oxidizing system option has acquired significance

For oxidation of organic substances usually use compounds of transitional metals, oxygen, ozone, peroxides and compounds of sulfur, selenium, iodine, nitrogen and others. An application of a certain oxidizing agent is defined by economic reasons and reactivity of the organic substrate. Concerning the development of new technologies, a mention is deserved by the application of electrochemistry for the oxidative functionalization. At the same time processes of anode oxidation of organic substances are often very sensitive to change of anodic potential [2].

In direct electrochemical advanced oxidation processes (EAOP), the HO•, is produced and transferred directly from the electrode originated from the water oxidation in the anode, for this reason, it is frequently referred to as anodic oxidation.

In anodic oxidation, was shown that HO• are produced from the water oxidation in different anodes (Pt, PbO₂, SnO₂, boron doped diamond, etc) [3]. However, according to [4], the most frequently used anodes in EAOP's are

platinum and boron doped diamond (BDD).

In [5] electrochemical oxidation of toluene on glassy carbon electrodes in organic medium was investigated. Was shown, that electrochemical oxidation of toluene depends on the experimental time scale and involves different steps or reactions that could control the transformation.

Technologies of electrochemical oxidation allow to receive products with higher yield, for the majority of reactions are generally used a harmless solvents. Application of electrochemical methods for electrooxidation of organic compounds requires scrutinous study of the reaction mechanism and kinetic with identification of electrolysis products. Thus, electrooxidation is enviromental friendly method and requires additional research.

References

1. Sperry J. B., Wright D.L. The application of cathodic reductions and anodic oxidations in the synthesis of complex molecules Chem. Soc. Rev., 2006.– Vol.35.– P.605–621.
2. Steckhan E.E. Topics in current chemistry. Electrochemistry, Springer, NY, 1988.– Vol.3.
3. Gandini, D.; Mahe, E.; Michaud, P. A.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry, 2000.– Vol.30.
4. Oturan M.A., Brillas E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. Portugaliae Electrochimica Acta, 2007.– Vol.25.
5. Elia L.F.D., Ortiz R. Electrochemical oxidation of toluene on glassy carbon electrodes in organic medium. Portugaliae Electrochimica Acta., 2005.– P.481–490.

Reaction range definition of vacuum distillate cracking

V.I. Stebeneva, S.V. Kiseleva, G.Y. Nazarova

Research advisor – Ph.D. in Engineering Science, professor, E.N.Ivashkina

Linguist– English instructor, I.E.Rymanova

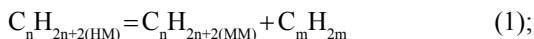
National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, av. Lenina 30, tpu@tpu.ru

Catalytic cracking (CC) process is a basis of advanced refining of oil. CC is formation of high-octane gasoline and gas for petrochemical industries, for production of carbon black and coke from heavy raw material.

CC is related to heterogeneous catalysis. Study of the thermodynamics and kinetics is the way for its optimization. This approach allows estimating the process energy, the probability of chemical transformations, defining a set of products and their maximum yield. The basic kinetic parameters of a

catalytic cracking process were calculated during the research using plant data. Diffusion coefficients were calculated to define the reaction range of the process. Olefin and paraffin formation reaction by cracking of high molecular paraffin (1) is considered. This type of interaction is more thermodynamically favorable for the system.



The molecular diffusion coefficient D_i (2), the Knudsen diffusion coefficient D_K (3) and the effective diffusion coefficient D_{eff} are calculated by the formula (4):

$$D_i = \frac{0,43 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,5}}{P(V_i^{1/3} + V_{mix}^{1/3})} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{mix}} \right)^{0,5} \quad (2)$$

$$D_K = 0,97 \cdot \frac{T}{M_i} \cdot 0,5 \cdot r \quad (3)$$

$$D_{eff} = D \left(1 - \exp \left(\frac{-D_K}{D} \right) \right) \quad (4)$$

Where r – pore radius ($4 \cdot 10^{-9}$), m; T – temperature (623–808), K; M – molecular weight (C_{13} – C_{40}), g/mol;

The Thiele parameter ϕ , which characterizes the reaction inside the catalyst grains, was calculated as following (5):

$$\phi = L \left(\frac{k}{D_{eff}} \right) \cdot 0,5 \quad (5)$$

Where L – grain size of the catalyst ($8 \cdot 10^{-6}$), m; k – the reaction rate constant (0,1093), s^{-1} .

Efficiency factor varies from 0 to 1 and characterizes the efficiency of the inner surface of the catalyst grains.

For the catalyst grains of spherical shape is the following:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{e^{\phi} + e^{-\phi}}{e^{\phi} - e^{-\phi}} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (6)$$

Figure 1 shows linear dependency the Thiele parameter reduction from increase of the temperature process. Consequently, the diffusion complication of the process is reduced. Efficiency of the inner surface of the catalyst is consistently high and goes to the 100% value. This factor allows taking into account any complications of diffusion. Consequently, $D \gg k$ and the

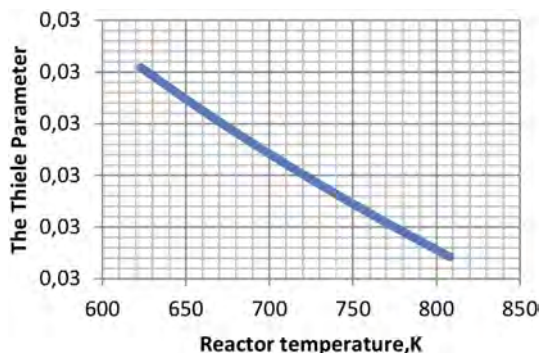


Fig. 1. *The Thiele Parameter of HM paraffin cracking reaction dependence from the process temperature*

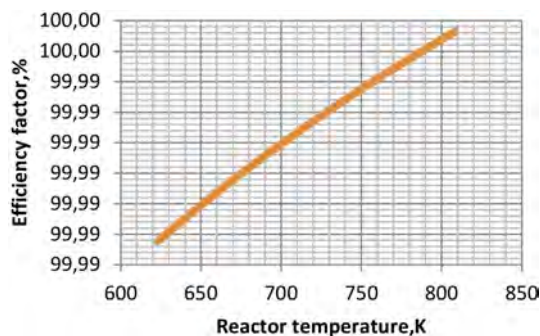


Fig. 2. *The efficiency factor of HM paraffin cracking reaction dependence from the process temperature*

reaction occurs in the kinetic range, from the conditions of $\varphi \rightarrow 0$ and $\eta \rightarrow 1$. These results should be considered in the CC mathematical model. Chemical reactions on the catalyst surface are determined by a limiting stage of the process. The observed rate of the process depends on the temperature.

References

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов.— СПб: ХИМИЗДАТ, 2005.— 912 с.
2. Ушева Н.В., Кравцов А.В. Макрокинетика химических процессов и расчет реакторов. Учебное пособие.— Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.— 100 с.

Influence of physical and chemical characteristics and moulding conditions of clay matter in claydite technology

N.E. Toropkov

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, V.A. Kutugin

Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, L.V. Maletina

*National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, zerogoff@gmail.com*

The process of obtaining claydite consists of the stages of preparation initial moldable mixture, molding the green pellets, drying them and heaving on firing. It should be noted that that the step porization pellets is the most studied of these, for which the mechanism and physical and chemical basis of the process were established. Less attention is paid in the literature to the process of plastic molding pellets [1].

The aim of this work is to study the dependence of pressing conditions from intumescent ability of pellets.

As the main component was taken clay of Kornilov deposit (Tomsk region) is used in the manufacture of claydite gravel at "Tomsk plant of building materials and products". Feature of the chemical composition of the clay is a small amount of iron oxide – up to 5.15 %. It is known that to obtain satisfactory results by claydite content Fe_2O_3 [2] in the range 6–12 % is recommended, therefore additive pyrite cinders for adjusting the chemical composition of the clay is used. As an additive helping to reduce the melt viscosity, calcium carbonate in the form of limestone powder was used. The total content of CaO in the mixture was 5 %, which corresponds to the requirements of the raw materials for the production of claydite. To study the properties of the final moldable mixture content of Kornilov Clay 87 %, calcium carbonate 5 %, of pyrite cinder 8 % were used. As the main supplier of gas phase at porization pellets the products of redox reactions were used, that to generate a reducing environment within the granules of the blend of the additive fuel oil in an amount of 4 %.

Table 1. Data samples at different absolute moisture

Wa, %	Limiting shear stress, kg/cm ²	ρ_{wet} , kg/cm ³	ρ_{dry} , kg/cm ³	Ks,	KI	Kg
12	189.04	2130	1903	0.746	0.228	0.026
14	77.84	2086	1829	0.717	0.256	0.027
16	38.92	2031	1751	0.686	0.280	0.034
18	22.24	1985	1682	0.659	0.302	0.039
20	11.20	1943	1620	0.635	0.324	0.041

The studies have been conducted in order to obtain dependences of compaction pressure on the absolute of mass and its ultimate shear stress on the moisture content, which determine the properties of molding clay mass. The limiting shear stress determines the power consumption in the molding and the density of produced billets products.

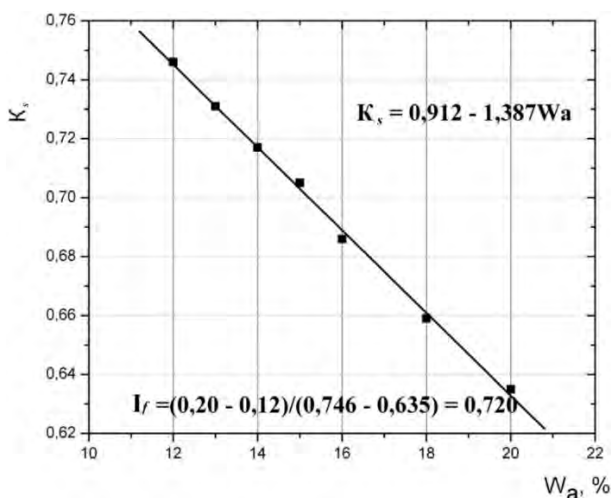


Fig. 1. The dependence of the volume fraction of the solid phase of the absolute moisture content

The equation for the test pressing of loam can be represented by the Berezhnova equation as follows:

$$\ln P = 10,05 - 37,48 W_a \quad (1)$$

Studying properties of the pellets on firing with a diameter of 3 mm and a length of 3–5 mm, which are formed by plastic molding at a pressure of 2 MPa and the absolute moisture 15% of mass. Firing pellets were conducted in the laboratory furnace plant spouted (fluidized) bed. The pellets during firing expanded, and after reaching a certain of density they were removed of the device upward flow of coolant. After firing, claydite was obtained in the form of oval and rounded grains up to 10 mm.

Thus, based on the study of loam, expanded clay gravel with a bulk density of 300–350/m³, swelling ratio of 4,86, which is determined from the ratio of K_s values of swollen and dry granules can be prepared. It was found that the use of bulk phase characteristics allows controlling process of

claydite production in different stages. The obtained data showed that in the preparation of dense dry granules molding pellets should be carried out with minimal moisture and elevated pressures.

References

1. Onackij, S.P Selection and evaluation of clay raw material in the production of claydite / Onackij S.P.– M.: State publishing literature on building materials, 1957.– 20 p.
2. Toropkov N.E. Dependence of physical and chemical properties of clay raw materials in technology of claydite // INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL ISSN 2303-9868.– Ekaterinburg. 2014.

The study of qualitative characteristics of coal concentrates used in the charge coke production

E.V. Vasilieva

Scientific supervisor – Professor, T.G. Cherkasova

Linguistic advisor – PhD, A.V. Nevedrov

Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev

Russia, 650000, Kemerovo, 28 Vesennyya Street,

ctg.htnv@kuzstu.ru, kleossa@yandex.ru

Currently, there is deterioration of the raw material base of coking, along with these increased demands on the quality of coke. In this regard, the forefront of research aimed at studying the quality parameters of coal with a view to increasing the yield of coke and other chemical products [1]. The output of these products significantly affects the economics of production, for example, benzene, hydrocarbons and coal tar are valuable products of coke production, which easily find consumers, while others - undesirable, causing the cost of their disposal [2].

To solve the problem of increasing the yield of coke and other valuable chemical products investigated some of coking coal of the Kuznetsk Basin, coal concentrate presented. In the process of research were conducted technical analysis and the Analysis of caking of the studied coal concentrates, the results of which are presented in Table 1.

Also in the research process for these coals and their mixtures was determined output of chemical products of coking (dry weight). The studies were performed in accordance with GOST 18635-73 [3]. The results are shown in Table 2.

Received experimental data can be applied to optimize the coking process to increase the yield of the main product – coke and improve its quality.

Table 1. Technical analysis of coal concentrates

Provider, concentrating factory	Coals	W_t^t , %	A^d , %	V^{daf} , %	R_o , %	V_t , %	S_t^d , %
«Berezovskaja» («Uchastok Kokso-vij»)	K	5.8	7.2	21.0	1.267	54	0.34
«Berezovskaja» (mine «Sergeevskij»)	K	5.0	6.2	24.0	1.044	71	0.44
«Berezovskaja»	KO + KC	8.1	6.8	21.8	1.046	41	0.36
«Berezovskaja»	ГЖ + КО	5.9	6.7	30.0	0.803	72	0.49
«Berezovskaja»	ГЖ + КО + KC	8.4	7.6	29.5	0.807	75	0.44
«Megdurechenskaja»	OC	7.3	11.6	19.8	1.335	51	0.17
«Antonovskaya»	ГЖ	7.9	8.9	33.8	0.758	86	0.41
«Antonovskaya»	ГЖ + Ж	8.9	10.9	34.0	0.790	89	0.50
«Tajbinskaja»	K	10.0	9.1	19.0	1.155	62	0.31
«Tajbinskaja»	OC	7.4	8.4	18.8	1.274	50	—

Table 2. The output of chemical products of coking (dry weight)

Provider, concentrating factory	Coals	Chemical products coking, %							
		Coke	Coal tar	NH ₃	H ₂ O par-agene-tically	H ₂ S	CO ₂	C ₆ H ₆	coke oven gas + loss
«Berezovskaja» («Uchastok Kokso-vij»)	K	83.90	3.13	0.61	0.97	0.21	0.40	0.62	10.16
«Berezovskaja» (mine «Sergeevskij»)	K	79.56	1.95	0.73	3.08	0.29	0.62	0.64	13.13
«Megdurechenskaja»	OC	82.05	2.05	0.73	2.03	0.27	0.81	0.47	11.59
«Tajbinskaja»	K	83.43	2.62	0.67	2.71	0.18	0.75	0.60	9.04
«Tajbinskaja»	OC	81.40	1.59	0.74	2.55	0.23	0.46	0.54	12.49
«Antonovskaya»	ГЖ	70.67	5.50	0.69	4.31	0.45	1.39	1.29	15.70
«Antonovskaya»	ГЖ + Ж	72.11	5.26	0.81	3.55	0.49	0.68	1.67	15.43
«Berezovskaja»	KO + KC	78.26	3.85	0.71	2.22	0.30	0.58	0.79	13.29
«Berezovskaja»	ГЖ + КО	73.31	5.68	0.76	2.82	0.45	0.71	1.21	15.06
«Berezovskaja»	ГЖ + КО + KC	73.67	4.17	0.77	3.42	0.26	1.18	1.53	15.00

These data also can be used to predict the output of other products of coking.

The work was performed under of the project of the public order №10.782.2014K of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

References

1. Zolotuhin Ju.A.– Coke & Chem., 1996.– №1.– P.2–6.
2. Kolyandr L.Ja. Capture and processing of chemical products of coking.– Kharkov: Metallurgizdat, 1962.– 468 p.
3. GOST 18635-73. Hard coals. Method for the determination of the yield of chemical coking products.– M.: Publishing standards, 1973.– 11 p.

The use of hydrogen peroxide for the study of redox catalysis

N.V. Vinogradov

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, V.V. Tikhonov

Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, N.Yu. Gutareva

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, izjumov.nikolay@rambler.ru

Catalysis plays an important role in the modern chemical technologies. People can receive various materials, fuel, fertilizers, pharmaceuticals, food additives, etc. using catalytic processes. New discoveries arising in the course of basic research in catalysis foreshadow the emergence of technologies that could significantly change the chemical industry, as well as complement the theory of catalysis.

Experiments have been conducted to study the catalytic properties of the transition metals deposited on the substrate, which is a modified mineral reserves in the world which can create and use a surface-type catalyst on a commercial scale. The studies have been synthesized artificial surface-type catalysts based on the concept of education nanoscale catalytic sites on the solid surface by means of nano-sized carbon exchange [1]. Thus, it has been possible to achieve maximum utilization of the catalytic properties of metal per unit mass, which is especially valuable for precious and rare transition elements.

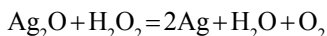
Hydrogen has been used peroxide solutions as a model of substance for study of the catalysts. This material is conveniently used to test and quantify the presence of the catalytic properties of substances in the redox catalysis, which are observed at the transition elements.

Alkaline environment does not cause decomposition of hydrogen per-

oxide, but strongly promotes its catalytic decomposition. On the contrary, the acidic environment makes it difficult to decay. Decomposition of hydrogen peroxide is faster with heating and light. Hydrogen peroxide is a strong oxidizing agent, i.e. excess gives its easily (than the more stable compound – water) oxygen atom. Characteristic of hydrogen peroxide oxidative decay can be schematically depicted as follows: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (on oxidation). Acidic environment is more conducive to this decay than alkaline.

For hydrogen peroxide is significantly less typical than reduction decay scheme: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2$ (recovery). Alkaline environment is more conducive to such decay than acidic.

The reducing hydrogen peroxide decomposition takes place, for example, in the presence of silver oxide:



As it can be seen, the hydrogen peroxide may be applied to assess the catalytic properties of substances, such as rehabilitation and in oxidation [2].

We have developed a very simple method for the study of powder catalysts with a solution of hydrogen peroxide. Glass wool has been placed at the bottom of the syringe; it has been poured catalyst curtained on an analytical balance. Then the piston has been inserted and excess air has been squeezed out the. Hydrogen peroxide solution has been drawn through in an amount 3 cm^3 a thin needle (needle has been placed on pre-weighed cuvette) and the countdown begins. When the displacement of water ($0.5\text{--}1.0 \text{ cm}^3$) cell has been weighed and the time spent in the experiment has been recorded. All subsequent experiments have been already on a fixed period of time. Thus, comparative characteristic catalytic activity per gram of the substance has been obtained.

By this procedure the relative catalyst activity has been investigated on the basis of mineral lidit. When boiling powder lidit with silver nitrate catalytic activity decreased. Pretreatment lidit by 20% nitric acid followed by treatment with nitrate and heating to 210°C has yielded a ten-fold increase in catalytic activity. Wherein the surface is partially oxidized to carbon melitovoy acid, leaving a solution and formed on the surface carboxylic acid groups associated with the carbon. Palladium well has been suited for the first and second methods, the increase in the method according to the latest all increased by 1.2–1.5 times.

In general, the palladium catalyst has been proved to be the strongest, followed by the silver, then iron. Based on copper, nickel and cobalt such techniques have given poor results, probably because of their low degree of hydrolysis and partial surface washes nitrates.

References

1. Vinogradov N.V., Vinogradov V.V., Tuzova O.L. Absorption metal surface mineral lidit. The Way of Science // International scientific journal, 2014.– №4(4).– P.10–12.
2. Vinogradov N.V., Akunova D.A., Vinogradov V.V., Tuzova O.L. Preparation of Catalytic Surface of Lidit Powder // International Conference on European Science and Technology. Materials of the VII International Research and Practice Conference. Vol.II. 23–24 April, 2014.– Munich, Germany, 2014.– P.285–290.

Expression of hydrophobins for protective coating of polymeric nanoparticles for drug delivery

T.V. Yemelyanova^{1,2}, A. Przylucka¹, L. Neutsch³, F. Gabor³
Scientific supervisors – Associate Professor, I.S. Druzhinina¹;
DSc, Professor R.R. Ahmedzhanov⁴

¹*Research Division Biotechnology and Microbiology
Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology
Austria, 1040, Vienna, 13 Karlsplatz, tatyana.yemelyanova@gmail.com*

²*Institute of Natural Resources
National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue, tve5@tpu.ru*

³*Pharmaceutical Technology and Biopharmaceutics
Institute of Life Sciences, University of Vienna, Vienna, Austria*

⁴*Institute of Non-Destructive Testing
National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin Avenue*

The use of nanotechnology in medicine and more specifically in drug delivery extends rapidly. Nanoparticles, that are becoming important instruments in the area of medical treatment, have the potential to enhance the therapeutic efficacy of medicine. However, particle properties have to be carefully engineered in order to regulate drug release and prolong the residence time in the body. Currently, chemical stabilizers (e.g. poloxamers) with limited biocompatibility are used to facilitate preparation and ensure formulation stability. Alternative strategies for surface-modification are urgently searched after. A synergistic approach with multiple benefits would be to coat the nanocarriers with self-adhesive proteins. Hydrophobins are unique fungal amphiphilic proteins with a broad range of biocompatibility with different materials. They are also considered to be suitable for surface modification and biomolecule immobilization purposes also because they are immunologically inert [1]. Thus, therapeutic agents such as enzymes can be encapsulat-

ed by the nanocarriers coated with hydrophobins, thereby protecting these agents against enzymatic degradation and rejection by the immune system.

Purpose of this work was to compare the ability of *Aspergillus nidulans* DewA (class I) [2], *Trichoderma reesei* HFB4 (class II) and HFB9b (non-class II, intergroup between class I and II) hydrophobins labelled C- and N-terminally with the green fluorescent protein (GFP) to cover poly (lactic-co-glycolic acid) nanoparticles. For this, a production system in *Escherichia coli* was set up for the recombinant expression of the respective fusion proteins. DewA-GFP was selected for the optimization of the expression using parameters such as incubation temperature, cell density, inducer concentration and time of induction to increase the yield and avoid degradation of the target proteins.

References

1. Mirkka Sarparanta et al. Journal of Molecular Pharmaceutics, 2012.– 9(3).– P.654–663.
2. Stephane Boeuf et al. Journal of Acta Biomaterialia. Volume 8, Issue 3, March 2012.– P.1037–1047.

Секция 8

Химическая технология полимерных материалов

Высококремнеземные цеолиты – эффективные катализаторы для процессов получения мономеров

А.В. Восмерилов

Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, pika@ipc.tsc.ru

Низшие олефиновые мономеры – этилен и пропилен, относятся к числу наиболее важных и востребованных рынком химических продуктов, стоящих в самом начале цепочки производства широкого спектра волокон и пластиков и, соответственно, их промышленное производство имеет стратегическое значение для многих отраслей отечественной промышленности. Основное направление использования олефиновых мономеров – получение соответствующих полимеров (полиэтилена и полипропилена).

Традиционно основное количество низших олефинов получают энергозатратным методом пиролиза в трубчатых печах углеводородного сырья (алканы C_2 - C_4 , прямогонные бензиновые фракции (нафта), бета-рафинаты каталитического риформинга). Выход олефинов (этилен+пропилен) в зависимости от используемого углеводородного сырья не превышает 44-55%, процесс сопровождается образованием значительных количеств метана, в особенности при пиролизе пропана и более тяжелых углеводородов. Температура процесса составляет 800–900 °С при времени протекания в десятые доли секунды и разбавлении сырья паром. Существенным недостатком процесса является низкая селективность и образование значительного количества побочных продуктов (бутилены, бутадиен и т.д.). Это ограничивает возможности удовлетворения потребностей в этилене и пропилене, а также ведет к росту цен из-за сложности разделения продуктов.

Альтернативными способами получения низших олефинов явля-

ются превращения газообразных углеводородов, прямогонных бензиновых фракций и метанола на катализаторах, приготовленных на основе цеолитов различного структурного типа. В ряду катализаторов на основе цеолитов наиболее исследованы металлзамещенные Y-цеолиты в кислотной и основной форме, алюмофосфаты (APO-5 и APO-18) и алюмосиликаты (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11). Проведение процессов в присутствии катализаторов позволяет достигать более высокого выхода целевого продукта за один проход сырья, при этом температура проведения реакции, как правило, существенно ниже по сравнению с традиционным пиролизом. Благодаря особенностям строения и геометрическим размерам входных окон, высококремнеземные цеолиты проявляют избирательную адсорбцию к углеводородам, обеспечивая доступ преимущественно парафиновым углеводородам нормального и слаборазветленного строения. Модифицирование цеолитов активными элементами и проведение их предварительной обработки позволяет существенно повысить выход целевого продукта и снизить образование нежелательных продуктов. Однако с точки зрения практического применения цеолитных катализаторов для получения низших олефинов этот способ обладает рядом недостатков, связанных с недостаточно высокой селективностью и быстрой дезактивацией катализатора. Поэтому решение проблемы получения олефиновых мономеров из легкого углеводородного сырья за счет использования цеолитсо-держающих катализаторов для своего промышленного воплощения требует разработки новых эффективных катализаторов. В связи с этим, данное сообщение посвящено разработке способов получения катализаторов на основе цеолита структурного типа ZSM-5 и оценке эффективности их использования в превращения легкого углеводородного сырья и метанола в низшие олефины.

Получены цеолитные катализаторы, модифицированные марганцем и индием, характеризующиеся высокой селективностью в отношении образования олефинов C_2 - C_3 из низкомолекулярных парафинов C_2 - C_4 . В зависимости от условий проведения процесса селективность образования этилена и пропилена при использовании этих катализаторов может достигать 60–70 % мас. Индийсодержащие цеолиты также проявляют высокую активность в процессе получения низших олефинов из прямогонной бензиновой фракции. Наибольший выход алкенов наблюдается на цеолите, модифицированном индием методом ионного обмена, и составляет 47,6% при температуре 700 °С. Дополнительное введение в In-содержащий цеолит методом сухого смешения цинка позволяет увеличить образование алкенов из прямогонного бензина на

12,2%. Установлено, что предварительные высокотемпературная, термopаровая и щелочная обработки приводят к увеличению выхода низших олефинов из прямогонного бензина на 8–20%, что связано со снижением кислотности катализатора и, главным образом, с разрушением сильнокислотных центров цеолита. Использование высокомодульных и модифицированных железом высококремнеземных цеолитов позволяет получать из метанола газообразные продукты, состоящие более чем на треть из низших олефинов C_2 – C_3 . Таким образом, применение цеолитсодержащих катализаторов, способных селективно превращать углеводородное сырье в низшие олефины, будет способствовать удовлетворению растущего на них спроса.

Исследование композиций, включающих циклоалифатическую нефтеполимерную смолу и дициклические силильные производные

Д.Ю. Герман, В.В. Аникин, С.В. Харченко, Н.О. Кухленкова
Научные руководители – д.т.н., доцент В.Г. Бондалетов,
к.х.н., ассистент А.А. Троян

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Vanikin70@yandex.ru*

В настоящее время в лакокрасочной промышленности широкое применение находят нефтеполимерные смолы (НПС) – олигомерные продукты, получаемые при соолигомеризации непредельных углеводородов жидких продуктов пиролиза. Возможность использования НПС в качестве пленкообразующих веществ обусловлена их водостойкостью, совместимостью с окисированными растительными маслами и высокими прочностными характеристиками покрытий на их основе. Как правило, в качестве основного пленкообразователя лакокрасочных материалов НПС находят ограниченное применение. В состав композиционных материалов, наряду с НПС, могут входить различные компоненты – пластификаторы, пигменты, масла, каучуки, битум [1].

Целью данной работы являлось исследование композиций, включающих циклоалифатическую НПС и кубовые продукты (КП), представляющие собой дициклические силильные производные.

Синтез нефтеполимерных смол осуществляется полимеризацией непредельных соединений фракции С5 жидких продуктов пиролиза под действием системы катализаторов $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_3$ в соотношении 1 : 0,33, при концентрации $TiCl_4$ – 2% и при температуре 80 °С в течение

180 минут. Катализатор дезактивировали оксидом пропилена. Выделение смол проводили посредством вакуумной перегонки[2].

Дициклические сислильные производные получали при фракционировании реакционной смеси дициклопентадиен-винилтриэтоксисилан. Установлено, что основными продуктами взаимодействия дициклопентадиена с винилтриэтоксисиланом являются циклические и бициклические производные. В качестве основного аддукта реакции выступает бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силан (триэтоксисилилнорборнен), который может быть представлен в качестве экзо- и эндо-производного [3].

В результате протекания вторичных реакций происходит образование побочных дициклических сислильных производных, содержание которых в реакционной смеси составляет 10–15%. Благодаря присутствию в их структуре функциональных кремнийорганических групп и циклоалифатических фрагментов, кубовые продукты должны хорошо совмещаться с НПС и могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов.

Смоляные композиции получали смешением 50%-х растворов в ксилоле нефтеполимерной смолы и кубовых продуктов при комнатной температуре. Соотношение компонентов композиции НПС:КП составляло 90:10. Методом полива на металлические, жестяные и стеклянные подложки были получены покрытия, свойства которых исследованы по стандартным методикам. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Из представленных результатов видно, что покрытия, полученные при добавлении в композицию 10% КП, обладают повышенной прочностью при отрыве и эластичностью, и могут быть использованы для получения клеящих материалов с высокими прочностными характеристиками.

Таблица 1. Прочностные характеристики покрытий, полученных на основе НПС_{с5} и КП

Показатель	Состав композиции	
	НПС _{с5}	НПС _{с5} + 10 % КП
Прочность при изгибе, мм	20	15
Прочность при отрыве (металлическая пластинка), кг/см ²	8,9	12,4
Прочность при отрыве (стекло), кг/см ²	15	26
Прочность при ударе, см	5	5

Список литературы

1. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Варакина Ю.Б. // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.319.– №3.– С.157–161.
2. Бондалетов В.Г., Троян А.А., Кухленкова Н.О., Огородников В.Д. // Ползуновский вестник, 2013.– №1.– С.33–37.
3. Кухленкова Н.О., Троян А.А., Бондалетов В.Г. // Сборник материалов XVII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 7–11 Апреля 2014.– С.49–51.

Полимеризация дициклопентадиена под действием многокомпонентных комплексов на основе титаноцена

Ж.Б. Базарова, Е.Р. Кислицкая, К.А. Аношина,
А.С. Меховникова, Д.А. Курская

Научные руководители – к.х.н., доцент А.А. Ляпков;
к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока

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

Пиролиз углеводородного сырья является одним из наиболее распространенных способов получения низших олефинов. Процессы получения низших олефинов сопровождаются образованием порядка 20 % побочных продуктов, в том числе жидких продуктов пиролиза.

Дициклопентадиен (далее ДЦПД) – это один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза, его содержание в различных фракциях может достигать 50 % [1]. Из наиболее последних направлений использования ДЦПД является его полимеризация, в результате которой получается полидициклопентадиен (далее ПДЦПД) [2].

В данной работе исследована возможность применения бис(циклопентадиенил)титан дихлорида (далее Cr_2TiCl_2) совместно с диэтилалюминий хлоридом (далее AlEt_2Cl) и TiCl_4 в гомогенных каталитических системах ионной полимеризации ДЦПД.

Для изучения полимеризации ДЦПД использовали термометрический метод [3]. ИК-спектры полученных полимеров снимали на ИК-Фурье спектрометре СИМЕКС ФТ-801.

В качестве растворителя использовали абсолютированный толуол. ДЦПД фирмы Hangzhou Uniwise International Co. Ltd. с содержанием основного вещества 99 % очищали перегонкой под давлением ~6,6 кПа от стабилизатора. Cr_2TiCl_2 фирмы Merck Schuchardt OHG с содержанием основного вещества 99 % использовали без дополнительной очист-

ки. AlEt_2Cl использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией $0,232 \text{ г/см}^3$. TiCl_4 с плотностью $1,727 \text{ г/см}^3$ и содержанием основного вещества $99,9\%$ использовали без дополнительной очистки. Все рабочие растворы готовили до необходимой концентрации разбавлением основного сухим растворителем.

Катионную полимеризацию ДЦПД с использованием гомогенного каталитического комплекса состоящего из Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl проводили добавлением к раствору мономера в толуоле компонентов каталитической системы.

Исходя из предположения, что стадия роста цепи протекает как реакция псевдопервого порядка, для каждого опыта рассчитывали наблюдаемую константу реакции, строя график экспериментальной кривой в полулогарифмических координатах [3]. В результате значение наблюдаемой константы скорости полимеризации ДЦПД в растворе толуола под действием каталитической системы Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl , получилось равным $0,0056 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$.

Полимеризацию ДЦПД с использованием гомогенного каталитического комплекса состоящего из Cr_2TiCl_2 , AlEt_2Cl и TiCl_4 проводили двумя способами, отличающимися порядком добавления каталитического комплекса.

В первом случае добавляли приготовленный каталитический комплекс, состоящий из Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl к раствору мономера в толуоле. После стабилизации температурного режима в системе добавляли необходимое количество TiCl_4 .

Во втором случае добавляли к раствору мономера в толуоле свежеприготовленный раствор каталитического комплекса, содержащий из Cr_2TiCl_2 , AlEt_2Cl и TiCl_4 .

Значения константы скорости полимеризации ДЦПД в растворе толуола под действием каталитической системы Cr_2TiCl_2 , AlEt_2Cl и TiCl_4 , соответственно равны $0,0079$ и $0,0097 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ для первого случая и $0,011 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ для второго случая.

Полученные полимеры ПДЦПД были выделены переосаждением в этиловом спирте, высушены и исследованы с использованием ИК-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров показал, что продукты полимеризации ДЦПД с использованием данных каталитических систем близки по составу с ПДЦПД. В ИК-спектрах особенно показательна в этом смысле область длин волн $690\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, в которой проявляются внеплоскостные деформационные колебания С-Н связи, позволяющая оценить количество звеньев с различным замещением в кольце.

Список литературы

1. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Борисов Г. В. // Фундаментальные исследования, 2013.– №8–3. С.655–659.
2. Седова С.Н. Автореф. дис... канд. техн.– Наук: Казань, 2011.– 27 с.
3. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д. // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.105–111.

Исследование комплексообразования титаноцена с диэтилалюминийхлоридом

Ж.Б. Базарова

Научные руководители – к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока;
к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, zhargunia@mail.ru

В настоящее время большой интерес вызывает процесс катионной полимеризации дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе титана. Дициклопентадиен (ДЦПД) – побочный продукт производства этилена и пропилена, используется в качестве мономера для получения полимера с характерными свойствами – полидициклопентадиена [1]. Наибольшую известность получили каталитические системы на основе хлоридов титана и алюминийорганических соединений. На этих системах было проведено ряд работ по исследованию полимеризации ДЦПД [2–3]. Активность металлоценовых катализаторов в 2–5 раз превышает активность типичных катализаторов Циглера-Натта [4].

Известно, что каталитическая активность системы Cr_2TiCl_2 с алюминийорганическими соединениями определяется молярным соотношением компонентов каталитического комплекса. Скорость превращения в системе зависит не только от молярного соотношения $\text{Al}:\text{Ti}$, но также и от температуры. При соотношениях $\text{Al}:\text{Ti} < 1$ восстановление титана в трехвалентное состояние протекает медленно и не до конца [5]. По изменению спектров толуольных растворов Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl в видимой области при комнатной температуре показано, что в течение первой минуты взаимодействия, образуется промежуточное соединение, которое постепенно распадается с образованием голубого комплекса. Образование комплексов алюминийорганических соединений с Cr_2TiRCl подтверждено методом ПМР.

Целью данной работы является исследование взаимодействия ти-

таноксид дихлорида (Cr_2TiCl_2) и диэтилалюминийхлорида (AlEt_2Cl) в толуоле и подбор оптимального соотношения реагентов каталитической системы с использованием электронной спектроскопии.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Evolution 201» в диапазоне длин волн 300–900 нм.

На первом этапе работы был снят электронный спектр поглощения Cr_2TiCl_2 ($C_{\text{н}} = 0,0011$ моль/л) в толуоле. В спектре поглощения Cr_2TiCl_2 имеются максимумы при 388 и 516 нм. Известно, что при добавлении к раствору Cr_2TiCl_2 раствора AlCl_3 максимумы при 388 и 516 нм исчезают, и появляется новая полоса в области 580 нм [5].

На втором этапе работы были сняты спектры раствора Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl в толуоле. Изменение спектров в видимой области при смешении толуольных растворов Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl показывает, что при комнатной температуре и при увеличении содержания AlEt_2Cl полностью исчезает полоса в области 516 нм, характерная для Cr_2TiCl_2 . В результате появляется новая полоса в области 570–610 нм, появление которой служит доказательством образования промежуточного комплекса Cr_2TiCl_2 с AlEt_2Cl . Известно, что при смешении растворов Cr_2TiEtCl и AlEtCl_2 образуется комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+\text{R} \cdot \text{AlRCl}_2^-$, который имеет полосу поглощения с максимумом в области 580 нм [5].

Для исследования устойчивости образующегося комплекса были сняты электронные спектры поглощения через t в течении времени.

Из полученных данных изменения оптической плотности от времени видно, что по мере увеличения времени выдержки раствора, оптическая плотность в области 580 нм уменьшается. При этом наблюдается смещение полосы поглощения в область $\lambda = 700$ нм и ее уширение. Наличие изобестической точки при 660 нм в видимой области спектра реагирующей системы свидетельствует о присутствии в растворе только двух поглощающих комплексов, один из которого переходит в другой. Однако спектры снятые после 40 минут выпадают из изобестической точки. Возможно, это связано с разложением диэтилалюминийхлорида на воздухе, в результате чего происходит распад комплексов.

Список литературы

1. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Борисов Г.В. // Фундаментальные исследования, 2013.– №8–3.– С.655–659;
2. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. // Известия Томского политехнического университета, 2009.– Т.314.– №3.– С.106–111.
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. // Ползуновский вестник, 2009.– №3.– С.163–167.

4. Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н. // Пласт. Массы., 2001.– №4.
5. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. – М.: Химия, 1976. – 416 с.

Получение волокнистого композита на основе поли-L-лактида и гидроксиапатита

А.А. Березовская, Е.Г. Шаповалова, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Г. Филимошкин

*Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, annberezsa@ya.ru*

Потребность в создании биологически активных материалов, обладающих высокой биосовместимостью, привела к интенсивному исследованию таких синтетических материалов. Некоторые биосовместимые материалы способны полностью растворяться в организме и заменяться новой костной тканью.

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – привлекательный материал для создания костных имплантатов. Он является основной минеральной составляющей костей, что обуславливает хорошую биосовместимость и биологическую активность. Однако изделия из биокерамики на основе ГА не обладают достаточной гибкостью, прочностью и упругостью. Для улучшения этих свойств в мире разрабатываются различные композиционные материалы на основе специальных полимеров и ГА [1].

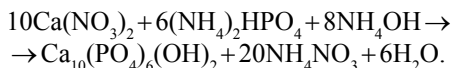
Одним из таких полимеров является поли-L-лактид (ПЛ), играющий роль матрицы и способный безопасно деструктурировать в организме человека до CO_2 и H_2O . Кроме того, ПЛ обладает контролируемой скоростью биодеструкции, что, в свою очередь, позволяет влиять на динамику резорбции композита.

ГА в матрице ПЛ принимает активное участие в восстановлении кости, выступая подложкой для роста новой костной ткани. В настоящее время проводится большое количество исследований по определению оптимальных составов указанных композитов.

Цель работы заключается в создании пористого композита с однородным распределением гидроксиапатита, который используется в качестве неорганического наполнителя, в полимерной матрице.

Поли-L-лактид получали методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида [2]. Молекулярную массу ($\text{MM}=90000$) определяли методом капиллярной вискозиметрии, в качестве растворителя использовали хлороформ. Синтез гидроксиапатита осуществляли жид-

кофазным методом с использованием СВЧ-излучения при $\text{pH} \sim 11$ [3]:



Композит получали смешением порошка ГА с растворённым в хлороформе ПЛ. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком, затем высаживали в избыток этанола (96%). Осажденный мелковолоконистый материал отделяли декантацией и высушивали.

Анализ полученного композита методом ИК спектроскопии показал, что в спектрах композита имеются полосы, характерные как для ГА, так и для ПЛ. В ИК спектрах новых полос не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита.

По результатам оптической микроскопии видно, что композит представляет собой пористый материал с размерами пор до 1 мкм. СЭМ снимки показывают, что частицы ГА органично включены в волокна полимерной матрицы (рис. 1).

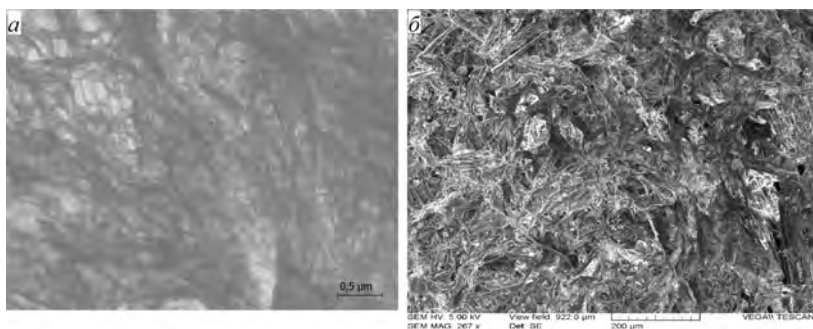


Рис. 1. Микрофотографии композита, полученные: а – на оптическом микроскопе, б – на сканирующем электронном микроскопе

Вывод. Получен пористый волокнистый композит на основе поли-L-лактида и гидроксиапатита с гомогенным распределением неорганического наполнителя в полимерной матрице. Предварительные опыты показали, что композиты могут быть использованы для изготовления биосовместимых имплантатов для регенерации костной ткани.

Работа выполнена при поддержке Лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины.

Список литературы

1. Дженкинс М. Полимеры в биологии и медицине.– М.: Научный мир, 2011.– 256 с.
2. Поздняков М.А. Материалы X международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук».– Томск. 23–26 апреля, 2013.– С.421–423.
3. Рассказова Л.А. // Журнал прикладной химии, 2013.– Т.86.– №5.– С.744–748.

Использование нефтеполимерной смолы в стабилизации водомасляной эмульсии

Д.В. Бестужева

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, bestujewa.dasha@yandex.ru

Модификация нефтеполимерных смол приводит к улучшению их технических характеристик, совместимости в композиционных материалах а также снижение окисляемости кислородом воздуха. Введение функциональных групп в структуру нефтеполимерных смол (НПС) приводит к расширению области применения в различных отраслях промышленности.

Нефтеполимерные смолы с модифицированной структурой, благодаря присутствию в структуре лиофильных и лиофобных центров, могут быть связующим звеном между маслом и водой в стабилизации эмульсии.

Водомасляные эмульсии применяются в нефтедобывающей промышленности [1–2], в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания [3], а также эмульсии применяют в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей в технологиях механической обработки металлов [4].

Объектом исследования в работе является фракция жидких продуктов пиролиза производства ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Наличие циклопентадиена (ЦПД) во фракции обуславливает ее высокую реакционную способность и создает трудности в процессе проведения олигомеризации при использовании каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Для решения проблемы, связанной с повышенной реакционной способности фракции, в работе загрузку каталитической системы проводили дозированием через равные интервалы времени.

Далее проводили окисление 30%-го раствора НПСЦПД в толуоле пероксидом водорода, концентрацию перекиси варьировали от 0 до 5%

от массы смолы.

Полученные НПСЦПД и окисленные нефтеполимерные смолы (ОНПС) были исследованы титриметрическими методами на содержание двойных связей и наличие кислородсодержащих групп [5].

В результате следует, что значительное влияние на процесс окисления оказывает количество окислителя. Процесс идет уже при добавлении пероксида водорода в количестве 1 %. При окислении НПС, происходит образование карбоксильных групп, что подтверждает увеличение кислотного числа с 4,1 до 37,9 мг КОН/100 г НПС. Образование эпоксидных групп в ОНПС связано с гетерополисоединениями на основе молибдена в качестве катализатора.

Далее были получены водомасляные эмульсии на основе минерального масла, исследованы их вязкости и стабильности в присутствии небольших добавок (0,5 %) модифицированных нефтеполимерных смол.

Для получения водомасляных эмульсий было выбрано минеральное масло марки И-20А с вязкостью 86,5 мПа·с.

Провели ряд опытов с НПСЦПД и ОНПС для получения водомасляной эмульсии с соотношением вода/смола: 75/0,5 мас. %, остальное масло. Вязкость полученных эмульсий изменялась с 3280 и 3440 мПа·с. Стабильность эмульсий проверялась по истечению трех дней, в результате выделения масла не наблюдалось.

Таким образом, установлено что НПСЦПД и ОНПС могут быть использованы в качестве эффективных эмульгаторов водомасляных эмульсий. Также выявлено, что чем больше окислителя для модификации НПС, тем лучше ОНПС выступает в качестве стабилизатора водомасляной эмульсии.

Список литературы

1. Пат. 2388784. Россия. МПК C09K8/34. Буровой раствор на углеводородной основе / Гайдаров М.М., Рогов Е.А. Заявл. 01.09.2008; Оpubл. 10.05.2010.
2. Пат. 2440399. Россия. МПК C09K8/24. Буровой раствор для бурения наклонно-направленных скважин / Сторонский Н.М., Васильченко Л.Ю., Елифанов К.Г. Заявл. 04.05.2010. Оpubл. 20.01.2012.
3. Пат. 2472028. Россия. МПК F02M25/025. Установка получения водотопливной эмульсии / Духанин Ю.И., Коленко Н.Н., Шерстюк Н.В., Панов Е.И. Заявл. 07.12.2011. Оpubл. 10.01.2013.
4. Пат. 2208046. Россия. Концентрат смазочно-охлаждающей жидкости. Заявл. 04.05.2001. Оpubл. 10.07.2003.
5. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 250 с.

Полимеры на основе производных норборнена

Г.С. Боженкова

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Р.В. Аширов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Введение

Одним из новых эффективных способов получения полимеров, имеющих функциональные группы, является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP-Ring Opening Metathesis Polymerization). Особый интерес в последнее время представляют полимеры на основе норборнена, имеющие в качестве заместителей в положениях 2, 3 функциональные группы. Такие полимеры обладают отличными диэлектрическими свойствами, механической прочностью, проявляют хорошие адгезионные свойства и могут использоваться для создания различных композиционных материалов [1, 2]. Наличие современных катализаторов типа Ховейды-Граббса позволяют использовать большое многообразие мономеров. Одними из универсальных мономеров являются диметилвые эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, получаемые в виде смеси изомеров эндо- и экзо-форм в соотношении 3 к 2. Полимеризация такого мономера под действием катализатора метатезиса [3] приводит к получению полимера с температурой стеклования 86–90 °С. Столь низкая температура стеклования ограничивает области применения данного полимера, обуславливая его невысокую теплостойкость. Одним из методов улучшения физико-механических свойств полимеров является применение сшивающих агентов, которые приводят к образованию сетчатой структуры полимера [4].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации сшивающего агента на степень сшивки и температуру стеклования полимеров на основе смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Используемая в качестве мономерного сырья смесь диметилвых эфиров экзо,экзо- и эндо,эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот была получена путем взаимодействия диметилвого эфира малеиновой кислоты и дициклопентадиена при 160 °С [5].

В качестве сшивающего агента в работе использовали экзо,экзо-N,N'-гексилден-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимид) (экзо-C6D). Синтез проводили по методике, описанной в патенте [4].

Полимеризацию проводили при концентрациях сшивающего агента 0, 2, 4, 6, 8 и 10 % мас. Необходимую навеску экзо-С6D растворяли в мономерной смеси при температуре 110–120 °С, затем реакцию массу охлаждали до $T+35-40$ °С и добавляли 2,5 % раствор катализатора в толуоле (массовое соотношение катализатор/мономер = 1/15000). После добавления катализатора образцы помещали в масляную баню и в течение 30 минут выдерживали при 60 °С, затем нагревали до 140 °С и выдерживали еще 30 минут.

Результаты и их обсуждение

Образцы полученных модифицированных сополимеров, также как и полимер, синтезированный из исходной смеси мономеров представляли собой твердые прозрачные материалы без запаха.

Для подтверждения образования сшитой структуры полимера был проведен эксперимент по определению степени сшивки [6]. Полимер, полученный без добавок сшивающего агента, полностью растворяется в хлороформе, так как имеет линейную структуру. Образцы полимеров с добавками сшивающего агента содержат более 85 % нерастворимой части. Ожидаемо оказалось, что с увеличением концентрации сшивающего агента от 2 до 10 % мас. степень сшивки увеличивается.

Дополнительным подтверждением образования сшитых полимеров являются ИК спектры нерастворившейся фракции полимеров (рис. 1). Характеристическая линия спектра, соответствующая колебанию карбонильной связи амидной группы экзо-С6D в области 1680 см^{-1} , свидетельствует о наличии в сшитой полимерной структуре самого сшивающего агента, не извлекающегося при растворении полимера в хлороформе. Интенсивность линии растет с увеличением начальной концентрации сшивающего агента в реакционной массе.

Температура стеклования полимеров растет с увеличением концентрации сшивающего агента от 86 °С (PDME) и достигает максимума при введении 10 % мас. экзо-С6D 128 °С.

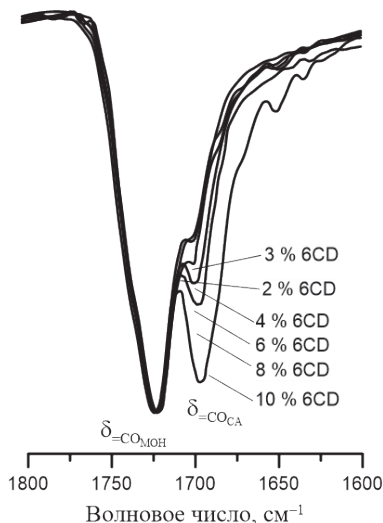


Рис. 1. ИК-спектры полимеров

Список литературы

1. Пат. 7037993 США (2005).
2. Mulpuri S.V., Shin J., Shin B., Greiner A. // Polymer, 2011.– Vol.52.– P.4377–4386.
3. Пат. 2436801 РФ (2011).
4. Пат. 6677418 США (2004).
5. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.
6. Shenghui H. Synthesis and Characterisation of Degradable Thermosetting Materials. Durham: Durham University, 2012.– 74 p.

Влияние борной кислоты на газообразные продукты термоокислительной деструкции эпоксидных композитов

П.Б. Бухарева, Т.В. Мельникова

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, polinochka.love@sibmail.com

Пожары, обусловленные горением полимерных материалов, приводят к загрязнению окружающей среды продуктами горения и наносят большой ущерб народному хозяйству. При горении эпоксидных полимеров в результате термического разложения образуются такие токсичные газообразные продукты как монооксид углерода CO, диоксид углерода CO₂, формальдегид, вода, метан, этилен, пропилен и др. [1]. Уменьшение воспламеняемости и горючести полимеров является актуальной проблемой, одним из направлений решения которой является введение в полимеры замедлителей горения – антипиренов. Использование галогенсодержащих антипиренов (соединений брома и хлора) может привести к образованию особо опасных и стойких токсикантов, например, фосгена, цианистых соединений, диоксинов, обладающих канцерогенным действием [2]. Поэтому современные исследования направлены на поиск и разработку экологически безопасных антипиренов.

Целью настоящей работы является исследование влияния борной кислоты, используемой в качестве наполнителя для снижения горючести, на газообразные продукты термоокислительной деструкции эпоксидных композитов.

Для получения эпоксидных полимеров использовали эпоксидную смолу ЭД-20, полиэтилполиамин (ПЭПА) в качестве отвердителя и высокодисперсный порошок борной кислоты в качестве наполнителя с

концентрацией 10 % мас. Анализ выделяемых газов при нагревании исследуемых образцов до 800 °С выполнен с помощью газоаналитической системы на основе квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Aëolos, подключенного к термоанализатору STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Скорость нагревания в воздухе составляла 10 °С/мин. Исходная масса образцов – ~5 мг.

На рис. 1 представлены результаты масс-спектрометрических измерений для ионов с массовыми числами $m/z = 18$; 28; 30; и 44, которые свидетельствуют о выделении ионов воды $[H_2O]^+$, монооксида углерода $[CO]^+$, формальдегида $[CH_2O]^+$ и диоксида углерода $[CO_2]^+$. Полный

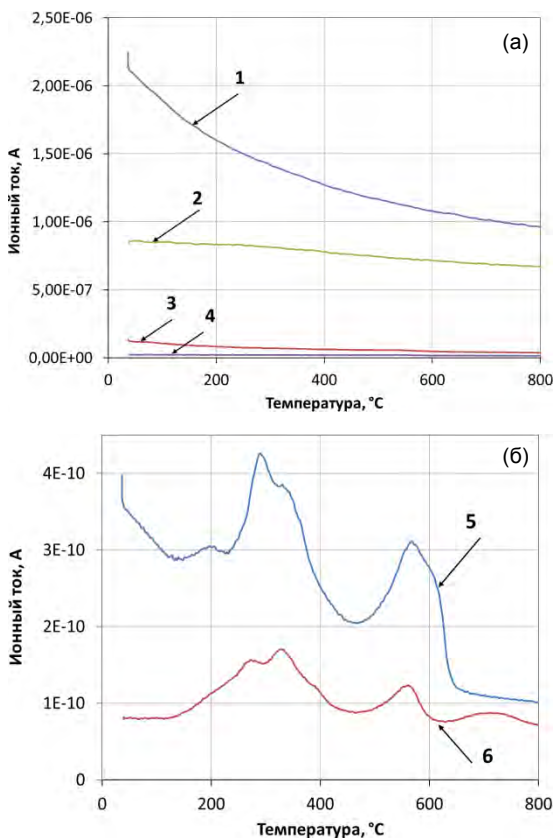


Рис. 1. Масс-термограммы газов, выделяющихся при нагреве ненаполненного образца (1, 3, 5) и наполненного образца (2, 4, 6): а) для ионов с $m/z = 28$ (1, 2) и 44 (3, 4); б) для ионов с $m/z = 30$ (5, 6)

анализ состава продуктов деструкции полученных образцов достаточно трудоемкий, поэтому в данной работе ограничились анализом основных компонентов. Введение наполнителя уменьшает количество образующихся при нагревании эпоксидных образцов газов.

При нагреве наполненного борной кислотой образца эпоксидного полимера происходит разложение борной кислоты с выделением и испарением в ходе эндотермической реакции воды и последующим образованием метаборной кислоты HBO_3 и оксида бора B_2O_3 [3, 4]. Это способствует охлаждению полимерной матрицы и разбавлению летучих продуктов деструкции полимера. О снижении количества газообразных продуктов свидетельствует также увеличение выхода остатка наполненного образца по сравнению с исходным. По данным термического анализа остаточная масса образца с концентрацией наполнителя 10 % мас. при 600 °С составила 9,8 %, что на 6,8 % выше, чем для ненаполненного образца.

Список литературы

1. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушаков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
2. Леонова Д.И. // Актуальные проблемы транспортной медицины, 2008. – №3(13). – С.117–128.
3. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
4. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.

Поверхностный молекулярный импринтинг галангина в наносфере диоксида титана

Е.Ю. Бырина, А.С. Попков, Е.В. Романова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю.Ю. Петрова

*Сургутский государственный университет
Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
628412, Россия, г. Сургут, ул. Ленина, 1, famfour@mail.ru*

Молекулярный импринтинг – процесс получения специальных материалов проявляющих способность к высокоселективному связыванию компонентов за счет модификации их структуры полостями (отпечатками или сайтами), соответствующими молекулам аналита.

В молекулярном импринтинге известно несколько путей «модификации» – во всем объеме («bulk»-синтез) или только по поверхности.

В случае импринтинга в объеме трудно контролировать размер и количество образующихся сайтов, поэтому гораздо легче модифицировать только поверхность носителя. Эффект распознавания более стабилен, если отпечаток химически (ковалентно) «привязан» к неорганической поверхности (TiO_2 , SiO_2 , Fe_3O_4). Для этого необходимо к гидроксильрованной поверхности носителя (подложки) «привить» темплат, изменить поверхность вокруг него, а потом темплат удалить. После такой модификации на поверхности носителя остаются участки, которые по форме и расположению функциональных групп соответствуют темплату, а по физико-химическим свойствам отличаются от немодифицированной поверхности (рис. 1). В данной работе была реализована методи-

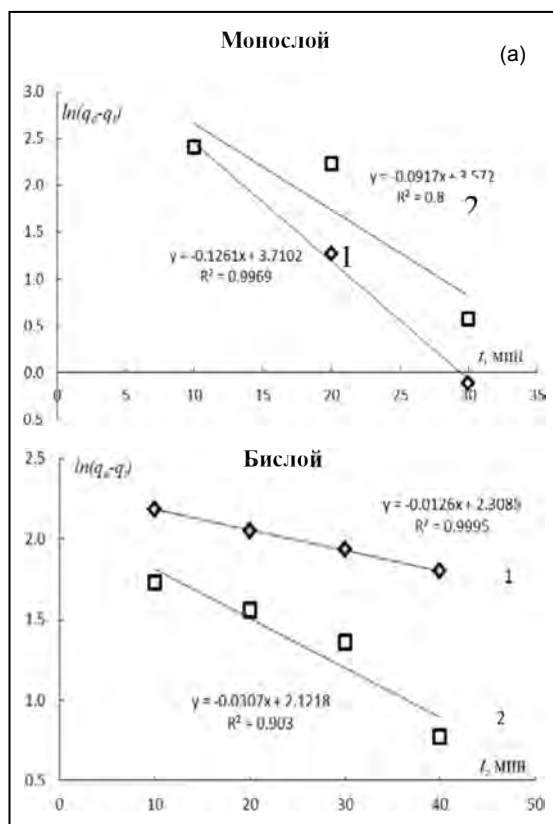


Рис. 1. Линеризованные зависимости моделей псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков для сорбции на контрольных (1) и импринтованных (2) мультислоях

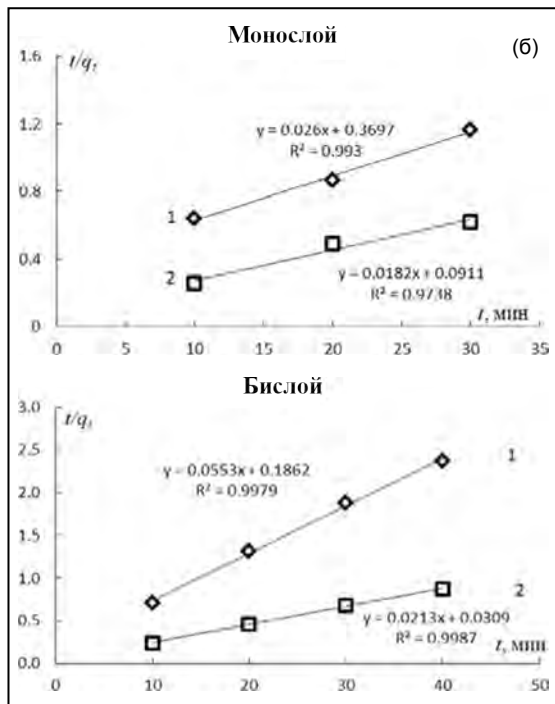


Рис. 1. продолжение

ка поверхностного молекулярного импринтинга галангина, известного флавонола, обладающего противовирусным и антибактериальным действием, в наносферы диоксида титана с помощью золь-гель синтеза с участием бутиксида титана. Были синтезированы образцы поверхностно-импритированного диоксида титана с разным соотношением темплат:прекурсор – 1:243 и 1:26 и оптимизированы условия отмывки галангина из импритированных образцов (4 ч при нагревании до 50 °С 5 % КОН или NaOH в этаноле). Так же была изучена сорбция галангина на импритированных порошках и пленках на предметном стекле, полученных погружным методом. Сорбционная емкость галангина в порошках достигает 500 мкг/г, а в мультислоях (пленках) на стекле – 2 мкг/см². Сорбция в контрольном образце, полученном в отсутствие темплата, подчиняется кинетике первого порядка, в импритированном – кинетике второго порядка, что согласуется с литературными данными по другим молекулярно импритированным полимерам (рис. 1). При этом собственная сорбция (в неимпритированные порошки и слои)

флавонолов достаточно высока как в порошках, так и в мультислоях.

Были изучены флуоресцентные свойства наноразмерного TiO_2 и галангина в молекулярных отпечатках TiO_2 . Показано, что интенсивность флуоресценции галангина в молекулярных отпечатках максимальна в области длин волн ~ 500 нм, что открывает возможности в перспективе определения содержания галангина непосредственно в наноразмерной матрице после его высокоселективного сорбционного извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК», договор №0003198, УФО, Ханты-Мансийский Автономный округ – Югра АО).

Структурные превращения в тонких пленках полидициклопентадиена на воздухе

Е.Л. Гвоздков, А.Н. Тарakanовская, О.Д. Тарновская,
Я.С. Яковлева, Ж.Б. Базарова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Gvozdkov.94@mail.ru*

Строительство и ввод в эксплуатацию крупнотоннажных установок пиролиза бензина обеспечивает широкую и дешевую сырьевую базу для синтеза полимеров.

Дициклопентадиен, являющийся одним из важнейших компонентов различных фракций жидких продуктов пиролиза, обладает развитой системой двойных связей, имеет в своем составе напряженные циклы и является очень реакционноспособным соединением. При использовании различных каталитических систем полимеризация дициклопентадиена приводит к образованию полимеров различной структуры [1].

Изделия из полидициклопентадиена оптически прозрачны, имеют гладкую глянцевую поверхность и обладают повышенными прочностными характеристиками. При хранении на воздухе со временем подициклопентадиен желтеет и теряет прозрачность. Это связано с процессами окисления и структурирования, происходящими под воздействием кислорода воздуха [2].

Катионную полимеризацию дициклопентадиена под действием комплекса титаноценодихлорид : $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$, при этом концентрация каталитической системы была равна $1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Полученные полимеры хорошо растворимы в толуоле и хлориро-

форме, из которых дают глянцевые прозрачные пленки.

Окисление на воздухе тонких пленок полидициклопентадиена происходит постепенно и сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах полимеров (рис. 1). Широкая полоса при 3400 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям гидроксильных групп, находящихся у различных угле-

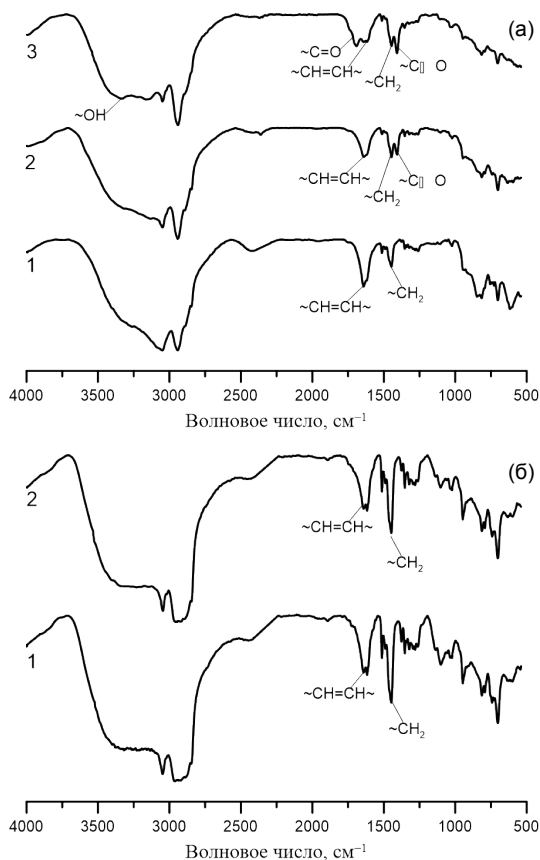


Рис. 1. а – ИК-спектры продуктов катионной полимеризации дициклопентадиена через 24 ч (кривая 1), 140 ч (кривая 2) и 540 ч (кривая 3) после синтеза (тонкая пленка на кремнии); б – ИК-спектры (а) продуктов катионной полимеризации дициклопентадиена, стабилизированных добавкой антиоксиданта, через 24 ч (кривая 1) и 540 ч (кривая 2) после синтеза (тонкая пленка на кремнии)

родных атомов в основной цепи полимеров. В ИК-спектре также растет интенсивность поглощения деформационных колебаний карбонильных групп при 1690 см^{-1} .

Из рис. 1, а видно, что постепенно в процессе выдержки тонких пленок полидициклопентадиена на воздухе в них происходят структурные изменения в результате протекающих процессов окисления двойных связей. В частности это сопровождается появлением в ИК-спектре полимера новых полос поглощения при 1410 , 1700 и 3400 см^{-1} и уменьшением интенсивности колебаний двойных связей при 1640 см^{-1} .

Одновременно с окислением в пленках происходят процессы структурирования и изомеризации, приводящие к изменению физических характеристик пленок, в частности к уменьшению проницаемости пленок для кислорода воздуха.

В тоже время, для полимера, стабилизированного добавкой антиоксиданта (Агидол-1 в количестве $0,2\%$ по массе) описанных структурных изменений не происходит. ИК-спектр тонкой пленки стабилизированного полимера не изменяется (рис. 1, б), а также не происходит расщепления двойных связей в полимере.

Список литературы

1. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.318.– №3.– С.101–105.
2. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.318.– №3.– С.101–105.

Нитраты целлюлозы из мискантуса

Ю.А. Гисматулина

Научный руководитель – к.х.н., заведующая лабораторией биоконверсии

В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий

Сибирского отделения Российской академии наук

659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, julja.gismatulina@rambler.ru

Природные полимеры – целлюлоза и эфиры на ее основе, являются важным материалом и имеют широкое применение в целом ряде отраслей промышленности. Основным сырьем для получения целлюлозы и нитратов из нее является дорогостоящий импортный хлопок, что приводит производителей составов на основе нитратов целлюлозы (НЦ) к серьезной проблеме сырьевого обеспечения. С целью расширения сы-

рьевой базы исследователи рассматривают различные виды целлюлозо-содержащего сырья, в том числе новую для России техническую культуру – многолетнюю древовидную траву – мискантус сорта Сорановский [1, 2].

Целью данной работы являлось исследование получения нитратов целлюлозы из мискантуса.

Целлюлозу из мискантуса выделяли азотнокислым способом, суть которого заключалась в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. В таблице 1 представлены результаты анализа качества азотнокислой целлюлозы из мискантуса, выполненного по стандартным методикам [3].

Таблица 1. Результаты анализа качества азотнокислой целлюлозы из мискантуса

Образец	Массовые доли компонентов*, %				СП
	α -целлюлоза	Зола	Лигнин	Пентозаны	
Целлюлоза из мискантуса	91,00	0,04	0,47	1,20	1310

* – в пересчете на а.с.с., СП – степень полимеризации.

Целлюлоза из мискантуса характеризуется массовой долей (м.д.) α -целлюлозы 91 %, высокой степенью полимеризации – 1310 и содержанием суммы нецеллюлозных компонентов не более 1,71 %.

Целлюлозу нитровали кислотной серно-азотной смесью (модуль 1 : 25) с массовой долей воды 14 %. Промытые до нейтральной реакции образцы НЦ стабилизировали при непрерывном перемешивании по схеме: варка в H_2O при 80–90 °С, варка в 0,03 %-м растворе Na_2CO_3 при 80–90 °С, затем снова в H_2O при 80–90 °С.

Полученный образец НЦ, характеризовался следующими показателями: м.д. азота 11,74 % (степень замещения – 2,18), вязкость 35 сП, растворимость в спиртоэфирной смеси – 93 % и м.д. золы – 0,43 %. Высокая вязкость образца НЦ – 35 сП соотносится с исходной СП целлюлозы (1310) и может быть снижена с введением стадии автоклавирования при стабилизации до требуемой вязкости для коллоксилинов (верхний предел 15,8 сП).

По результатам анализа дифференциально-сканирующей калориметрии синтезированный образец характеризуется высокой температурой разложения – 211 °С. Методом ИК спектроскопии установлено соответствие характеристических частот (1635,0, 1275,4, 826,8, 746,1 и

679,0 см⁻¹) опытного образца штатному коллоксилину. Выход НЦ, рассчитанный на массу исходной целлюлозы, составил 151 %.

Высокое значение вязкости данного образца НЦ обуславливает возможность получения продуктов с требуемой вязкостью в широком диапазоне 0,5–15,8 сП. По своим характеристикам данный образец сопоставим со штатными лакомастичными и нитропленочными коллоксиллинами, и может быть использован для получения ряда полезных продуктов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-6322.2014.10.

Список литературы

1. Гисматулина Ю.А. // Фундаментальные исследования, 2014.– №1–1.– С.47–50.
2. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. // Russian Journal of Genetics: Applied Research, 2015.– Vol.5.– №1.– P.60–68.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.– М.: Экология, 1991.– 320 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II.– СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007.– 1142 с.

Иодосодержащие материалы на основе полимолочной кислоты

С.И. Горенинский, К.С. Станкевич

Научные руководители – д.х.н., ведущий научный сотрудник В.Д. Филимонов;
к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Введение

Полимолочная кислота (ПМК) – это один из наиболее часто используемых в медицине биоразлагаемых полимеров [1]. Основными его достоинствами являются доступность, биосовместимость, и биоразлагаемость [2]. Однако существенным минусом полимолочной кислоты является низкая биологическая активность, которую можно объяснить отсутствием реакционноспособных групп на поверхности полимера [3]. Целью данной работы было получение биоматериалов на основе ПМК, содержащих молекулы I₂ в поверхностном слое, с использованием смеси «хороший/плохой растворитель», состав которой (толуол/этанол,

3/7 по объему), был подобран нами ранее [4], а так же получение ковалентной связи между углеродом и иодом на поверхности материала. Молекулы I₂, сорбированные на поверхности полимера, придают ему антибактериальные свойства. [5]

Материалы и методы

Пленки из высокомолекулярной ПМК были обработаны смесью «растворитель/нерастворитель», затем помещены в 0,001 М раствор иода в спирте при комнатной температуре и в пары иода при 65 °С на 10 минут. Для количественной и качественной оценки сорбции иода на поверхность полимера использован метод УФ-спектрофотометрии.

Для получения ковалентной связи между углеродом и иодом по реакции окислительного иодирования применяли такие реактивы, как хлорамин Т, раствор иодида калия в перекиси водорода, гипохлорит натрия и перманганат калия. Наличие ковалентной связи между атомами углерода и иода проверяли методом РФЛА.

Результаты и обсуждение

По полученным спектрам УФ-поглощения было установлено, что молекулярный йод лучше сорбируется на поверхность полимера из паров. Кроме того, подобраны оптимальные условия обработки.

На спектрах РФЛА образцов, обработанных хлорамин Т, раствором иодида калия в перекиси водорода, гипохлоритом натрия и перманганатом калия пиков иода не обнаружено, что говорит о том, что ковалентная связь не образовалась.

Выводы

Таким образом, результатом данной работы является разработка нового иодосодержащего материала на основе биоразлагаемого полимера. Полученный материал предполагается использовать для иодирования воды, в изготовлении хирургических нитей, обладающих антибактериальным эффектом, визуализации имплантов на рентгеновских снимках и для лечения рака простаты. Кроме того, предполагается замещение ковалентно связанного иода на органические и биомолекулы.

Список литературы

1. J.C. Middleton, A.J. Tipton // *Biomaterials*, 2000.– Vol.21.– P.2335–2346.
2. A.J.R. Lasprilla, G.A.R, Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, R. Maciel Filho // *Biotechnology Advances*, 2012.– Vol.30.– P.321–328.
3. L.S. Nair, C.T. Laurencin // *Progress in Polymer Science*, 2007.– 32.– P.762–798.

4. Stankevich K.S., Gudima A., Filimonov V.D., Klüter H., Mamontova E.M., Tverdokhlebov S.I., Kzhyshkowska // Materials Science and Engineering C., 2015.– Vol.51.– P.117–126.
5. J.P. Singhal, A.R. Ray // Trends in Biomaterials & Artificial Organs, 2002.– Vol.16.– P.46–51.

Модифицирование поверхности поликапролактона для увеличения гидрофильных свойств

Н.В. Даниленко, К.С. Станкевич

Научные руководители – д.х.н., в.н.с., профессор В.Д. Филимонов;

к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru, nvd1@tpu.ru

Введение

Биоразлагаемые полимеры находят широкое применение в медицине. Поликапролактон (ПКЛ), а так же его композиты используются в зубной имплантации, для регенерации костей, связок, хрящей, кожи, нервов, сосудов зуба [1]. Исследуется возможность применения материалов на основе ПКЛ для создания коронарных и венозных сосудов [2]. Использование в этих целях биосинтетических стабильных материалов и введение их на длительный срок часто приводит к возникновению хронической реакции на инородное тело с гиперплазией интимы, кальцификацией и риском образования инфекции [3]. Кроме того подобные материалы не применимы для сосудов с маленьким диаметром. После имплантации синтетического биоразлагаемого материала происходит прогрессивная деградация материала, который со временем заменяется на аутологичные клетки, которые секретируют внеклеточный матрикс (ВКМ) и способствуют нео-ангиогенезу. Таким образом, сочетаются преимущества синтетических материалов (наличие, производство, стерилизация, хранение, простота имплантации) и долгосрочной производительности природных тканей.

Целью нашей работы было получение новых материалов на основе ПКЛ, одна часть поверхности которых обладает гидрофильными свойствами, а другая – гидрофобными.

Методы и материалы

Для достижения поставленной цели поверхность материалов на основе ПКЛ была модифицирована путем обработки смесью раствори-

тель/нерастворитель. Полученный набухший слой полимера способен поглощать модифицирующий агент, в результате чего на поверхности материала формируется активный слой, содержащий вещество-модификант. В качестве модифицирующего агента был выбран биосовместимый Tween80. Смачиваемость поверхности полученных образцов исследовали на установке «Easy Drop» (Krüss, Германия) методом «сидячей» капли (объем 1 мл), помещенной на исследуемую поверхность, путем измерения краевого угла смачивания. Измерения проводили по двум жидкостям (вода и глицерин) спустя 1, 5, 10, 15, 20 мин. после помещения жидкости на исследуемую поверхность.

Результаты и обсуждения

Показано, что в результате обработки одной из сторон пленки из ПКЛ смесью толуол/этанол=2/8 с последующим нанесением на обработанную сторону раствора Tween80 в гексане увеличивается степень гидрофильности поверхности: краевой угол смачивания водой уменьшается с 75 до 13°, а в течение 10 минут происходит полное смачивание поверхности.

Выводы

Получен материал одна сторона поверхности которого обладает гидрофильными свойствами. Придание гидрофобности поверхности ПКЛ будет достигаться за счет модификации с помощью Tween80 и других биосовместимых ионогенных и неионогенных ПАВ через разрушения их коллоидных растворов. Такой подход актуален при создании искусственных сосудов, внутренняя и внешняя поверхность которых должны обладать разной степенью гидрофильности.

Список литературы

1. B.D. Ulery, L.S. Nair, C.T. Laurencin // J. Polym. Sci. Polym. Phys., 2011.– 49 P.832–864.
2. S. de Valence, J.-C. Tille, D. Mugnai, W. Mrowczynski, R. Gurny, M. Möller, B.H. Walpoth // Biomaterials, 2012.– 33.– P.38–47.
3. Mehta RI, Mukherjee AK, Patterson TD, Fishbein MC // Cardiovasc Pathol, 2011.– 20.– P.213–21.

Привитая сополимеризация атактического полипропилена с виниловыми мономерами

Д.Н. Дегтярев, А.Р. Бесенбаев, Т.А. Гесс
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Получаемый в промышленности потребительский полипропилен (ПП) имеет изотактическую структуру с регулярно построенной цепью по типу «голова к хвосту». Макромолекулы изотактического ПП создают дальний порядок с формированием кристаллического полипропилена, степень кристалличности которого составляет 63–75 % [1]. Однако, кроме этого, при синтезе получается определенное (3–5 %) количество атактического пропилен (АПП). Для расширения ассортимента полимерных материалов и утилизации АПП проведена прививка на АПП виниловых мономеров: стирола и акриловой кислоты. Привитые сополимеры обычно должны сочетать свойства составляющих компонентов.

Для получения привитых сополимеров используются реакции химических превращений полимеров: наличие в АПП остаточных двойных связей и виниловых мономеров приводит к получению нового привитого сополимера.

Для получения привитых сополимеров используется два основных метода:

- реакция в системе полимер – мономер;
- реакция в системе полимер – полимер.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ) и окислительно-восстановительная система тиосульфата и персульфата калия.

Для образования макрорадикалов эксперимент осуществляли в одну и две стадии.

Привитие совершали в растворе гептана (нефраса) при температуре 80–95 °С. Предварительно готовился раствор АПП в гептане и раствор стирола с инициатором. Растворы смешивались в колбе при постоянно работающей мешалке, реакционная смесь выдерживалась в течение трех часов. По окончании реакции проводилось осаждение смеси в изопропиловом спирте, смесь фильтровали, осадок сушили сначала на воздухе, затем в вакууме.

Состав полученного сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии [2].

Механизм прививки можно представить следующим способом.

В одну стадию – в 20 % раствор АПП в гептане вносят радикальный инициатор, в результате чего происходит радикальная полимеризация стирола. Затем происходит передача цепи от макрорадикала полистирола на АПП путем отрыва подвижного атома водорода. В результате из АПП образуется макрорадикал и идет прививка стирола на АПП.

Прививка мономеров по такой схеме зависит от концентрации инициатора, температуры, соотношения мономера и АПП.

Установлено, что применение ДАК не эффективно, даже при концентрации его 5–7 % методом фракционирования получили смесь гомополимеров: АПП с 70–90 °С размягчения и характеристической вязкостью 0,46 дл/г и ПС – с температурой размягчения 100–120 °С.

Привитая сополимеризация с использованием ПБ в качестве инициатора позволила получить сополимер с температурой размягчения 90–100 °С. Выходы сополимеров в зависимости от концентрации инициатора составляли в среднем от 15 до 32 %.

Второй способ осуществления прививки заключался в предварительном окислении АПП кислородом воздуха, после чего вносился мономер для прививки. Путем дробного осаждения был выделен чистый сополимер с выходом 26,5 %.

При сравнении активности стирола и акриловой кислоты установили, что акриловая кислота в сополимеризации более активна. Выход сополимера достигает 34–41 %.

Для изотактического ПП присущи следующие характеристические полосы поглощения: 1366, 1330, 1305, 1258, 1228, 1103, 1045, 995, 938, 895, 842, 810 см^{-1} . В спектре АПП эти полосы делаются слабыми, другие исчезают совсем. Характеристическими полосами в АПП являются – 1280, плечо 1366, 1154, 995, 974, 898, 810 см^{-1} . В образце полученного сополимера также появились полосы поглощения 700–780 см^{-1} , свойственные для бензольного кольца стирола. Количество АК определяли титриметрически по содержанию карбоксильных групп.

Список литературы

1. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – С.66–78.
2. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 140 с.

Сравнительная характеристика покрытий на основе нефтеполимерных смол и битумного раствора

Н.В. Емельянова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, scorp7my@rambler.ru

В настоящее время наиболее ценными продуктами, получаемыми из побочного сырья производства пропилена являются окисленные нефтеполимерные смолы (НПС), которые обладают ценным свойством: способностью к пленкообразованию [1]. Однако самостоятельное использование эпоксицианированных НПС ведет к получению лакокрасочных покрытий плохого качества [3]. Поэтому, совместно с пленкообразующим веществом в лакокрасочном материале используют битум, улучшающий физико – химические показатели пленок [4].

Целью данной работы является изучение строения различных образцов НПС, и исследование свойств покрытий, полученных на их основе.

В качестве сырья для синтеза исходной НПС использовали дициклопентадиеновую фракцию жидких продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Полученную смолу в растворе непрореагировавших углеводов окисляли системой $\text{H}_2\text{O}_2\text{--CH}_3\text{COOH}$. После окончания реакции выделяли окисленную НПС (оНПС). Параллельно проводили эпоксицианирование «чистой» НПС. Предварительное выделение смолы из реакционного раствора проводили отделением непрореагировавших углеводов перегонкой на роторном испарителе.

Исследовали эксплуатационные характеристики полученных покрытий (прочность, адгезия, твердость и др.); неопределенность смол оценивали по значениям бромного числа, которое определяли стандартными методами [2].

Перед окислением «чистой» НПС, непрореагировавшие углеводороды, отделенные перегонкой были проанализированы методом ГХМС. Результаты свидетельствуют о том, что, смола содержит значительное количество ДЦПД (более 45 %), а также большое количество неопределенных соединений.

Снижение бромного числа для образцов «чистых» ОНПС, вероятно, происходит из-за отсутствия неопределенных олигомерных продуктов.

Для нанесения покрытий готовили 50 %-ые растворы смол и битума. Приготовленные растворы наносили на металлическую подложку с помощью аппликатора и сушили в стандартных условиях 270 ч. В таблице 1 представлены характеристики покрытий, полученных на основе

Таблица 1. Характеристики покрытий

Тип покрытия	Прочность при изгибе, мм	Твердость, кг	Прочность при ударе, см	Адгезия, (кгс/см ²)
Битум	1	0,2	Более 50	17,5
«Чистая» оНПС	6	0,8	15	10,3
Исходная НПС	12	0,6	Менее 5	1,0
Соотношение окислитель : Исходная НПС				
0,1 : 1	–	–	–	–
0,25 : 1	20	0,2	Менее 5	–
0,5 : 1	8	0,4	15	10,9
0,75 : 1	5	0,4	25	10,6

битума, НПС, исходной НПС и «чистой» оНПС.

Пленки, полученные с использованием окислителя в соотношении 0,1:1 и 0,25:1 мутные и шероховатые, что свидетельствует о выкристаллизации смолы. Анализируя результаты, приведенные в табл. 1, можно отметить, что прочность при ударе смоляных покрытий в целом ниже, чем у битумных.

Таким образом, использование модифицированных нефтеполимерных смол в качестве самостоятельного пленкообразующего не рационально, так как не замечено высокого качества пленок и приемлемых физико-механических свойств. Аналогичны выводы можно сделать, анализируя покрытие на основе исходной НПС. Оно показало повышенную хрупкость при изгибе, малую адгезию, а также плохое сопротивление к удару.

Список литературы

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы.– М.: Химия, 1988.– 312 с.
2. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза.– М.: Химия, 1982.– 240 с.
3. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Строение и свойства полимерных покрытий.– М.: Химия.– 1982.– 259 с.
4. Лившиц М.Л. Лакокрасочные материалы: справочное пособие.– М.: Химия, 1982.– 360 с.

Исследование адсорбции метиленового голубого на химически модифицированных продуктах технических лигнинов

Д.Д. Ефрюшин, Т.П. Евсеева, А.С. Шабалина, О.О. Потешкина
Научный руководитель – д.х.н., доцент В.В. Коньшин

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vadandral@mail.ru*

Одной из важных экологических задач современности является очистка сточных и питьевых вод от экотоксикантов различной природы. Одни из них – различные красители, попадающие в воду со стоками предприятий органического синтеза. Среди существующих методов очистки от органических загрязнителей наиболее эффективными являются адсорбционные с использованием материалов с высокой адсорбционной активностью. Кроме того, адсорбция достаточно простой технологический процесс и может быть реализован при довольно высоких скоростях потока очищаемых сред [1].

В данной работе изучена адсорбция на примере красителя метиленового голубого на адсорбентах, полученных на основе сульфатного и гидролизного лигнинов [2].

В качестве адсорбентов были выбраны исходные сульфатный (СЛ) и гидролизный лигнины (ГЛ), а также продукты их взаимодействия с системой «карбоновая кислота-тионилхлорид-толуол- H_2SO_4 » (кислоты: уксусная (ГЛ-УК, СЛ-УК), пальмитиновая (ГЛ-ПК, СЛ-ПК).

Адсорбцию метиленового голубого проводили по стандартной методике [3].

Удельную поверхность твердого адсорбента рассчитывали по уравнению:

$$S_{уд} = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0}{M + 1000}$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция метиленового голубого по результатам анализа, мг/г; $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; S_0 – площадь поперечного сечения ПАВ, м²; M – молярная масса метиленового голубого.

Результаты анализа представлены в таблице 1.

На основании полученных данных следует, что сульфатный и гидролизный лигнин, а также продукты на их основе, обладают высокой адсорбционной активностью по метиленовому голубому. Уменьшение адсорбционной активности продуктов модифицирования от уксусной

Таблица 1. Основные свойства адсорбентов на основе технических лигнинов

Показатель	Продукты на основе гидролизного лигнина			Продукты на основе сульфатного лигнина		
	ГЛ	ГЛ-УК	ГЛ-ПК	СЛ	СЛ-УК	СЛ-ПК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	132	137	120	132	155	118
Удельная поверхность, м ² /г	49,6	51,4	45,2	49,6	58,4	44,2

кислоты к пальмитиновой связано с гидрофобностью синтезированных производных лигнина с высшими карбоновыми кислотами.

Список литературы

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод.– М.: Ассоциации строительных вузов, 2007.– 248 с.
2. Ефрюшин Д.Д., Коньшин В.В. Ацилирование технических лигнинов системой «карбоновая кислота-тионилхлорид-серная кислота» в среде толуола. Materiały X Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Nauka i innowacja – 2014» Volume 10. Matematyka. Fizyka. Nowoczesne informacyjne technologie. Budownictwo i architektura. Chemia i chemiczne technologie: Przemysł. Nauka i studia.– P.61–63.
3. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.– М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988.– 22 с.

Хроматографическое исследование процесса окисления стабилизированного дициклопентадиена

М.К. Заманова, В.И. Куцук, Д.А. Русаков

Научный руководитель – д.т.н., доцент В.Г. Бондалетов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, m.k.zamanova@gmail.com

Дициклопентадиен (ДЦПД), входящий в состав различных фракций жидких продуктов пиролиза, обладает системой двойных связей и напряженных циклов (норборненовый и пентеновый циклы) и является весьма реакционноспособным соединением. Двойная связь в норборненовом кольце более активно подвержена реакциям присоединения, в том числе с кислородом и пероксидами [1]. Присоединяя кислород, ДЦПД теряет свою способность к полимеризации метатезиса (ROMP) из-за насыщения двойных связей, вследствие этого необходимо хранение ДЦПД в инертной атмосфере либо введение специальных веществ,

предотвращающих процесс окисления – антиоксидантов (АО). Добавление антиоксидантов в мономерную композицию предотвращает образование окислов ДЦПД в процессе хранения, что положительно сказывается на физико-механических свойствах полимера [2, 3]. Традиционные системы стабилизации полиолефинов, как правило, основаны на комбинации фенольного антиоксиданта с фосфитным или сульфидным термостабилизатором.

Целью данной работы явилось исследование процесса окисления дициклопентадиена в присутствии различных рецептур стабилизации, состоящих из 0,25 % мас. первичного (№1 – Агидол-1, №2 – Ирганокс-1010, №3 – Ирганокс-3114, №4 – Ирганокс-1076) и 0,25 % мас. вторичного (Иргарос-168) антиоксиданта. Образцом сравнения был выбран нестабилизированный ДЦПД (№1).

Окисление проводили при нагревании 90 °С, в атмосфере воздуха. Пробы для хроматографического анализа отбирали каждые 24 часа. Концентрацию оксигенатов определяли методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). Расход антиоксидантов контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Измеряли индекс желтизны (YI) мономера и проводили полимеризацию метатезиса (ROMP) для проб ДЦПД после термоокисления в течение 0, 98 и 148 часов (табл. 1). Полученные образцы полимеров проанализировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Согласно данным ГХ-МС (базы масс-спектров NIST2008) в процессе окисления ДЦПД образуется четыре основных оксигената 1). 4-оксатетрацикло[6.2.1.0(2,7).0(3,5)]ундецен-9, 2). 3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метано-1Н-инден-1-ол, 3). трицикло[5.2.1.0(2,6)]дека-4,8-диен-3-он и 4). 9-оксатетрацикло[5.3.1.0(2,6).0(8,10)]ундецен-3 в примерном массовом соотношении 2,2 : 2,4 : 1 : 9,5 соответственно,

Данные ВЭЖХ показали, что расход вторичного антиоксидан-

Таблица 1. Результаты эксперимента после 98 час. окисления

Рецептура стабилизации	Содержание оксигенатов, % мас.	Расход первичного АО, % мас.	Расход вторичного АО, % мас.	YI
№1	3,24	нет	нет	6,97
№2	0,89	29	32	0,84
№3	1,40	93	30	4,16
№4	1,21	65	24	3,85
№5	1,61	96	51	4,17

та Иргифос-168 идет в первую очередь. Иргифос-168, предотвращая окисление ДЦПД присоединяет кислород и переходит из фосфитной в фосфатную форму. В дальнейшем начинается расход и первичного антиоксиданта. Также выявлено, что при термоокислении ДЦПД стабилизирующая система Агидол-1 с Иргифос-168 проявляет наиболее выраженный синергетический эффект и позволяет не только предотвратить, но и уменьшить содержание основного оксигената – 9-оксатетрацикло[5.3.1.0(2,6).0(8,10)]ундецена-3.

Результаты эксперимента РОМР полимеризации показали, что при содержании оксигенатов 2,52 % мас. и выше полимеризация не проходит (табл. 1). Согласно данным ДСК с увеличением содержания окислов в мономере пик, отвечающей дополнительной сшивке полимера возрастает, что свидетельствует о неполной конверсии мономера. Вероятно, такая закономерность связана с дезактивацией катализатора кислородсодержащими соединениями. Показатель η_{sp}/c возрастает с увеличением концентрации оксигенатов, что может быть использовано для экспрессного контроля за качеством ДЦПД в технологии получения полимерных материалов на его основе.

Список литературы

1. Rule J.D., Moore J.S. // *Macromolecules*, 2002.– Vol.35.– P.7878–7882.
2. Patent US4822839. Martin J. Paisner, 1989.
3. Кораблев А.И., Скрипачев А.В., Ефимов В.А. // *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2003.– Т.46.– Вып.9.– С.75–77.

Получение лактида в инертной атмосфере

А.Л. Зиновьев, А.В. Яркова, А.А. Шкарин
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, AlexZin1243@gmail.com

В настоящее время активно ведутся исследования в области технологии лактида – циклического эфира молочной кислоты, являющимся сырьем для синтеза полилактида – биоразлагаемого полимера, используемого для производства экологической тары и упаковки, а также для получения имплантатов, резорбируемых организмом человека и не требующих последующего их удаления [1].

Синтез лактида обычно включает следующие стадии: концентрирование молочной кислоты (МК); процесс олигомеризации МК; синтез

лактида-сырца; очистка лактида-сырца.

Причем синтез олигомера МК и лактида проводится при высокой температуре, близкой к температуре разложения не стабильного лактида. Поэтому для того чтобы увеличить выход и чистоту циклических эфиров оксикарбоновых кислот их синтез обычно проводят в атмосфере инертного газа [2, 3]. Газообразным веществом для получения циклического эфира может быть любое вещество, которое является газообразным и стабильным при рабочих температурах и давлениях, и является инертным по отношению к исходному веществу и продуктам реакции. Это могут быть азот, аргон, монооксид углерода или диоксид или низкомолекулярные вещества (ацетон, толуол, кумол, ксилол и парафины C_1-C_{10}) [4, 5].

Азот чаще всего используют в качестве газообразного вещества из-за его инертности, цены и доступности [3].

Поэтому представляло интерес оценить влияние инертной атмосферы на выход и чистоту лактида.

В работе использовалась 80%-ая L-молочная кислота (МК) производства PURAC.

Концентрирование и получение олигомера молочной кислоты (30 мл) проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP при температуре 150 °С, скорости вращения колбы 60 об/мин и разрежении 30–50 мбар без инертной среды и в инертной среде азота. Через 1,5 часа в реакционную массу добавлялся катализатор (ZnO) в количестве 1,5 % от массы олигомера. Общее время процесса составило 240 минут.

Синтез лактида-сырца из олигомера МК осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки при разрежении 5–10 мбар с подачей инертной среды в зону реакции. Процесс деполимеризации длится 1–2,5 часа [6]. Полученный лактид-сырец далее был очищен методом перекристаллизации из этилацетата.

Азот получали с помощью генератора азота ГА-200, который обеспечивает объемную долю азота не менее 99,6 % об, а примеси содержат кислород (до 0,4 %), аргон, неон, гелий.

Полученные данные свидетельствуют, что использование в качестве инертной атмосферы азота приводит к ощутимому увеличению выхода лактида-сырца. Чистоту лактида сырца оценивали по температуре плавления. Например, атмосфера азота позволяет получить лактид-сырец с выходом (72–74 %) и температурой плавления ($t_{пл.} = 86^\circ\text{C}$). А вот при синтезе лактида в воздушной среде выход лактида-сырца снижается

до 62–65 %.

Причем получение олигомера МК в среде воздуха, а затем проведение следующих реакций в инертной атмосфере азота также даёт большой выход лактида.

Список литературы

1. Полимеры в биологии и медицине. Под ред. М. Дженкинса / Пер. О.И. Киселёва. – М.: Научный мир, 2011. – 256 с.
2. Пат. 5091544 A US Process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 21.09.1990; Оpubл. 25.02.1992.
3. Пат. EP 0531458 B1. Process for the rapid production of cyclic esters / Kamlesh Kumar Bhatia. Заявлено 30.04.1991; Оpubл. 13.08.1997
4. Пат. US 5023349 A. Continuous process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 8.05.1990; Оpubл. 11.06.1991.
5. Пат. РФ 2301230. Способ получения лактида / Швец В.Ф., Козловский Р.А., Счастливая С.В., Варламова Е.С., Макаров М.Г., Староверов Д.В., Сучков Ю.П. Заявлено 10.09.2006; Оpubл. 20.06.2007.
6. Яркова А.В., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. Выбор условий для получения олигомеров молочной кислоты // Вестн. Том. гос. ун-та, 2014. – №385. – С.224–226.

Очистка лактида-сырца методом перекристаллизации

Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева, М.К. Заманова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

Биоразлагаемые полимеры, которые разлагаются под действием природных микроорганизмов, таких как бактерии, грибы (грибки) и водоросли [1] широко используются в производстве упаковки (пищевые пленки, пакеты, мешков для сбора и компостирования пищевых отходов, сельскохозяйственных пленок), в производстве тары (бутылки, канистры, контейнеры, одноразовая посуда), а также в медицине (шовные материалы, шины, матриксы, имплантаты, изготовление носителей для пролонгированных лекарственных препаратов и т.д.) [2, 3]. Одним из самых известных биоразлагаемых полимеров, на сегодняшний день является полилактид– продукт полимеризации молочной кислоты (МК) или лактида.

Основным преимуществом полилактида являются: совместимость с организмом человека, простота переработки (возможность обработки, как и обычных полимеров на стандартном оборудовании), низкий ба-

рьер пропускания кислорода, водяного пара, стойкость к разложению в обычных условиях, отсутствие проблем с утилизацией отходов. Для получения высокомолекулярного полилактида необходим лактид высокой степени чистоты [4] поскольку примеси, обычно содержащиеся в лактиде (олигомер МК, молочная кислота, вода), значительно снижают молекулярную массу полилактида. Например, увеличение содержания молочной кислоты в лактиде с 10 до 121 мг-экв/кг снижает молекулярный вес получаемого полилактида с 111200 до 13200 г/моль [5]. Для очистки лактида используют ряд методов (кристаллизация, перекристаллизация, экстракция, дистилляция, адсорбция, хемосорбция, сублимация и др.) [4, 6], однако эффективная технология очистки лактида до сих пор является проблемой.

В данной работе очистка лактида осуществлялась в одну стадию методом перекристаллизации из этилацетата, бутилацетата, толуола, этилового спирта, а также смеси растворителей этилацетата-бутилацетата, этилацетата-этилового спирта, этилацетата-толуола. Лактид-сырец с температурой плавления 90 °С помещают в стакан, добавляют растворитель в соотношении 1 : 2 (1 мл растворителя на 2 г лактида), нагревают до полного растворения лактида-сырца и охлаждают до комнатной температуры. В процессе охлаждения выпадают кристаллы лактида. Затем фильтруют раствор для отделения чистых кристаллов лактида и растворенных примесей. Далее лактид отжимают и сушат от остатков растворителя при 45 °С в вакууме и затем взвешивают. Контроль чистоты лактида проводился по температуре плавления на приборе Melting Point M-560 [7]. Экспериментальные данные по процессу перекристаллизации лактида-сырца представлены в таблице 1.

Наибольший выход лактида после первой перекристаллизации

Таблица 1. Данные по очистке лактида перекристаллизацией

Растворители	Выход лактида, %	Температура плавления, °С
Этилацетат	44	95
Этиловый спирт	73	90
Бутилацетат	60	91
Толуол	71	89
Этилацетат : толуол	20	95
Этилацетат : этиловый спирт	44	96
Этилацетат : бутилацетат	51	90

наблюдается из этилового спирта, лактид с наибольшей температурой плавления 96 °С получается при очистке из смеси растворителей, содержащей по 50 % (об.) этилацетата и этилового спирта. Следовательно, варьируя состав растворителей, можно увеличить выход лактида и уменьшить содержание в нем примесей.

Список литературы

1. ГОСТ Р 54259-2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Стандартное руководство по сокращению количества отходов, восстановлению ресурсов и использованию утилизированных полимерных материалов и продуктов.—М.: Стандартинформ, 2011.— 21 с.
2. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Учебн. пос. / Владим. гос. ун-т.— Владимир: ВГУ, 2001.— 68 с.
3. Williams, DF. The Williams Dictionary of Biomaterials.— Liverpool UniversityPress; Liverpool: 1999.
4. RU 2454437 Стабильные частицы лактида.
5. US 20080234500 A1. Distillation, condensation.
6. SU 1625876 Способ очистки гликолида или лактида от примесей органических кислот.
7. Глотова В.Н., Заманова М.К., Иженбина Т.Н., Новиков В.Т. Очистка лактида методом перекристаллизации // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2014.— Т.57.— Вып.11.— С.63–65.

Изучение прочности при изгибе эпоксидных композитных материалов на основе модифицированных наполнителей

Т.Б. Касаткина, А.С. Левашов, Д.О. Новиков, Д.С. Бурый
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, tatiana_kasat@mail.ru*

В настоящее время в промышленности, строительстве и других областях жизнедеятельности человека широко распространено использование композиционных материалов. В частности, в качестве защитных покрытий для металла используются материалы на основе наполненных реактопластов. Выбор материала зависит от его физико-химических характеристик, срока эксплуатации, а также экономической целесообразности.

Использование эпоксидных смол в качестве связующего, позволяет получить легкие в производстве и использовании материалы, обладающие высокой адгезией к металлическим подложкам, а также гибкостью

получаемой полимерной пленки.

Известно, что для увеличения прочности полимерных композиционных материалов, в состав необходимо вводить армирующие наполнители [1]. При производстве защитных покрытий наиболее распространено использование дисперсных наполнителей. В тоже время, применение дисперсных частиц может привести к увеличению влагопоглощения за счет не полного смачивания неорганического субстрата раствором полимера и образования микропустот в объеме отвержденного композита. Сорбция воды полимерным материалом может привести к изменению его механических свойств [2].

Долговечность использования покрытия зависит не только от прочности адгезионного связывания между полимерным материалом и защищаемой подложкой, но и от прочности связи между наполнителем и матрицей. Модификация поверхности наполнителей позволяет создать связь между органической матрицей и неорганическими частицами, тем самым обеспечивая его равномерное диспергирование в объеме неотвержденного материала, увеличить смачиваемость и силу адгезионного связывания композиции. В литературе описаны различные способы модификации поверхности минеральных наполнителей [3]. При этом происходят изменения физико-механических характеристик композитов, наполненных модифицированными наполнителями [4]. Следует отметить, что авторы работ не проводят исследования поверхности модифицированных глин, так как в статьях нет данных о количестве привитых к поверхности функциональных групп.

В ходе работы нами было проведено исследование влияния модифицированной микрослюда и силикагеля на прочностные свойства эпоксидных композиционных материалов.

Химическая модификация силикагеля проводилась в течение 12

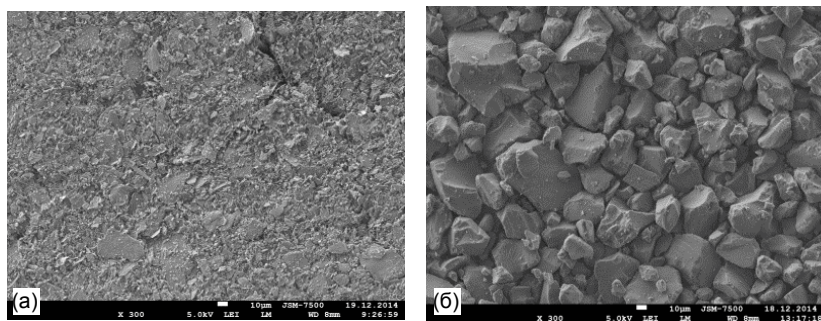


Рис. 1. микрофотографии а) микрослюда б) силикагель

часов раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана в толуоле при температуре 100 °С, после чего, непрореагировавший силан удалялся много-часовым промыванием наполнителя в аппарате Сокслета.

Концентрацию привитых аминогрупп на поверхности силикагеля определяли методом обратного кислотно-основного титрования, в случае микрослюды была применена специально разработанная методика, основанная на ацилировании привитых аминогрупп [5]. Концентрация привитых аминогрупп на поверхности силикагеля и микрослюды составила соответственно 1,4 ммоль/г и 0,34 ммоль/г.

Полученные наполнители были введены в состав эпокси-аминного композита. Отверждение материала проходило при комнатной температуре в течении 14 дней. Испытания полученных материалов на изгиб проводились на универсальной разрывной машине Zwick Z10 (Германия). Одновременно проводились испытания полимерных композиционных материалов, наполненных не модифицированными наполнителями. Полученные данные показали, что использование химически модифицированных наполнителей приводит к увеличению прочности при изгибе относительно не модифицированных образцов.

Работа выполнена по ГРАНТ РФФИ №13-03-00833 Исследование адгезионных сил и межмолекулярных взаимодействий в композитных материалах на основе эпоксидных полимеров и неорганических наполнителей.

Список литературы

1. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты.– М.: Химия, 1979.– 440 с.
2. Alamri H., Low I.M. // Mater. Des., 2012.– Vol.42.– P.214–222.
3. Bertuoli P.T. // Appl. Clay Sci., 2014.– Vol.87.– P.46–51.
4. Ha S.-R. // Compos. Part B Eng., 2010.– Vol.41.– №8.– P.602–607.
5. Левашов А.С., Новиков Д.О., Касаткина Т.Б., Буков Н.Н // Известия ВУЗов. Хим. и хим. тех., 2014.– Т.57.– №4.– С.71–74.

Модификация сульфатного лигнина ацилирующей смесью «толуол-бензойная кислота-тионилхлорид»

М.В. Клевцова

Научные руководители – к.х.н., доцент А.В. Протопопов; д.х.н. В.В. Коньшин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vadandral@mail.ru

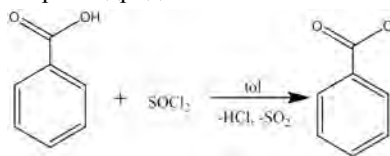
Большое количество накопленных отходов целлюлозо-бумажной промышленности, в частности лигнина, является предметом многочисленных исследований по нахождению методов комплексной переработки в практически значимые продукты. В основном в литературе предлагается использование лигнина в чистом виде, химические превращения лигнина с получением новых соединений не встречаются. Ацилирование лигнина ароматическими кислотами позволит получить ценные продукты лигнина, которые будут использоваться в различных областях народного хозяйства.

В нашей работе рассматривается взаимодействие лигнина с бензойной кислотой в среде «толуол-тионилхлорид».

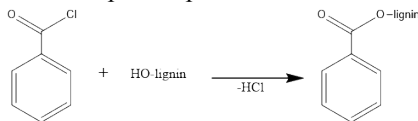
Сульфатный лигнин в ходе проделанной работы обрабатывали ацилирующей смесью «бензойная кислота-толуол-тионилхлорид».

Процесс взаимодействия представлен следующими стадиями:

– получение хлорангида бензойной кислоты;



– взаимодействие хлорангида бензойной кислоты с лигнином:

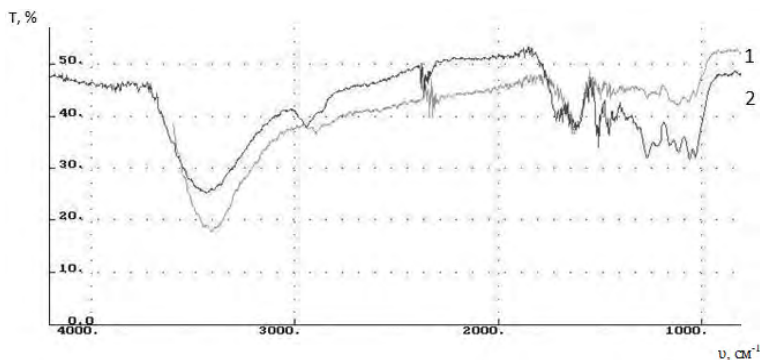


Продукт взаимодействия лигнина с бензойной кислотой промывали толуолом до нейтрального состояния и сушили до постоянной массы. Полученные продукты анализировали на содержание связанной бензойной кислоты (таблица 1).

Рассчитанная степень замещения показывает увеличение связанных гидроксильных групп в лигнине при возрастании температуры и продолжительности синтеза возрастает. Полученные данные свидетельствуют о том, что в данной системе реакция идет только с алифатиче-

Таблица 1. Количество связанных гидроксильных групп в лигнине

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)				
	25	35	45	55	65
2	0,24	1,12	1,60	1,62	1,77
3	0,43	1,36	2,21	4,74	5,04
4	1,63	4,85	5,00	6,38	6,58
5	2,54	5,15	6,26	7,25	7,94

**Рис. 1.** ИК-спектры лигнина, модифицированного бензойной кислотой (1), и сульфатного лигнина (2)

скими гидроксильными группами лигнина.

Полученные бензоаты лигнина исследовались методом ИК-спектроскопии (рисунок 1).

Полоса поглощения в области $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах полученных соединений, характеризующая валентные колебания СО – групп в сложных эфирных связях лигнина, подтверждает образование ацилированного лигнина. Увеличение интенсивности данной полосы для продуктов при возрастании температуры и продолжительности синтеза, подтверждает возрастание степени превращения.

Список литературы

1. Dalimova G. N. Modification of hydrolyzed lignin in acidic and basic media// Chemistry of Natural Compounds, №1.– New York: Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 2006.– P.88–91.
2. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник.– Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010.– №3.– С.225–228.

3. В.В. Коньшин, В.Г. Шабалин, А.А. Беушев, Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис
Исследование реакции ацилирования лигниноцеллюлозных материалов смеси карбоновой кислота-тионилхлорид-трифторуксусная кислота // ИВУЗ. «Лесной журнал», 2003.– №4.– С.92–93.

Исследование поверхностных свойств компонентов полимерной композиции для кабельной изоляции

А.Н. Фоменко¹, А.А. Леонтьева²

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

¹ООО «НК Роснефть» НТЦ

353000, Россия, г. Краснодар, ул. Красная, 54

²Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, SOK@tpu.ru

Разработка технологии получения нового вида композиционных пластмасс связана с необходимостью поиска новых решений экологической безопасности.

Большинство полимерных материалов обладают малой огнестойкостью и являются горючими. Снижение горючести полимерных материалов достигается в основном путем их химической модификации, нанесением огнезащитных покрытий и введением в материал замедлителей горения. Наиболее распространенным и эффективным является применение антипиренов, количество которых в материале заметно не изменяет его исходных ценных свойств, а способ введения отличается простотой.

Данная работа посвящена изучению поверхностных свойств компонентов, входящих в полимерную композицию, получаемую методом литья под давлением и предназначенную для изготовления кабельной изоляции. Исследована совместимость отдельных веществ с полимерной матрицей. Предложены методы модифицирования поверхности наполнителя различными реагентами.

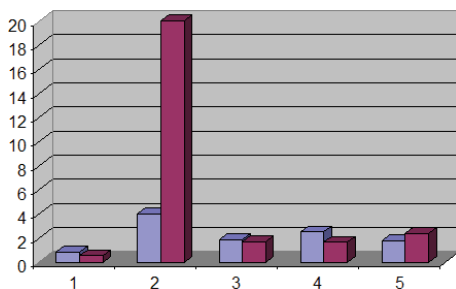


Рис. 1. Диаграмма удельных седиментационных объемов компонентов в жидкостях различной полярности: 1 – ДБДФО; 2 – стеарат кальция; 3 – Sb_2O_3 ; 4 – тальк; 5 – ирганокс; ■ в октане, ■ в воде

Определен удельный седиментационный объем компонентов в жидкостях различной полярности – октан и вода, представленный на рисунке. Из диаграммы видно, что максимально гидрофобным компонентом является стеарат кальция, у которого удельный седиментационный объем в воде составляет $20 \text{ см}^3/\text{г}$. Менее гидрофобным является ирганокс, у которого объем седимента в воде незначительно превышает объем осадка в октане. Остальные компоненты – ДБДФО, тальк и оксид сурьмы – являются гидрофильными материалами, т.к. величины их седиментационных объемов в водной среде меньше, чем объем осадка в октане.

В процессе исследования определяли гигроскопичность порошкообразных наполнителей, помещенных в эксикатор с водой, через определенные промежутки времени. Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы. Наиболее гигроскопичными из исследуемых порошков являются мел и двуокись титана, максимальная гигроскопичность которых при 100% влажности воздуха составила 5,08% и 5,00%, соответственно. Самая низкая предельная гигроскопичность у талька – 1,20%.

Следующим этапом исследований было определение удельных седиментационных объемов порошков, предварительно высушенных до абсолютно сухого состояния, естественной влажности, 50 и 100% влагопоглощения от предельной гигроскопичности.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы. Предварительно высушенные образцы материала имеют практически одинаковый объем в жидкостях различной полярности. Об этом свидетельствует и значение коэффициента смачивания, близкое к единице. Это говорит о том, что гидрофобные взаимодействия не проявляются в абсолютно сухом материале [1–2]. Однако порошки с естественной влажностью или специально увлажненные до максимальной гигроскопичности занимают различные объемы в полярной и аполярной жидкости. То есть молекулы воды, адсорбированные на поверхности порошкообразного материала, способствуют проявлению гидрофобных взаимодействий.

Список литературы

1. Бабенко С.А., Семакина О.К. Поверхностные явления и процессы на их основе в гетерогенных системах с твердой фазой: Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2002 г. – 110 с.
2. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в коллоидной химии // Вестник МГУ, 1972. – №2. – С.131–142.

Кинетика сополимеризации натриевой соли метакриловой кислоты с метакриламидом

А.А. Липин, А.В. Шибашов

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Г. Липин

*Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, lipin.a@mail.ru*

Работа посвящена разработке математической модели сополимеризации метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК) в концентрированных водных растворах. Ведение синтеза сополимера именно в концентрированных водных растворах обусловлено необходимостью снижения энергетических затрат на удаление влаги при сушке конечного продукта. Полученный сополимер находит практическое применение в качестве эффективного стабилизатора буровых растворов.

Для адекватного математического описания основных закономерностей процесса сополимеризации МАН с АМК предварительно были проведены физические эксперименты. Опыты проводились в интервале температур 55–80 °С, суммарная концентрация мономеров в водной среде составляла 34,2–50,0%. Концентрация инициатора персульфата калия (ПСК) варьировалась в интервале $3 \cdot 10^{-3}$ – $12 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Мольное соотношение мономеров 1 : 1. Выявлен характер влияния температуры, начальной концентрации мономеров и инициатора на скорость процесса.

При исходной концентрации мономеров 40% и выше сополимеризация до степени превращения около 70% протекает практически с постоянной скоростью. Это наблюдалось во всем исследованном диапазоне температур. При убывании концентрации мономеров это возможно, если скорость обрыва цепи непрерывно уменьшается вследствие нарастания вязкости реакционной массы.

Система кинетических уравнений относительно концентраций инициатора, мономеров, и суммарных концентраций активных и неактивных цепей имеет вид:

$$\begin{aligned} dI/d\tau &= -k_d \cdot I; \\ dC_1/d\tau &= -k_{p11} \cdot R_1 \cdot C_1 - k_{p21} \cdot R_2 \cdot C_1; \\ dC_2/d\tau &= -k_{p12} \cdot R_1 \cdot C_2 - k_{p22} \cdot R_2 \cdot C_2; \\ dR_1/d\tau &= f_1 \cdot k_d \cdot I + k_{p21} \cdot R_2 \cdot C_1 - k_{p12} \cdot R_1 \cdot C_2 - k_{t11} \cdot R_1^2 - k_{t12} \cdot R_1 \cdot R_2; \\ dR_2/d\tau &= f_1 \cdot k_d \cdot I + k_{p12} \cdot R_1 \cdot C_2 - k_{p21} \cdot R_2 \cdot C_1 - k_{t22} \cdot R_2^2 - k_{t21} \cdot R_2 \cdot R_1; \\ dP/d\tau &= k_{t11} \cdot R_1^2 + k_{t12} \cdot R_1 \cdot R_2 + k_{t21} \cdot R_2 \cdot R_1 + k_{t22} \cdot R_2^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Константы скоростей элементарных реакций рассчитывались по уравнениям:

$$k_1 = 1,74 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-108443 / (R \cdot T)), \quad (2)$$

$$k_{p11}^0 = \Psi_p \cdot 9,7 \cdot 10^5 \cdot \exp(-15343 / (R \cdot T)), \quad (3)$$

$$k_{p22}^0 = \Psi_p \cdot 2,55 \cdot 10^5 \cdot \exp(-15343 / (R \cdot T)), \quad (4)$$

$$k_{t11}^0 = \Psi_t \cdot 1,8 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-16704 / (R \cdot T)), \quad (5)$$

$$k_{t22}^0 = \Psi_t \cdot 1,19 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-16704 / (R \cdot T)). \quad (6)$$

$$k_{t12} = k_{t21} = 1,55 \cdot (k_{t11} \cdot k_{t22})^{0,5}. \quad (7)$$

Здесь Ψ_p , Ψ_t – функции, учитывающие диффузионные явления. Закономерности изменения значений констант скоростей роста и обрыва цепи с увеличением степени превращения аппроксимированы зависимостями:

$$\Psi_p = f_i = 1 / (1 + 1,55 \cdot X^{12}), \quad (8)$$

$$\Psi_t = 1 / (1 + Z \cdot X^N), \quad (9)$$

$$Z = \frac{(2,28 + 0,0194t) \cdot (21,652 x_0 + 5,166)}{(1 - 3,273 x_0 + 2,681 x_0^2)}, \quad (10)$$

$$N = (0,9194 - 3,161 x_0) / (1 - 2,992 x_0), \quad (11)$$

$$X = 1 - (C_1 + C_2) / (C_{10} + C_{20}), \quad (12)$$

где X – степень превращения, доли; x_0 – начальная суммарная концентрация мономеров в реакционной массе, масс. доли; t – температура процесса, °C.

Сопоставление опытных и расчетных данных показало, что мате-

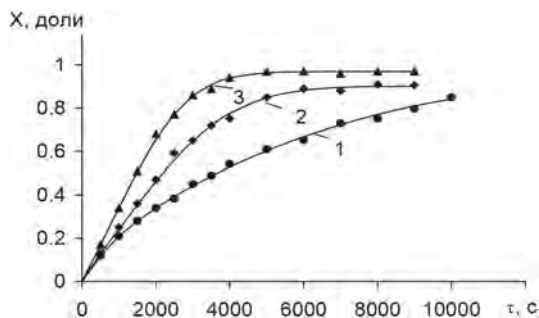


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономеров от времени процесса сополимеризации. Концентрация ПСК: $5,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температура: 65 °C. Начальная концентрация мономеров, моль/л: 1 – 3,81; 2 – 4,38; 3 – 4,96

матическая модель правильно отражает наиболее важные особенности процесса сополимеризации МАН с АМК в концентрированных водных растворах до глубоких степеней превращения мономеров и может быть использована для расчета технологической системы получения водорастворимого полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол_a).

Исследование процесса старения ароматических нефтеполимерных смол

Е.А. Жидкова, А.Н. Логунова

Научный руководитель – к.х.н., ассистент А.А. Троян

Томский политехнический университет

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

Пиролиз нефтяного сырья сопровождается образованием побочных жидких продуктов пиролиза (ЖПП), состав и выход, которых, зависит от параметров процесса и природы сырья. Необходимое условие обеспечения рентабельности и безотходности технологии пиролиза – это, прежде всего, квалифицированное использование ЖПП. В качестве направлений переработки ЖПП актуальным является получение нефтеполимерных смол (НПС) – олигомерных продуктов, получаемых соолигомеризацией непредельных углеводородов ЖПП. Нефтеполимерные смолы в настоящее время широко используют в различных отраслях промышленности (лакокрасочной, резиновой, целлюлозно-бумажной). Возможность применения НПС в составе лакокрасочных материалов обусловлена их способностью к пленкообразованию, высокой температурой размягчения, совместимостью с окислированными растительными маслами, водостойкостью [1].

Основными требованиями, предъявляемыми к покрытиям на основе НПС, являются высокая адгезионная прочность и стойкость к воздействию внешних факторов. Однако в процессе хранения НПС возможно их окисление кислородом воздуха, вследствие их высокой непредельности и отсутствия функциональных групп в их структуре [2].

Целью данной работы являлось изучение изменения физико-химических и эксплуатационных свойств в процессе окислительного старения НПС.

В качестве объекта исследования в данной работе использовали НПС, полученную олигомеризацией непредельных соединений сти-

рольной фракции (СФ) ЖПП. Олигомеризацию непредельных соединений осуществляли в стеклянном реакторе с механическим перемешивающим устройством в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ взятой в мольном соотношении 1 : 1; концентрация TiCl_4 – 2 %, температура олигомеризации 80 оС, продолжительности реакции 2 часа. В качестве дезактиватора катализатора использовали окись пропилена. Отделение незаполимеризовавшихся углеводородов осуществляли с помощью вакуумного ротационного испарителя в температурном интервале 70–130 °С и давлении 225–37 мм.рт.ст.

Для полученной НПС_{сф} были определены физико-химические и эксплуатационные характеристики, представленные в таблице 1. Влияние процесса окислительного старения на физико-химические свойства окисленной НПС (ОНПС_{сф}) оценивали после периода хранения смолы равного 150 дням, табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические и эксплуатационные характеристики НПС

Характеристика	НПС _{сф}	ОНПС _{сф}
Бромное число, г Br_2 /100 г	57	39
Температура размягчения, °С	81	не плавкая
Молекулярная масса	680	378
Адгезия, балл	2	–
Прочность при изгибе, мм	12	–
Прочность при ударе, см	< 3	–

Из представленных результатов видно, что в результате окислительного старения НПС происходит существенное изменение физико-химических свойств ОНПС. Бромное число, характеризующее непредельность смол, снижается, что свидетельствует о разрыве двойных связей с образованием кислородсодержащих групп. Смола становится неплавкой, молекулярная масса ОНПС_{сф} снижается в 2 раза. Покрытия, полученные на основе ОНПС_{сф}, не соответствуют эксплуатационным требованиям. В результате неполной растворимости ОНПС_{сф} в таких растворителях как толуол, ксилол, хлороформ покрытия, полученные на основе смолы, представляли собой непрозрачные пленки с включениями, что затруднило определение прочностных характеристик.

Таким образом, проведенные исследования показали, что нефтеполимерные смолы обладают низкой стойкостью к процессам окислительного старения. Использование нефтеполимерных смол для получения

лакокрасочных покрытий возможно, если использовать предварительную модификацию смол с введением функциональных групп в структуру смолы.

Список литературы

1. Бондалетов В.Г., Троян А.А., Кухленкова Н.О., Огородников В.Д. // Ползуновский вестник, 2013.– №1.– С.33–37.
2. Мананкова А.А., Задорожная Е.И., Власова Н.В. // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.323.– №3.– С.108–111.

Перекристаллизация лактида из смешанных растворителей

А.Е. Лукьянов, В.Н. Глотова, А.С. Дмитриева, М.К. Заманова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, а.е.lukianov@gmail.com*

Биодеградируемыми полимерами называются полимерные материалы, разрушающиеся в результате естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов [1]. На сегодняшний день синтез полимеров на основе оксикарбоновых кислот (гликолевой, молочной, масляной, валериановой, капроновой кислот) является быстро развивающимся научным направлением. Такие полимеры можно получать как химическим, так и микробиологическим путем.

Одним из исходных веществ при производстве данного вида полимеров является молочная кислота (МК), получаемая из возобновляемых источников сырья и которая также широко используется как в химической промышленности, так и в пищевой.

Для производства полимера на основе МК необходим лактид – это циклический эфир МК, который имеет два стереоцентра и три стереоизомера (два энантиомера и мезоформу). Энантиомером называют L-лак-тид и D-лак-тид. Мезо-лак-тид со-держит один атом в L-форме, а другой в D-форме [2].

Производство лактида состоит из нескольких стадий. Во-первых, дистилляцией молочной кислоты отгоняют свободную воду. Во-вторых, поликонденсацией сконцентрировавшейся молочной кислоты получают олигомер МК, в-третьих, при определенных условиях проводят деполи-меризацию олигомера МК до лактида. Полученный на второй стадии олигомер представляет собой вязкую массу от светло-желтого до ко-ричневого цвета с различной молекулярной массой. Олигомер быстро

затвердевает при охлаждении. Полученный из олигомера лактид-сырец с разными оптическими формами и чистотой до 85 % анализируется с помощью дифференциального термического анализа, методом ВЭЖХ. Для изделий медицинского назначения из полилактида требуется L-лактид с чистотой 99,5 % и выше [3].

В работе проводился синтез лактида и его очистка методом перекристаллизации из растворителей, причем соотношение лактид-сырец : растворитель было принято 1 : 0,75 г/мл, а варьирование соотношений растворителя осуществлялось путем их смешения в нужной пропорции.

Контроль чистоты лактида-сырца осуществляли по температуре плавления с использованием прибора MeltingPointM-560, а также методом ВЭЖХ.

В таблице 1 приведены данные по перекристаллизации лактида-сырца из растворителей.

Таблица 1. Экспериментальные данные по перекристаллизации лактида-сырца (85 °C)

Растворитель	Выход лактида, %	Тпл, °C	Содержание лактида, %
Этилацетат	24,3	90	42,1
Бутилацетат	30,7	95	86,6
20 % – этилацетат 80 % – бутилацета	39,3	94	77,7
40 % – этилацетат 60 % – бутилацета	37,1	92	82,9
80 % – этилацетат 20 % – бутилацета	32,1	93	93,1

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы: однократная перекристаллизация лактида-сырца из бутилацетата позволяет получать лактид с более лучшими показателями по сравнению с этилацетатом. Использование смешанных растворителей, а в данном случае этилацетата и бутилацетата позволяет также получать более чистый лактид с хорошим выходом по сравнению с перекристаллизацией из одинарных растворителей.

Список литературы

1. Вечканов Е.М. Внуков В.В. Биофизика биополимеров: Учебное пособие, 2010.– 40 с.

2. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений: в 5 ч. – СПб: Мир и семья: Профессионал, 2002.
3. Бабкина О.В., Новиков В.Т., Князев А.С., Алексенко К.В. Способ получения лактида медицинской чистоты. – Вестн. ТГУ, 2013. – №367. – С.195–199.

Синтез нитрованных нефтеполимерных смол для получения антикоррозионных материалов

Нгуен Ван Тхань

Научный руководитель – д.т.н., доцент Бондалетов В.Г.

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nguyenvanthanh2503@gmail.com

В настоящее время внимание исследователей привлекают продукты полимеризации побочных продуктов пиролизных производств – нефтеполимерные смолы [1]. Смолы находят области применения в качестве заменителей пищевых растительных масел, компонентов печатных красок, клеев для бумаги, связующих для лакокрасочных материалов.

Актуальной проблемой в технике и строительстве является защита металлов от коррозии. Одним из выгодных решений данной проблемы является использование нефтепродуктов, обладающих противокоррозионными свойствами при нанесении на поверхности металлов. Для повышения эффективности защиты металлов нужно вводить в них масло-растворимые ингибиторы коррозии.

Масло-растворимые ингибиторы коррозии представляют собой соединения, состоящих из двух фрагментов: углеводородная часть, обеспечивающая растворимость в нефтепродукте и функциональная группа, обеспечивающая ингибирующие свойства. Таким функциональными группами могут быть нитро и аминогруппы, сульфонатные и кислородсодержащие – эфирные, карбоксильные, карбонильные, гидроксильные. В работе [2] было показано что, нитрованные масла могут быть использованы в качестве компонентов антикоррозионных трубопроводов при катодной защите.

Данная работа посвящена синтезу нитрованных нефтеполимерных смол для последующего получения антикоррозионных материалов. Использование нитрованных нефтеполимерных смол как ингибиторов коррозии пока практически не изучено. Механизм действия нитрованных нефтеполимерных смол могут быть связан с связыванием атомарного и молекулярного водорода, образующегося в условиях катодной защиты стальных трубопроводов.

Экспериментальная часть. В раствор НПСС₉ в бензине медленно добавляли 63 %-ю HNO₃ в количестве 30 % от массы смолы при энергичном перемешивании и температуре 20–30 °С. Затем прекращали охлаждение и поднимали температуру реакционной массы до 70 °С. и интенсивно перемешивали в течение 3 час. Реакционную массу промывали дистиллированной водой до pH 7–8, отделяли органический слой и сушили до полного удаления растворителя.

В настоящей работе проводили нитрование НПС-С9: а) 63 %-й HNO₃ (N-НПС-1); б) смесью 63 %-й HNO₃ с 95 %-й H₂SO₄ (N-НПС-2) и в) 63 %-й HNO₃ с 0,01 % (NH₄)₂MoO₄ (N-НПС-3).

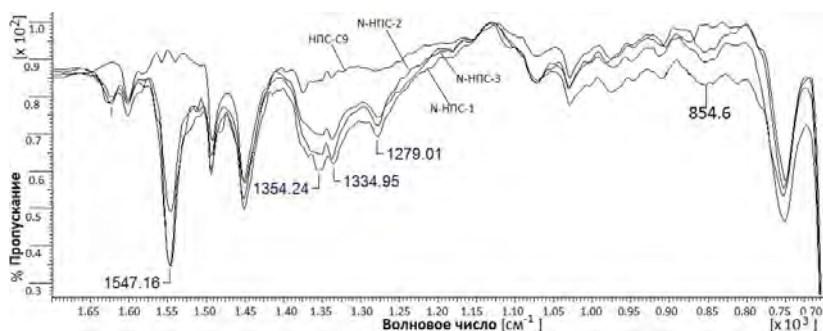


Рис. 1. ИК-спектры нитрованных нефтеполимерных смол

В ИК-спектрах наблюдается появление полос поглощения средней интенсивности в области валентных колебаний COO 1620–1630 см⁻¹. Наблюдается несимметричные валентные колебание NO₂ в области 1520–1560 см⁻¹, а также усиливается поглощение в области 1280–1400 см⁻¹, свидетельствующей об образовании связей симметричных валентных колебаний NO₂.

Показано, что в конечном продукте содержатся нитро-группы, что свидетельствует о возможности синтеза нитрованных НПС при мягких условиях. Глубокого окисления не наблюдается. Самостоятельные покрытие на основе нитрованных нефтеполимерных смол не обладают хорошими прочностными характеристиками, однако могут быть использованы для получения битумно-смоляных антикоррозионных композиций.

Список литературы

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 168 с.
2. Крейн, Соломон Эфраимович. Нитрованные масла: производство и применение / С.Э. Крейн, Ю.Н. Шехтер. – М.: Химия, 1967. – 180 с.

Влияние полиамида на некоторые свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Нгуен Суан Тьук

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nxthuc1986@gmail.com

Важной технологической задачей при разработке антифрикционных композитов на основе сверхвысокомолекулярной СВМПЭ-матрицы является поиск совместимых полимерных наполнителей (эластифицирующих добавок) для кратного повышения его триботехнических характеристик [1–3] при одновременном повышении технологичности (экструдирруемости) смесей. С целью разработки антифрикционных экструдирруемых композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) исследованы механические и триботехнические характеристики нано и микрокомпозитов на основе гибридной полимерной матрицы СВМПЭ с ПА-6-ЛПЭНП в условии сухого трения.

Главные результаты: Механические свойства образцов полимерной смеси СВМПЭ + n вес. % ПА-6-ЛПЭНП (прочность, удлинение) слабо изменяются по сравнению с чистым СВМПЭ при значительном увеличении показателя текучести (снижении удельного давления экструдирования).

Введением 5 вес. % блок-сополимера ПА-6-ЛПЭНП удалось повысить износостойкость полимер-полимерной композиции в 1,7 раза за счет модификации надмолекулярной структуры исходной полимерной матрицы, включая «вмораживание» порошинок СВМПЭ в частицы полимерного наполнителя.

Показано, что при высокой степени наполнения СВМПЭ частицами ПА-6-ЛПЭНП наблюдается дополнительный нагрев пары трения, в результате чего интенсифицируются процессы плавления и износостойкость снижается более чем в 2 раза по сравнению с чистым СВМПЭ.

Анализ различных наполнителей с целью увеличения технологичности (экструдирруемости) СВМПЭ и композитов на его основе позволяет рекомендовать промышленно выпускаемые блок-сополимеры ПА-6-

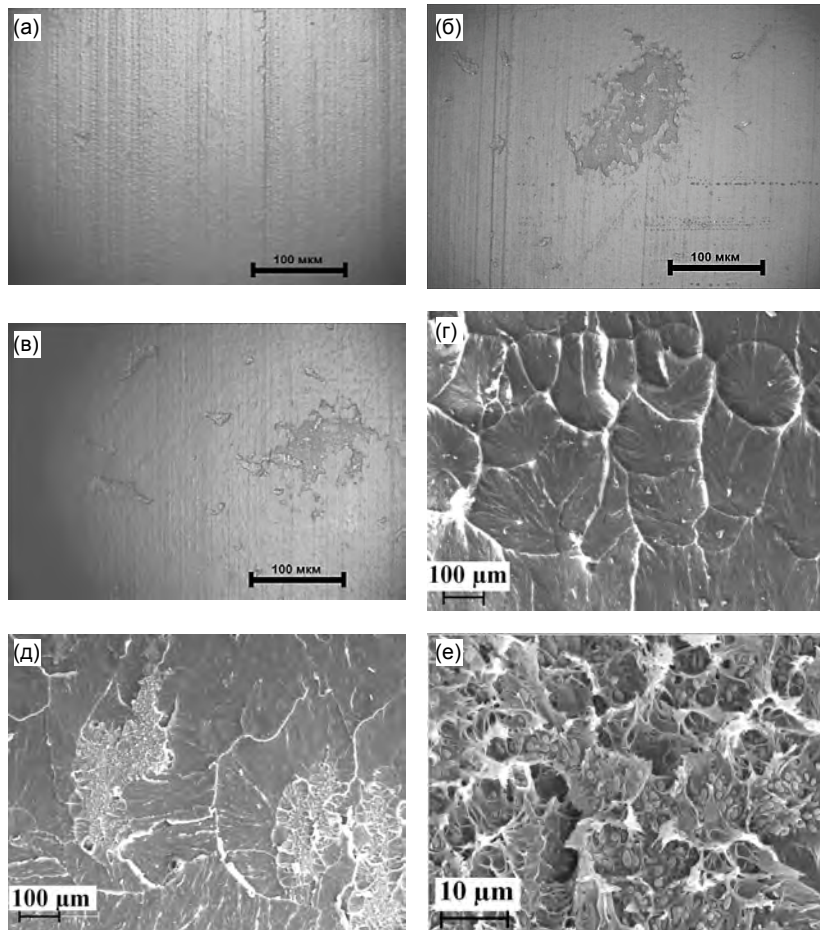


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей износа (а, б, в) и надмолекулярная структура (г–е) образцов СВМПЭ (а, г) и композиций СВМПЭ + ПА-б-ЛПЭНП с 3 (б, д), 10 вес. % ПА-б-ЛПЭНП (в, е) при сухом трении скольжения

ЛПЭНП как равнозначные наполнители, обеспечивающие повышение технологичности композитов (нано- и микро) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для различных условий эксплуатации.

Список литературы

1. Myshkin N.K., Petrokovets M.I., Kovalev A.V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear and mass-transfer // Tribology International, 2005.– (38).–

- 910–921.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. пособие / Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
 3. Steven M. Kurtz. The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Academic press, 2004. – 379 p.

Получение покрытий на основе непердельных нефтеполимерных смол и изучение их свойств

М.В. Пангина

Научный руководитель – д.т.н, доцент В.Г. Бондалетов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, panginamarina@mail.ru

При пиролизе нефтепродуктов с целью получения низкомолекулярных олефинов одновременно образуются вторичные продукты (жидкие) пиролиза, одним из направлений использования которых является производство так называемых нефтеполимерных смол (НПС). Нефтеполимерные смолы – это продукты олигомеризации жидких продуктов пиролиза, являются заменителями дефицитных растительных масел, канифоли в лакокрасочной промышленности [1].

Целью настоящего исследования является получение покрытий на основе непердельных НПС. Основным объектом исследования являются НПС, полученные из дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим».

Синтез нефтеполимерных смол проводили в стеклянном реакторе в течение 180 мин. при 60°C. В качестве катализаторов использовали следующие системы: $\text{TiCl}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}):\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -НПС₁ и $\text{TiCl}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}):\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -НПС₂ при соотношении равном 1 : 1 (моль). Дезактивацию каталитических систем проводили оксидом пропилена.

Образцы смол для дальнейших исследований были получены сушкой в темноте при комнатной температуре до постоянной массы образца. Смолы представляют собой твердые вещества светло-желтого цвета.

Образцы были исследованы с помощью ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

Из анализа ИК-спектра (см. рис. 1) можно сделать вывод о том, что полученная смола имеет высокую непердельность. Непердельность смолы подтверждают полосы поглощения в области 1645 см⁻¹ валентных колебаний C=C-связей и полосы в области 1018–819 см⁻¹ деформации

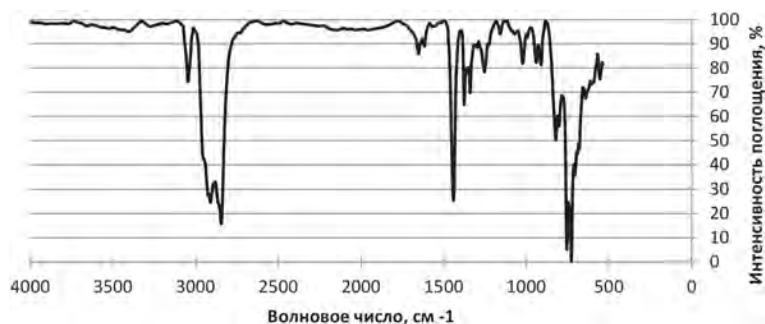


Рис. 1. ИК-спектр НПС₁ (каталитическая система $TiCl_4 : C_3H_6O : Al(C_2H_5)_3 = 1 : 1 : 1$, $\tau = 3$ ч, $t = 60^\circ C$)

Таблица 1. Характеристики нефтеполимерных смол [2, 3]

Характеристики	Образец	
	НПС ₁	НПС ₂
Адгезия, баллы	1	1
Адгезия, кгс/см ²	27	24
Прочность при изгибе, мм	< 1	< 1
Прочность при ударе, см	35	>50
Цвет 10 % р-ра по ЙМШ, мг I ₂ /100 мл KI	50	30
Бромное число, г Br ₂ /100 г	116	122

ционных колебаний C=C во фрагментах с двойными связями. Анализ ЯМР ¹H-спектра указывает на высокую неопределенность образующихся смол, на низкую разветвленность алифатических цепей молекул олигомеров и, наконец, на принадлежность полученных смол к циклоалифатическому типу НПС.

В табл. 1 представлены некоторые характеристики полученных нефтеполимерных смол, из которых следует, что цвет значительно превосходит требования, предъявляемые к лакокрасочным материалам. Прочность при изгибе, адгезия покрытий на основе представленных нефтеполимерных смол позволяет рекомендовать их для использования в качестве компонентов для покрытий стальных труб и металлических конструкций.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1999.– 312 с.
2. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза.– М.: Химия, 1982.– 240 с.
3. Лившиц М.А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок.– М.: Высшая школа, 1987.– 264 с.

Синтез циклических эфиров оксикарбоновых кислот

Ю.Е. Похарукова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.П. Фитерер

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, poharukova@gmail.com

В последнее время активно развивается направление создания циклических эфиров на основе оксикарбоновых кислот (молочной, глицериновой, масляной, капроновой), главным образом, использующиеся в качестве мономеров для получения биоразлагаемых полимеров (биополимеров) и сополимеров с заданными свойствами.

Биополимеры в медицине применяются для изготовления: медицинских имплантатов [1], шовного материала (для снятия ряда проблем от дисфункции органов до дефектов тканей) [2], искусственных тканей, органов, полимерной оболочки для таргетной доставки лекарственных веществ [3] а также для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия [4].

Разложение биополимеров под действием микроорганизмов в аэробных или анаэробных условиях на диоксид углерода, метан, воду, биомассу и неорганические соединения, позволяет их использовать для изготовления упаковочных материалов массового потребления, взамен традиционных пластиков и решить проблему сбора, утилизации промышленных и бытовых отходов [5].

Синтез биополимеров на основе циклических эфиров оксикарбоновых кислот на сегодняшний день является наиболее быстро развивающимся направлением научных исследований, Установленная взаимосвязь между структурой и свойствами биополимеров позволяет получать новые с каждым разом более совершенные материалы.

Следует отметить, что получение биополимеров на основе оксикарбоновых кислот является сложной технологией. Существующие способы недостаточно эффективны, так как они многостадийны и энергозатратны, в процессе синтеза образуется большое количество отходов,

наблюдается низкий выход продукта и большие потери при очистке, как исходного сырья – циклических эфиров, так и полученных полимеров [6, 7].

Известно, что сополимеры на основе молочной и гликолевой кислот можно получить двумя главными методами, первый путем прямой полимеризации в расплаве оксикарбоновых кислот и второй через раскрытие кольца циклических эфиров этих кислот [8].

В данной работе предложен способ получения циклических эфиров на основе молочной и гликолевой кислот включает следующие стадии: концентрирование раствора молочной и гликолевой кислот; процесс олигомеризации оксикарбоновых кислот; получение и очистка циклических эфиров.

Для получения циклических эфиров использовали 70% гликолевую (производства «AppliChem GmbH», Германия) и 80% молочную (производства «PURAC», Испания) кислоты.

Концентрирование гликолевой, молочной кислот и процесс (со) олигомеризации проводили на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Nei-VAP в интервале температур 130–180 °С и давлении от атмосферного до разряжения (5 кПа), при скорости вращения колбы 75 оборотов в минуту. В качестве катализатора использовали оксид цинка.

Полученные олигомеры, в зависимости от молекулярной массы, могут находиться в смолообразном и твёрдом состоянии, от светло-бежевого до светло-коричневого цвета.

Синтез циклических эфиров из олигомеров молочной и гликолевых кислот проводили с использованием вакуумной перегонки при разряжении 1–2 кПа, в течении 3,5–4,5 часов.

Полученные циклические эфиры оксикарбоновых кислот в зависимости от температуры кипения могут быть кристаллами белого или желтого цвета, либо маслянистой жидкостью желтого цвета.

Список литературы

1. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Полимеры в медицине.– Владимир: ВГУ, 2001.– 68 с.
2. Бонцевич Д.Н. Хирургический шовный материал.– М.: Интеграция, 2005.– 118 с.
3. Carrasquillo K.G., Ricker J.A., Rigas I.K., Miller J.W. // Investigative Ophthalmology and Visual Science, 2003.– №44.– P.290–299.
4. Du L., Cheng J., Chi Q., Qie J., Liu Y., Mei X. // Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2006.– №54(9).– P.1259–1265.
5. Фомин В.А., Гузев В.В. // Пластические массы, 2001.– №2.– С.42–46.
6. Wang Z.-Y., Zhao Y.-M., Wang F., Wang J. // J. Applied Polymer Science, 2006.–

- T.99.– Vol.1.– P.244–252.
7. Carvalho C.E., Alves R.J., Resende J.M., Sousa R.G. // J. Biomaterials and Nanobiotechnology, 2012.– №3.– P.208–225.
8. Mazarro R., Cabezas L.I., Lucas A., Gracia I., Rodriguez J.F. // J. Macromolecular Science, 2009.– №46.– P.1049–1059.

Влияние воздействия выдержки полидициклопентадина в агрессивных минеральных средах на значения ударной вязкости по Изоду

Б. Ребекевша, Д.А. Русаков

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Bogdan1@tpu.ru

Основную роль в зарубежной и отечественной нефтехимии занимают низшие олефины. При получении низших олефинов (полиэтилена и полипропилена) способом термического пиролиза, получается широкий спектр продуктов. Наиболее крупнотоннажными побочными продуктами пиролиза являются фракции C5 и C9, которые могут содержать от 15 до 45 % цикlopentadiена (ЦПД) и дициклопентадиена (ДЦПД) [1].

ДЦПД вступит в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла (ROMP-полимеризация) на катализаторах Граббса. При этом получается термореактивный полимер с уникальными потребительскими свойствами, такими как высокая прочность, малая плотность, стойкость к химическим реагентам и изменениям температуры.

Двойные связи, находящиеся на поверхности полимера способны к различным реакциям присоединения, образуя монослой толщиной в несколько десятков или сотен нанометров. Однако дальнейшего проникновения воздействующих реагентов на более глубокие слои пДЦПД – не происходит. Происходящие на поверхности процессы представлены на следующей схеме [4]:

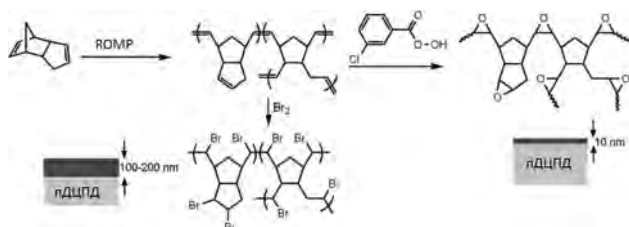


Рис. 1. Схема происходящих на поверхности пДЦПД процессов

Целью данной работы являлось определения влияния выдержки в агрессивных минеральных средах на модуль упругости на изгиб, как на одну из ключевых физико-механических характеристик ПДЦПД.

В качестве агрессивных сред были использованы следующие растворы:

- 50% водный раствор гидроксида натрия
- 25% раствор соляной кислоты
- 75% водный раствор серной кислоты
- 25% раствор азотной кислоты

Образцы ПДЦПД получали в алюминиевой форме при температуре процесса 140 °С, путем ROMП-полимеризации на оригинальном катализаторе Граббса второго поколения [3]. Полученные пластины подвергались механической обработке на фрезервальном станке Roland EGX-350 для получения образцов соответствующих стандарту ГОСТ 9550-81 (ISO 178)

Затем образцы помещались в закрытые стеклянные колбы с описанными выше агрессивными средами.

По прошествии определенного времени, (1 сутки, 1 неделя, 1 месяц) образцы (по 3 шт. для каждого испытания) доставались из агрессивных сред и промывались проточной водой, после чего кондиционировались в соответствии с ГОСТ 12423-66. Далее образцы подвергались испытанию для получения значения ударной вязкости по Изоду с надрезом (ГОСТ 19109) на маятниковом копре GOTECH GT-7045-NMH, для оценки тенденции изменения физико-механических характеристик.

Как видно из графика, падения значения ударной вязкости ПДЦПД по Изоду с надрезом не происходит. По полученным результатам можно предположить, что дальнейшего проникновения агрессивной среды внутрь полимера не происходит из-за образования тонкой пленки на поверхно-

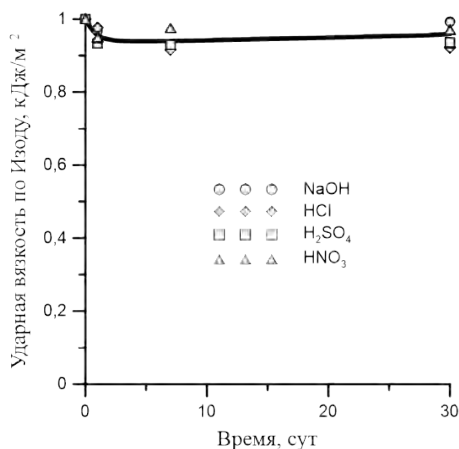


Рис. 2. Изменение значения ударной вязкости ПДЦПД по Изоду с надрезом после выдержки в агрессивных средах

сти полимера, что способствует проявлению инертности к агрессивным внешним средам.

Список литературы

1. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin metathesis and metathesis polymerization.– San Diego: Academic Press, 1997.– 472 p.
2. Perring M., Long T.R., Bowden N.B. Epoxidation of the surface of polydicyclopentadiene for the self-assembly of organic monolayers // J. Mater. Chem., 2010.– Vol.20.– P.8679–8685.
3. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения: пат. 2409420 Российской Федерации БИ, 2011.– №2.

Исследование закономерностей окисления дициклопентадиена с различными стабилизирующими добавками, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором

Д.А. Русаков, М.К. Заманова, А.А. Ляпков
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

За прошедшие полвека полимерные материалы прочно вошли в современную жизнь, заменяя собой традиционные материалы конструкционной, бытовой и медицинской направленности. Одной из ключевых позиций полимерных материалов является расширение возможностей конструкционных материалов, обладая низкой плотностью и хорошими физико-механическими показателями, полимеры заменяют собой традиционные конструкционные материалы. Одним из таких материалов является полидициклопентадиен (пДЦПД), получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP) на металлоорганических катализаторах. Дициклопентадиен (ДЦПД) – мономер для получения пДЦПД, является побочным продуктом термического пиролиза нефти. ДЦПД представляет собой циклический углеводород с двумя двойными связями, в норборненом и циклопентеновом кольце. Вступая в ROMP-полимеризацию, сначала чаще всего происходит раскрытие более напряженного норборненового кольца, с образованием линейного полимера, а после происходит раскрытие циклопентенового кольца, с образованием поперечных сшивок между полимерными цепями. Таким образом, получается сшитый, жесткий полимер с относительно малой плотностью ($1,03 \text{ г/см}^3$) и хорошими физико-механическими показате-

лями [1, 2].

Проявляя высокую реакционную способность, ДЦПД способен реагировать с кислородом воздуха по двойной связи, образуя окисленные формы, которые препятствуют протеканию реакции полимеризации [3]. Из-за этого с мономером приходится работать или в безвоздушной среде или же использовать стабилизирующие добавки (антиоксиданты) для предотвращения окисления воздухом. В данной работе используются антиоксиданты различной природы, с целью оценки их эффективности в предотвращении окисления ДЦПД. Методом оценки является газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

В работе был использован контрольный образец ДЦПД для оценки относительно него интенсивности окисления. Использовались следующие антиоксиданты: 1) Irganox 1010 – первичный антиоксидант фенольной природы с четырьмя фенольными кольцами 2) Ионол (ВНТ) – первичный антиоксидант фенольной природы с одним фенольным кольцом 3) Irgafos 168 – вторичный антиоксидант фосфатной природы 4) DSTDP – вторичный серосодержащий антиоксидант. Антиоксиданты использовались в концентрации 0,5% по массе, масса мономера составляла 10 г. Окисление происходило в открытых стеклянных емкостях объемом 15 мл при 60 °С в течение 18 дней. В течении этого периода было снято 5 измерений для каждого антиоксиданта. Полученные результаты обобщены в таблице 1.

Таблица 1. Данные газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, по остаточному содержанию ДЦПД в исследуемых образцах (в процентах)

	1 день	3 день	5 день	11 день	18 день
ДЦПД + irganox 1010	99,713	99,656	99,408	99,096	98,862
ДЦПД + ВНТ	99,804	99,750	99,691	99,378	99,519
ДЦПД + Irgafos 168	99,408	99,060	98,896	98,690	97,155
ДЦПД + DSTDP	99,273	98,777	98,303	98,494	98,084
Чистый ДЦПД	99,294	98,837	97,768	97,922	96,594

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: 1) происходит окисление ДЦПД, что видно по уменьшению его содержания в контрольном образце 2) фенольные антиоксиданты (особенно ВНТ) предотвращают переход чистого ДЦПД в окисленные формы 3) вторичные антиоксиданты (Irgafos 168 и DSTDP) лишь в незна-

чительной степени предотвращают окисление. Можно рекомендовать к использованию для предотвращения окисления в ДЦПД антиоксидант ВНТ или его аналоги.

Список литературы

1. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin metathesis and metathesis polymerization.– San Diego: Academic Press, 1997.– 472 p.
2. Singh O.M. Metathesis catalysts: Historical developments and practical applications // J. Sci. Indust. Research, 2006.– Vol.65.– P.957–965.
3. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis.– A: Chemical, 2004.– Vol.213.– P.39–45.

Протонпроводящие мембраны для топливных элементов

А.Э. Синев

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Лебедева

*Иркутский национально исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, lebedeva@istu.edu*

Твердополимерные топливные элементы являются наиболее перспективными и экологически приемлемыми источниками электрической энергии настоящего и ближайшего будущего. Главными компонентами в топливных элементах являются протонпроводящие мембраны [1, 2]. Наиболее распространенными являются системы на основе мембран «Nafion» и различные модификации.

Рядом достоинств, в сравнении с коммерческими перфторированными протонообменными мембранами «Nafion» обладают продукты зольгель синтеза с участием тетраэтоксисилана [3].

Целью нашей работы явился синтез и исследование характеристик протонпроводящих мембран, полученных зольгель методом. Синтезированные нами мембраны представляют собой полимерные пленки.

Методом зольгель синтеза, нами сформированы мембраны с участием 3-пиридинсульфокислоты (ПСК) или 2-фенил-5-бензимидазолсульфокислоты (ФБИСК), тетраэтоксисилана, поливинилбутирала и ортофосфорной кислоты, исследованы свойства гибридных мембран в сравнении с перфторированными мембранами Nafion 212 и Ф-4СК.

Формирование таких мембран можно представить как процесс, протекающий через несколько последовательных и параллельных стадий. Гидролитическая поликонденсация ТЭОС в водно-спиртовой кислотной среде приводит к образованию, преимущественно, растворимых

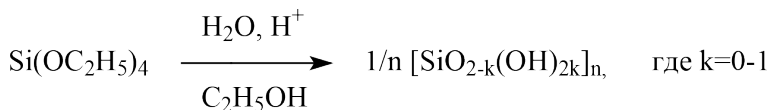


Схема 1

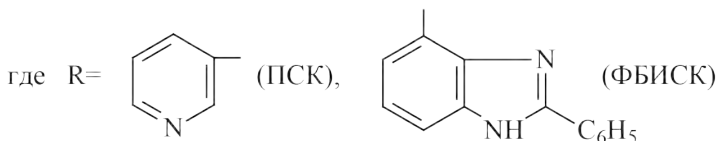
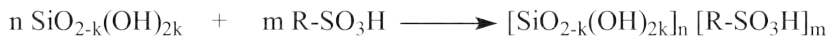


Схема 2

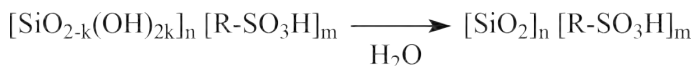


Схема 3

полигидроксисилоксанов (схема 1), смесь которых с гетероароматическими кислотами представляет собой золи (схема 2). Последующая термическая обработка таких золь сопровождается сшивкой линейных полигидроксисилоксанов и приводит к трехмерному диоксиду кремния, в сетчатую структуру которого прочно интеркалированы молекулы гетероароматической сульфокислоты (схема 3).

О строении мембран судили по данным ИК спектроскопии.

Исследована температурная зависимость протонной проводимости мембран в диапазоне от 303 до 353 К при относительной влажности 75 % и определена энергия активации протонного переноса, которая составила $24,9 \pm 0,9$ (на основе ПСК) и $21,7 \pm 0,8$ (на основе ФБИСК) кДж/моль, что сравнимо с коммерческими мембранами Nafion 212 ($17,04 \pm 0,6$) и МФ-4СК ($29,9 \pm 1,1$). Мембраны на основе ПСК и ФБИСК показали более высокую ионообменную емкость по сравнению Nafion 212 (1,84; 2,70 и 0,95 мг•экв/г, соответственно). Модули упругости образцов мембранных материалов на основе производных сульфокислот как в сухом (113, 137 МПа), так и во влажном состоянии (128, 191 МПа) сравнимы с соответствующим показателем Nafion 212 (160, 132 МПа). При температуре 303 К и относительной влажности 50 % прочность при разрыве мембран на основе ПСК и ФБИСК составляет 4 и 6 МПа, соответственно.

Полученные мембраны были испытаны в тестовой ячейке водородного топливного элемента ElectroChem (США) при температуре 25 °С с подачей увлажненного водорода и воздуха. Данные образцы демонстрируют более высокие электрические характеристики по сравнению с коммерческой мембраной Nafion (ток короткого замыкания составляет 350–450 и 307 мА • см⁻¹, соответственно).

Список литературы

1. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Yu S., Einsla B.R., McGrath J.E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) // Chem. Rev., 2004.– Vol.104.– P.4587–4612.
2. Ярославцев А.Б. Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекулярные соединения. А., 2013.– Т.55.– №11.– С.1367–1392.
3. Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Shaglaeva N.S., Pozdnyakov A.S., Bochkareva S.S. Polyelectrolytes Based on Nitrogenous Bases // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2010.– Vol.44.– №5.– P.786–790.

Многослойные функциональные биоматериалы на основе полимолочной кислоты

К.С. Станкевич, Н.В. Даниленко

Научные руководители – д.х.н., ведущий научный сотрудник В.Д. Филимонов;
к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Введение

Создание композиционных биосовместимых материалов для регенеративной медицины представляет собой актуальную междисциплинарную задачу. Ключевыми свойствами подобных материалов являются: контролируемая скорость деградации в организме, свойства их поверхности (топография, гидрофильность/гидрофобность, наличие клеточных доменов), способность выступать в роли системы адресной доставки лекарств [1–3]. Целью данной работы являлось получение многослойных функциональных биоматериалов на основе биodeградируемого полимера – полимолочной кислоты (ПМК).

Материалы и методы

С использованием предложенного нами ранее метода модифицирования поверхности [4] были получены следующие материалы: плен-

ки из ПМК, покрытые желатином (ПМК-желатин), пленки из ПМК, покрытые полиакриловой кислотой (ПАА) (ПМК-ПАА), пленки из ПМК, покрытые смесью желатина и ПАА (ПМК-желатин-ПАА). На ПМК-желатин осуществляли ковалентную прививку бифункциональных кросс-линкеров через реакции с арендиазоний трифлатами. Пленки ПМК-ПАА обрабатывали тионилхлоридом для последующего ковалентного присоединения биологически-активных/флуоресцирующих аминов. Пленки ПМК-желатин-ПАА последовательно подвергали указанным видам обработки для получения материалов, поверхность которых содержит различные функциональные зоны. Свойства полученных гибридных биоматериалов исследовали с помощью УФ-, флуоресцентной, ИК-спектроскопии, РФЛА, ТГА/ДТА/ДСК, оптической микроскопии. Смачиваемость поверхности полученных материалов определяли путем измерения краевого угла смачивания методом «сидячей» капли.

Результаты и обсуждение

Успешное нанесение желатина на поверхность ПМК подтверждается результатами ИК-спектроскопии, на спектре поверхности материала ПМК-желатин наблюдаются характеристические полосы поглощения желатина: 3300 см^{-1} (νNH), полосы амид I, амид II. Было показано, что при нанесении желатина на поверхность ПМК краевой угол смачивания водой уменьшается с 75° до 15° , то есть поверхность полученных материалов гидрофильная. В качестве бифункциональных кросс-линкеров использовали п-иод- и 2,4,6-трииодарендиазоний трифлаты. По результатам РФЛА на спектре модифицированных материалов наблюдали два пика, соответствующих атому йода (28,6 КэВ и 32 КэВ).

Эффективность модифицирования ПМК-ПАА оценивали путем прививки флуоресцентного амина 5-амино-2-фенил-1,3-бензоксазола или иодпроизводных аминокислот на поверхность материала. На полученных спектрах флуоресценции материалов наблюдали максимум (480 нм), соответствующий ацилированному 5-амино-2-фенил-1,3-бензоксазолу. При введении п-иодфенилаланина по результатам РФЛА на спектре модифицированных материалов наблюдали два пика, соответствующих атому йода (28,6 КэВ и 32 КэВ).

Для материалов из ПМК, модифицированных смесью желатина и ПАА, применяли комбинацию описанных выше подходов оценки результатов модифицирования.

Выводы

По результатам проделанной работы были получены многослойные функциональные биоматериалы на основе полимолочной кислоты с гидрофильной поверхностью, содержащие на поверхности биологически активные амины, флуоресцирующие амины. Таким образом показана возможность получения материалов с определенными свойствами поверхности, которые могут также быть носителями биологически активных соединений и использоваться в качестве систем адресной доставки.

Список литературы

1. Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M. // *Biomaterials*, 1996.– Vol.17.– P.93–102.
2. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. // *Prog. Polym. Sci.*, 2010.– Vol.35.– P.338–356.
3. Anderson J.M. // *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2001.– Vol.31.– P.81–110.
4. Stankevich K.S., Gudima A., Filimonov V.D., Klüter H., Mamontova E.M., Tverdokhlebov S.I., Kzhyshkowska J. *Mat. Sci. Eng. C.*, 2015.– Vol.51.– P.117–126.

Растворимость олигомера молочной кислоты

Н.Г. Титова, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина
Научный руководитель – к.х.н, доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ngt1@bk.ru

Производство полимеров в настоящее время растёт очень высокими темпами, однако такой рост вызывает тревогу, связанную с загрязнением окружающей среды отходами полимерного мусора. Обезвреживание серийного пластикового мусора сжиганием, а также пиролизом отходов пластмасс, не является решением экологической проблемы. Рециклинг, т.е. повторная переработка – экологичнее, однако для этого процесса требуются немалые энергетические, трудовые затраты и налаженный сбор качественных отходов. Поэтому в последнее десятилетие получили распространение биоразлагаемые полимеры, которые способны компостироваться в результате естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов.

Наибольший интерес представляют полимеры на основе молочной кислоты (МК)-полилактиды, поскольку полилактид способен к гидролитическому разложению до углекислого газа и воды. Данные виды полимеров биосовместимы с организмом человека, не токсичны, что

позволяет расширить области их использования: не только для изготовления биоразлагаемой упаковки, но и в качестве имплантатов различного назначения, шовного материала, а также в фармакологии для оболочек лекарственных препаратов пролонгированного действия. Еще одним достоинством полимолочной кислоты, как вариант традиционным полимерам, заключается в том, что исходная МК получается из возобновляемого растительного сырья, что создает дополнительный толчок для развития производства зерна [1–2].

Синтез полилактида можно проводить методом прямой поликонденсации молочной кислоты, а также полимеризацией с раскрытием цикла циклических эфиров МК (лактида). Первый метод не позволяет получить полимеры с высокой молекулярной массой, поэтому чаще используют полимеризацию лактида с раскрытием цикла. Лактид получают деполимеризацией олигомера МК в присутствии катализатора. Для дальнейшей полимеризации лактида его необходимо очищать от примесей (МК, олигомеры, оптические изомеры лактида), так как они влияют на процесс полимеризации и ухудшают свойства полимера. Очистку лактида часто осуществляют перекристаллизацией из различных растворителей. Поэтому для разработки технологии очистки лактида методом перекристаллизации нужны данные о растворимости этих примесей в растворителях. Ранее на качественном уровне была определена растворимость олигомера МК в некоторых растворителях [3]. Имеются также данные о растворимости L-лактида в различных растворителях [4].

В данной работе определена растворимость олигомера DL-молочной кислоты с молекулярной массой 1270 г/моль в следующих растворителях: этанол, ацетон и бутанол-1. В три пробирки были помещены навески олигомера МК, затем при постепенном перемешивании к навескам добавлялись этанол, ацетон и бутанол-1. Если осадок не растворялся, добавляли еще определенное количество растворителя. Если при наблюдении за раствором в пробирке через проходящий свет при перемешивании не обнаруживались частицы вещества, то олигомер считали растворившимся. Полученные данные по растворимости приведены в таблице 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольшая растворимость олигомера МК на-

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворимости олигомера МК при 23 °С

Растворитель	Растворимость г/100 мл
Этанол	9
Ацетон	25
Бутанол-1	10

блюдается в ацетоне, что может быть использовано в процессе очистки лактида-сырца от олигомера МК методом перекристаллизации из ацетона или его смесей.

Список литературы

1. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования: Учебное пособие, 2001.– №2.– С.42.
2. Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Яркова А.В. Очистка лактида и гликолида // Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.318–320.
3. Ботвин В.В., Шаповалова Е.Г., Зенкова Е.В., Поздняков М.А. Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот // Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.266–268.
4. ZhenChen, ChuangXie, ZhaoXu, Yongli Wang, HaipingZhao, HongxunHao. Determination and Correlation of Solubility Data and Dissolution Thermodynamic of L-Lactide in Different Pure Solvents // J. Chemical and Engineering Data, 2013.– 58.– P.143–150.

Регенерация растворителей из маточного раствора

Н.Г. Титова, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина, А.С. Дмитриева
Научный руководитель – к.х.н, доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ngt1@bk.ru

Регенерация растворителей дает возможность экономить путем вторичного использования отработанного растворителя, а также уменьшает количество отходов и благоприятно действует на окружающую среду. Поскольку в растворитель в процессе производства попадают различные вещества, то при регенерации требуется очистка растворителя от них. Процессы дистилляции (перегонка) и ректификации (азеотропной, вакуумной и т.д.) обычно рекомендуют для регенерации растворителей из отходов [1, пп. 6].

Для производства биоразлагаемых полимеров из оксикарбоновых кислот обычно используют в качестве сырья циклические эфиры молочной кислоты (лактиды), которые перед полимеризацией необходимо очистить от примесей. Для этого используют перекристаллизацию из органических растворителей или их смесей [2], в результате чего в качестве отходов образуются маточные растворы.

В данной работе проводилась регенерация смеси растворителей

из маточного раствора после 1 перекристаллизации методом простой перегонки при атмосферном давлении на лабораторной установке для дистилляции [3, 4], состоящей из магнитной мешалки, песчаной бани, прямого холодильника, термометра. Контроль процесса перегонки осуществляли по температуре паров отгоняемого вещества, последовательно отбирая пробы в нужном интервале температур. Температуры кипения чистых веществ (растворителей) были взяты из справочника [5]. При регенерации удалось частично выделить: этилацетат, бензол, бензин, толуол, бутилацетат и керосин (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные данные регенерации растворителей

Вещество	Температура, t °C	Выход, %
Этилацетат	77–78	8
Бутилацетат	126–129	13
Бензол	79–81	17
Толуол	109–115	23
Керосин	150–200	28
Бензин 1 сорт «Калоша»	95–100	11

Причем регенерацию маточного раствора после первой перекристаллизации следует проводить со сроком его хранения не больше двух дней.

Кроме того, была проведена регенерация маточного раствора после 1, 2, 3 стадии перекристаллизации лактида-сырца из этилацетата. Полученный маточный раствор сразу же подвергался регенерации и утилизации. Из оставшейся олигомерной массы в реакционной колбе удалось получить лактид с выходом до 29 %, который после дополнительной очистки можно использовать в качестве сырья для полилактида. Данные эксперимента приведены в таблице 2.

Выводы

1. Показана возможна регенерации растворителей из маточных растворов после перекристаллизации лактида-сырца с выходом

Таблица 2. Данные по регенерации лактида

Стадия перекристаллизации	Выход лактида, %
1	12
2	16
3	29

8–28 %.

2. Регенерированные растворители можно повторно использовать для очистки лактида.
3. Показана возможность выделения лактида из маточных растворов, что сокращает его потери при очистке методом перекристаллизации.

Список литературы

1. ГОСТ Р 55096-2012. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка отходов в целях получения вторичных материальных ресурсов.– М.: Стандартиформ, 2013.
2. Храмова А.Л., Прохода И.А., Глотова В.Н. Регенерация этилацетата и бутилацетата из маточника лактида // Химия и химическая технология в XXI веке, 2013.– Т.1.– №1.– С.189–191.
3. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ.– Л.: Химия, 1982.– С.431.
4. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии.– М.: Мир, 1966.– С.751.
5. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика.– М.: Химия, 1966.– Т.2.– С.1072.

Олигомеризация дициклопентадиенсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза

М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, Д.В. Бестужева

Научный руководитель – к.х.н, старший преподаватель А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Filippva09@mail.ru

Производство низших олефинов осуществляется пиролизом углеводородного сырья, в результате которого образуется большое количество побочных продуктов, а именно жидких продуктов пиролиза (ЖПП). Нефтеполимерные смолы (НПС) являются наиболее ценными продуктами, получаемыми из ЖПП, служат эффективными и недорогими заменителями растительных масел, канифоли, природных смол, пластификаторов, дефицитного мономерного сырья [1].

Объектом исследования являются фракция C_9 и фракция с повышенным содержанием дициклопентадиена, так называемая дициклопентадиеновая фракция (ДЦПДФ). Все фракции являются продуктами пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим».

Состав фракций определяли по результатам фракционной дистилляции, являющейся наиболее быстрым методом разделения многоком-

понентных жидких смесей, а также с помощью метода ГХ-МС. Установлено, что содержание дициклопентадиена во фракции C_9 составляет около 14%, а в ДЦПДФ – 55–56%. Наличие ДЦПД во фракции может обеспечить увеличение ее реакционной способности при подготовки фракции к олигомеризации путем дистилляции, в процессе которой ДЦПД разлагается с образованием реакционноспособного цикlopентадиена.

Цикlopентадиен благодаря наличию двух сопряженных двойных связей, может вступать в реакцию диенового синтеза почти с любыми ненасыщенными соединениями. С увеличением содержания цикlopентадиена в составе пленкообразующих повышается скорость высыхания пленок, твердость, блеск, эластичность и водостойкость [2].

Для синтеза НПС использовали каталитическую полимеризацию, а именно в стеклянный реактор, снабженный механической мешалкой в течении 60 минут при температуре 60 °С. В качестве катализатора использовали систему $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ (1 : 1 моль). Нейтрализацию осуществляли оксидом пропилена [3]. Наличие ДЦПД в составе фракции позволяет увеличить выход НПС, а также значительно уменьшить цветность полученного раствора смолы.

Также, с целью выявления влияния реакционноспособного цикlopентадиена в процессе синтеза НПС, проводили олигомеризацию непредельных компонентов фракции C_9 с добавлением предварительно полученного ЦПД. В данном случае синтез НПСЦПДФ осуществляли под действием 1% $TiCl_4$ при температуре 20 °С. Катализатор и активный мономер вводили в реакционную массу дозированием в течение 60 минут.

Результаты исследования показали, что выходы НПС на основе ДЦПДФ и фракции C_9 ЖПП близки и составляют 25% и 22% соответственно, а выход НПСЦПДФ – 30%. Цвет по ИМШ для раствора НПС, полученных под действием $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ – около 300 мг $I_2/100$ мл 0,5 н. р-ра KI, что значительно отличается от цвета раствора НПСЦПДФ – менее 50 мг $I_2/100$ мл 0,5 н. р-ра KI. Исходя из данных исследования, можно сделать вывод: добавление ЦПД увеличивает выход продукта, улучшает цвет, позволяет снизить энергетические затраты на процесс олигомеризации.

Затем в работе были определены свойства покрытий на основе полученных НПС. Все пленки глянцевые, ровные, гладкие, с эластичностью менее 1 мм, хорошей адгезией (1–2 балла) и твердостью. Прочность при ударе для НПСЦПДФ составляет 5 см, для других НПС менее 3.

Данные исследования показали, что дозирование ЦПД и катализа-

тора позволяет получать нефтеполимерные смолы при низкой температуре с наибольшим выходом, а покрытия на их основе обладают отличными эксплуатационными свойствами.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Бутов Г.М., Но Б.И. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Киселева Е.С. // Исследование полимеризации ЦПДФ ЖПП с использованием катализатора тетрахлорида титана. Химия – XX век: новые технологии, новые продукты, 2008.
3. Бестужева Д.В. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза под действием $TiCl_4$ и $Ti(ORCl)Cl_3$. // Материалы XV Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 26–29 мая 2014 г. – Т.2. – С.258–260.

Исследование реокинетики полимеризации производных норборнена

П.А. Хахулин, Д.А. Русаков, Г.С. Боженкова, Е.А. Уваров
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, petr.kha@gmail.com*

Открытие реакций метатезисной полимеризации стало значительным событием в химии, поскольку появилась возможность селективно преобразовывать одни олефины в другие большей или меньшей молекулярной массы. В настоящее время все более широкое применение в области химии высокомолекулярных соединений находят реакции метатезисной полимеризации, которые позволяют раскрывать циклические соединения по двойным связям, образуя линейные или сшитые полимеры [1–3]. Для синтеза полимеров наиболее значимым является способ, основанный на реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring Opening Metathesis Polymerization) под действием катализаторов Граббса, который позволяет получать высокомолекулярные соединения со специфическими свойствами и структурой. Основной особенностью при протекании метатезисной полимеризации с раскрытием цикла является то, что в образовавшемся полимере сохраняются двойные связи, за счет которых молекулы полимера могут сшиваться между собой, что в свою очередь приводит к увеличению фи-

зико-химических характеристик получаемого полимера.

В наши дни уже реализованы процессы метатезисной полимеризации в промышленных масштабах таких веществ, как дициклопентадиен, циклооктен, норборнен, а так же получение сополимеров на их основе [4]. Так же, в качестве исходного сырья для проведения метатезисной полимеризации с раскрытием цикла широко используются производные норборнена [5, 6]. Одними из легкодоступных в промышленных объемах мономерами для получения полимеров в процессе ROMP могут стать эфиры норборнен-2,3-дикарбоновых кислот, которые получают из малеинового ангидрида или эфиров малеиновой кислоты и дициклопентадиена, являющийся побочным продуктом нефтехимических производств пиролиза. Диметилловый эфир эндиковой кислоты (диметилэндикат) является одним из перспективных мономеров для получения новых полимерных материалов. Полимеры, полученные на основе диметилэндиката обладают хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к температурам, а так же хорошей стойкостью к кислороду воздуха и отсутствию токсичности [7].

В настоящей работе была изучена зависимость скорости полимеризации диметилэндиката от температуры процесса с различным варьированием массовой доли катализатора к мономеру. Для проведения эксперимента был приготовлен раствор мономера в толуоле (х.ч.) с использованием рутениевого катализатора Граббса. Все опыты проводились в разогретой до необходимой температуры термоячейке, подключенной к вискозиметру. В термоячейку загружалось расчетное количество раствора мономера и катализатора, после чего в реакционную смесь погружался шпindel вискозиметра и сразу же начиналась запись данных протекающего процесса. Контроль температуры осуществлялся с помощью подключенной к термоячейке термопары. Скорость полимеризации отслеживали путем изменения вязкости, определяемую вискозиметром.

Таким образом в ходе проделанной работы было выявлено влияние температуры на скорость метатезисной полимеризации диметилэндиката при различной концентрации рутениевого катализатора Граббса.

Список литературы

1. Dragutan I., Dragutan V. // *Platinum Metals Rev.*, 2007.– Vol.51(2).– P.69–75.
2. France M.B., Uffelman E.S. // *J. Chem. Educ.*, 1999.– Vol.76(5).– P.661–665.
3. Martin F.S., Gantner C., Obrecht W., Nuyken O. // *Macromol. Rapid Commun.*, 2010.– Vol.31.– P.1731–1735.
4. Yoshida Y., Goto K., Komiya Z. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997.– Vol.66.– P.367–375.

5. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1999.– С.312.
6. Delaude L., Demonceau A., Noels A.F. // *Macromolecules*, 2003.– Vol.36.– P.1446–1456.
7. Vervacke D. An introduction to PDCPD. Waarschoot: Product Rescue, 2008.– P.129.

Способы получения высокомолекулярного полилактида

М.А. Чудинова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.П. Фитерер

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chudin.m@yandex.ru

Важнейшим условием технологического прогресса является широкое практическое использование функциональных полимерных материалов. Однако в развитии химической технологии полимеров в последнее время обозначились факторы, которые в будущем могут привести к снижению темпов их производства. Основными из этих факторов являются ограниченность запасов природного углеводородного сырья, используемого для получения полимерных материалов, и обострение экологических проблем на планете, возникающих из-за накопления не утилизированных полимеров.

Большая часть используемых в настоящее время полимерных материалов не распадаются в условиях окружающей среды десятки, и даже сотни лет, а эффективные, с точки зрения энергетических затрат, технологии утилизации повторного использования традиционных полимеров отсутствуют [1].

Решением вышеперечисленных проблем может стать альтернативное использование биоразлагаемых полимеров. В процессе разложения они, под действием микроорганизмов, образуют воду, диоксид углерода, метан.

Основным перспективным направлением использования биоразлагаемых полимеров является изделия медицинского назначения: хирургические шовные материалы, эндопротезы, плёночные системы и микросферы для пролонгированной доставки (контролируемого высвобождения) лекарственных веществ [2, 3], имплантаты различного назначения [4, 5].

В данной работе уделено внимание биоразлагаемым полимерам полученным путём поликонденсации молочной, гликолевой кислот с

образованием полилактида, полигликолида соответственно либо (со) полимеров на их основе.

В процессе прямой поликонденсации молочной кислоты выделяется вода – побочный продукт, отвести который из вязкой реакционной среды сложно, вследствие чего растущая полимерная цепь разрушается и получается низкомолекулярный полимер ($M_n \leq 10000$) [6].

Для устранения перечисленных недостатков используют комбинированный способ, который заключается в раскрытии цикла образовавшегося циклического эфира молочной кислоты (лактида) и последующей блочной или растворной полимеризацией лактида под действием катализаторов [7, 8]. Данный способ позволяет получать полимеры с большей молекулярной массой, но не достаточной для изготовления прочных изделий высокого качества с широкой областью применения.

В настоящее время наиболее актуально использовать для получения высокомолекулярного полилактида необходимо использовать лилактид со степенью чистоты 99,9%. Эффективное выделение лактида без его разложения – достаточно сложный, но это необходимый процесс, так как гидроксилсодержащие примеси, содержащиеся, в лактиде, выступают регуляторами молекулярной массы и не дают возможность получить высокомолекулярный полимер.

Следующий эффективный способ получения высокомолекулярных полилактидов ($M_n \geq 500000$), модификация их бифункциональными соединениями, гликолями, дикарбоновыми кислотами, диаминами и им подобными соединениями [9, 10].

Таким образом, несмотря на определенные технологические сложности в производстве и все еще высокую себестоимость, полилактид с каждым годом увеличивает свою долю на мировом рынке полимеров и биополимеров.

Список литературы

1. Smith R. Biodegradable polymers for industrial applications. Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005.– 516 p.
2. Bastioli C. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited, 2005.– 549 p.
3. Дженкинс М.. Полимеры в биологии и медицине.– М.: Научный мир, 2011.– 256 с.
4. SU 2357709 C1 МПК 5 A61F9/007 A61F2/14, опубл. 10.06.2009.
5. SU 2316290 C2 МПК 5 A61F2/00, D06M16/00, опубл. 10.02.2008.
6. Carothers W.H., Dorough G.L., Van Natta F.J. // J. Am. Chem. Soc., 1932.– Vol.54.– №72.– P.761–772.
7. Яркова А.В., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. // Известия

- высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2014.– Т.57.– №11.– С.66–68.
8. US 5357035 A US08/122,145 опубл.18.04.1994.
9. RU 2165942 МПК 5 C08G62/06, C08G63/08 опубл. 27.04.2001.
10. US 2005/0192377 A1 C08K3/34, опубл.01.09.2005.
-

О терминологии в области биоразлагаемых полимеров

А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, sanya.sh.nu@yandex.ru

За последнее десятилетие полимеры с нестандартными свойствами нашли новые области применения и поэтому пока наблюдается некая несогласованность в терминах и понятиях, используемых в литературе. Поэтому имеется интерес разобраться с основной терминологией в области «биоразлагаемых» полимеров.

Термины «биodeградация», «биodeградируемые материалы» уже достаточно широко распространены, впервые официально приведены в стандартах США и Европы [1–3] и относятся к проблемам компостирования упаковки. Отсюда и возник термин «биodeградируемые полимеры» (биоразлагаемые). В РФ, в связи гармонизацией нормативной документации с ЕС, утверждены ГОСТы, в которых определен термин «биоразложение» (использованной упаковки, biodegradation): разрушение использованной упаковки, вызванное биологической активностью микроорганизмов, ведущей к существенному изменению физико-химической структуры материала упаковки», причем в примечании указано, что «биоразлагаемость является потенциальным свойством материала, способного к биоразложению в заданных условиях, и характеризуется набором параметров, позволяющих материалу пройти процесс биоразложения до определенной степени, в данный момент времени, с применением стандартных методов испытаний и измерений [4, 5]. Здесь же приводятся определения терминов «фотodeградация», «химическое, термическое и механическое разложение» упаковки.

А в ГОСТе [6] даны определения следующих терминов: биоразлагаемые полимерные материалы (biodegradable plastic): Разлагаемые полимерные материалы, которые разлагаются под действием природных микроорганизмов, таких как бактерии, грибы (грибки) и водоросли.

Компостируемые полимерные материалы (compostable plastic): Полимерные материалы, которые подвергаются разложению под воздей-

ствием биологических процессов во время компостирования до получения двуокиси углерода, воды, неорганических соединений и биомассы на уровне, согласующимися с другими известными, компостируемыми материалами и не оставляют визуально различимого или ядовитого остатка.

Биосмолы (biobased resin): Смолы, в которых углерод получен из возобновляемых ресурсов посредством биологических процессов и таким образом продемонстрированы экологические преимущества биосмол; к ним также относятся смолы, полученные из растительных ресурсов (таких как крахмал или целлюлоза) или полученные путем микробиологической ферментации.

В литературе и интернете часто приравнивают по смыслу термины «биоразлагаемые полимеры» и «биополимеры», хотя известно [7], что «биополимеры – природные высокомолекулярные соединения, из которых построены клетки живых организмов, и межклеточное вещество, связывающее их меж собой. К числу биополимеров относятся белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и так называемые биополимеры смешанные. Биополимеры обеспечивают нормальную жизнедеятельность организмов, выполняя разнообразные биологические функции». Таким образом, биополимеры могут быть биоразлагаемыми, но многие биоразлагаемые полимеры не являются биополимерами.

Список литературы

1. ASTM D 6400. Standard Specification for Compostable Plastics, 1999
2. EN 13193. Packaging and the environment. Terminology, 2000.
3. EN 13432. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.
4. ГОСТ Р 54529–2011. Ресурсосбережение. Упаковка в окружающей среде. Термины и определения.– М.: Стандартинформ, 2014.– 22 с.
5. ГОСТ Р 54530–2011. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения.– М.: Стандартинформ, 2014.– 18 с.
6. ГОСТ Р 54259-2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Стандартное руководство по сокращению количества отходов, восстановлению ресурсов и использованию утилизированных полимерных материалов и продуктов.– М.: Стандартинформ, 2011.– 21 с.
7. Энциклопедия полимеров.–М.: Советская энциклопедия, 1972.– Т.1.– С.262.

Влияние вакуума на выход лактида

А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова, А.А. Шкарин
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

Ученые полагают, что единственный способ решить проблему полимерного мусора – это производство полимеров, способных разлагаться в природе на безвредные компоненты. Одним из самых перспективных биоразлагаемых пластиков для упаковки является полилактид (ПЛА), исходным сырьем для производства которого является молочная кислота (МК), получаемая из возобновляемых ресурсов (кукуруза, сахарный тростник и т.п.) [1].

Синтез лактида, из которого получают полилактид, обычно включает следующие стадии: получение олигомера МК; каталитическая деполимеризация олигомера МК при высокой температуре и в вакууме до лактида; очистка лактида.

Ранее было показано влияние катализатора, температуры, давления, молекулярной массы олигомера МК, примесей и других параметров на выход и чистоту лактида-сырца, а также показана важность очистки и осушки лактида, т. к. чем чище лактид, тем более высокомолекулярный полилактид можно из него получить. Кроме того эти параметры влияют также на процесс рацемации оптических изомеров лактида [2].

Поэтому целью данной работы являлось исследовать влияние разрежения на выход лактида-сырца при каталитической (окись цинка) деполимеризации олигомера МК.

В работе использовали 80% водный раствор L-молочной кислоты (МК) производства M.C.D. Import & Export GmbH. (Германия).

Олигомер молочной кислоты был получен на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP по ранее описанной методике [3]. Масса взятого олигомера МК равнялась 25,0 г для каждого синтеза лактида.

Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки с отбором фракций паров в интервале 100–180 °С и разрежении 5–30 мбар. Процесс деполимеризации олигомера МК в лактид длился в течение 60 минут (табл. 1), а очистку лактида-сырца и фракций проводили перекристаллизацией из этилацетата.

Из таблицы 1 видно, что вакуум сильно влияет на количество и состав фракций при деполимеризации олигомера МК. Максимальное количество лактида-сырца образуется при 10–15 мбар. Надо отметить, что при снижении вакуума заметным становится процесс рацемации лактида.

Таблица 1. Данные по дистилляции и очистке лактида-сырца

Р, мбар	Дистилляция			Очистка	
	Температура паров фракции, °С	Выходы фракций, %	$T_{пл}$, °С	Выход, %	$T_{пл}$, °С
5	104–120	10	88	3	91
	120–140	29	90	31	85
	140–170	44	85	49	91
	170–180	17	82	17	85
10	120–130	15	87	5	87
	130–140	41	94	43	94
	140–150	44	86	52	87
12	130–140	14	92	4	91
	140–150	75	86	86	92
	150–160	11	87	10	83
15	120–135	26	92	17	91
	135–145	50	89	65	81
	145–155	24	93	18	116
20	130–145	28	88	16,4	94
	145–155	35	93	43,3	94
	155–165	37	89	40,3	90
30	120–135	22	91	14	95
	135–147	20	87	25	92
	148–165	58	108	61	119

Список литературы

1. Ling Fang, Rongrong Qi, Linbo Liu, Gongwen Juan, Suangwu Huang. Synthesis of Poly(L-lactide) via Solvothermal Method // International Journal of Polymer Science, 2009.– 7 p.
2. Патент US 5274073 A. Continuous process for manufacture of a purified lactide.
3. А.В. Яркова, В.Т. Новиков, А.А. Шкарин, Ю.Е. Похарукова. Синтез лактида для производства биоразлагаемых полимеров // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.– Иваново, 2014.– Т.57.– Вып.11.– С.66–68.

Секция 9

Химия и химическая технология (для школьников)

Оптимизация реагентного метода обезжелезивания подземных вод Томской области

Д.В. Алифоренко

Научный руководитель – к.т.н., преподаватель лицея при ТПУ Н.Т. Усова

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
лицей при ТПУ*

634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 4, aliforenko.danil@gmail.com

Для вод северных районов Томской области в силу высокой заболоченности территории характерно образование устойчивых коллоидных форм железа. Основная причина их устойчивости заключается в способности комплексных соединений железа с органическими веществами противостоять гидролизу [1]. Концентрация железа в таких водах может достигать несколько десятков миллиграммов на литр. В этом случае обезжелезивание подземных вод осуществляют в основном с помощью реагентов, разрушающих комплексные соединения железа.

В ТПУ разработано два метода разрушения устойчивого коллоида, состоящего из гидроксида железа (III), соединений кремния и органических веществ гумусового происхождения. Первый метод [2] основан на временном снижении pH раствора до значения 4,5 растворением CO_2 в воде, что приводит к разрушению коллоидного комплекса железа, его коагуляции и образованию осадка в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Второй метод [3] предполагает также насыщение воды углекислым газом с последующей обработкой образовавшихся соединений раствором гидроксида кальция с концентрацией 1–1,3 г/л в соотношении с очищаемой водой 2:1, с последующим удалением осадка. Для осуществления данных способов предложены сложные на наш взгляд аппаратно-технологические схемы.

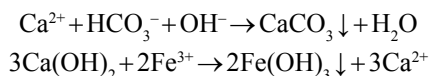
Целью настоящей работы является оценка возможности использования упрощенной схемы реализации реагентного метода обезжелези-

вания подземных вод, содержащих коллоидное железо.

Второй способ был взят за основу для проведения исследований. Испытания проводили на реальной подземной воде, взятой из скважины частного дома в районе п. Тимирязево. В исходной воде концентрация железа составляла 2,6 мг/л, что в 8 раз превышает ПДК (0,3 мг/л). Вода имела желтоватый цвет, что подтверждало большую концентрацию коллоидного железа в ней. Спустя 5–6 часов отстаивания воды наблюдалось выпадение бурого осадка.

Через исследуемую воду объемом 1 л пропускали углекислый газ, поступающий из баллона по трубке, в течение 10 минут (скорость подачи газа составляла 1,5–2 л/мин), после чего рН пробы понизился с 7,15 до 5,62. Затем к полученному раствору добавляли насыщенную известковую воду в следующих пропорциях: 1 : 4 (образец 1), 1 : 2 (образец 2), 3 : 4 (образец 3), 4 : 5 (образец 4), 9 : 10 (образец 5), 1 : 1 (образец 6). После приливания известковой воды во всех случаях в начальный момент наблюдалось образование мути, а дальше в образцах 4, 5 и 6 наблюдалось выпадение осадка – коагуляция. Самая быстрая коагуляция (через 30 минут) происходила в образце 6. В образцах 4 и 5 полное осаждение наблюдалось спустя 1–2 часа. После коагуляции концентрация общего железа в образце 6 составила 0,25 мг/л, значение рН = 7,63. В контрольных образцах исходной воды обработанной только CO_2 либо только известковой водой в соотношении 1 : 1 коагуляция не происходила.

По-видимому, насыщение воды CO_2 до рН = 5,6±0,5 достаточно для того, чтобы образовавшиеся ионы водорода вступили во взаимодействие с потенциалопределяющими ионами коллоидной частицы. Последующая обработка известковой водой приводит к появлению опалесценции раствора, что свидетельствует об укрупнении коллоидных частиц и образовании зародышей для кристаллизации осадка:



Таким образом известкование позволяет связать часть CO_2 , кремния, повысить рН, чем способствует лучшему осаждению железа.

Список литературы

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
2. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Смирнов А.П., Войно Д.А. Удаление коллоидного железа из подземных вод с использованием диоксида углерода // Известия Томского политехнического университета, 2012. – Т.321. – №3. – С.50–53.

3. Пат. 2524965 РФ, МПК C1 Способ очистки природных вод / Лотов В.А., Митина Н.А., Смирнов А.П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО НИ ТПУ.– №2013103378/05; заявл. 24.01.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. №22.

Огнетушитель своими руками

К.Р. Барановский

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

Итатская средняя общеобразовательная школа

Россия, Томская обл., с. Томское, ул. Маяковского, 2, tomschool@mail.ru

Стихийное бедствие пожар – это страшное явление, которое зачастую не только наносит большой ущерб, но и уносит жизни людей. Из давня люди изобретали различные способы пожаротушения.

Одним из средств борьбы с пожарами является огнетушитель. По закону Российской Федерации все здания, сооружения и транспорт должны иметь средства пожаротушения, в первую очередь огнетушители.

Возникла проблема исследования: можно ли сделать огнетушитель своими руками? Данное исследование актуально, особенно накануне лета, когда число возгораний в жилых домах и на приусадебных участках увеличивается. Если у жителей будет под руками огнетушитель, то они смогут быстро устранить источник возгорания и предупредить беду.

Объект исследования: самодельный огнетушитель.

Предмет исследования: процесс создания самодельного огнетушителя, эффективность его работы.

Цель исследования: создать самодельный огнетушитель на основе доступных в быту средств.

Задачи исследования:

- изучить историю возникновения огнетушителей;
- изучить принципы работы огнетушителей;
- подобрать материалы и реактивы для изготовления самодельного огнетушителя;
- проверить эффективность работы огнетушителя;
- информировать население о доступности изготовления огнетушителя;
- провести анкетирование учащихся с целью выяснения наличия у них дома огнетушителей.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что мож-

но из доступных веществ создать самодельный огнетушитель.

Огнетушители классифицируют по способу доставки к месту возгорания, типу огнетушащих веществ, принципу их вытеснения, уровню давления вытесняющего газа и возможности восстановления технического ресурса [1].

Мы изготовили несколько огнетушителей и проверили их эффективность. Интересный рецепт изготовления огнетушителя был найден в старом журнале. Мы сделали такой огнетушитель, он содержит раствор хлоридов натрия и аммония. Следующим был изготовлен порошковый огнетушитель из соли, алюминиевых квасцов, глауберовой соли, соды [2]. В рабочей тетради по химии для 7 класса приведен домашний опыт по изготовлению углекислотного огнетушителя, им мы и воспользовались [3]. Четвертый огнетушитель был изготовлен на основе силиката натрия.

Среди 30 учащихся 7–8 классов было проведено анкетирование по теме исследования. Оказалось, что в большинстве семей нет противопожарных средств, многие знают, что можно их сделать самостоятельно, но изготавливали только 23 %, а около половины опрошенных не знают, как изготовить самодельный огнетушитель.

Выдвинутая гипотеза подтвердилась полностью. Из наших огнетушителей самый эффективный порошковый, т.к. способен тушить возгорание веществ, для которых нельзя использовать воду. Но вещества для его изготовления не всегда имеются дома, их нужно приобретать в специализированных магазинах химреактивов. Также эффективен, дешев в изготовлении, удобен в хранении и использовании силикатный огнетушитель. Жидкостный неудобен в использовании, не все компоненты доступны. Углекислотный доступен для изготовления, но не годится для длительного хранения.

Список литературы

1. История изобретения огнетушителей. <http://www.kakprosto.ru/kak-818303-istoriya-izobreteniya-ognetushitelya#ixzz3T9W3vpKN> Социальная сеть экспертов. Наука. Дата обращения 21.11.2014
2. Совет 1. Как сделать огнетушитель <http://www.kakprosto.ru/kak-63586-kak-sdelat-ognetushitel#ixzz3T9Tt50st> Социальная сеть экспертов. Наука. Дата обращения 18.12.2014
3. О.С.Габриелян, Г.А.Шипарева. Химия. Рабочая тетрадь к учебному пособию «Химия. Вводный курс. 7 класс». – М.: Дрофа, 2014. – С.83–84.

Жидкостекольный гель для противопожарных стекол

Вачадзе Тамара

Научный руководитель – преподаватель ТПУ О.В. Казьмина

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
лицей при ТПУ*

634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 4

Актуальность темы. Проблема пожарной безопасности становится все более актуальной во всем мире, по мере того, как возрастает плотность населения. Например, в 2014 году жертвами пожаров на территории России стало более чем 8,5 тысяч человек, за 2014 год было зарегистрировано почти 140 тысяч случаев пожаров.

Одним из направлений решения данной проблемы является использование специальных противопожарных стекол. К последним относятся три основных вида стекол: армированные, ламинированные и многослойные. В данной работе рассматривается многослойное стекло, которое состоит из нескольких слоев стекла и прослоек огнестойкого геля толщиной 1–2 мм. В случае пожара, при температуре около 120 градусов, эти слои изменяют свои физические свойства и стекло превращается в жесткую и непрозрачную защитную конструкцию, позволяющую остеклению сохранять: целостность и теплоизолирующую способность

Цель работы – разработка состава огнестойкого заливочного гидрогеля на основе силиката натрия для противопожарных остеклённых конструкций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выбор компонентов для получения огнестойкого гидрогеля и определение их оптимального соотношения;
2. Определение технологических параметров приготовления геля.
3. Определение свойств полученных образцов.

Методы исследования: теоретический, экспериментальный.

Объект исследования: жидкостекольная композиция.

Предмет исследования: свойства жидкого стекла, модифицированного различными добавками. .

Исходным сырьем для получения огнестойкого геля выбрано жидкое стекло с силикатным модулем 2,5. В качестве модифицирующих добавок опробованы различные вещества, такие как глиоксаль и аэросил. В жидкостекольную композицию дополнительно вводились глицерин, сорбит и тетрааммоний.

В исследуемых составах глиоксаль вводился в количестве от 5% до 15%. Введение глиоксаля в количестве 5% приводит к помутнению

раствора и отсутствию гелеобразования, 10% глиоксали цвет раствора изменяется до светло-желтого, активного гелеобразования не наблюдается, 15% содержание глиоксали приводит к гелеобразованию через 2 минуты.

Таким образом, при получении прозрачной конструкции жидкое стекло, модифицированное глиоксалем, не подходит для огнестойкого геля.

В качестве добавки влияющей на процесс гелеобразования опробован аэросил, количество которого в композиции изменяли 5 до 15%. Оптимальным содержанием аэросила с сохранением прозрачного геля является 7 % мас. При этом введение аэросила приводит к повышению силикатного модуля, к увеличению вязкости жидкого стекла, скорости гелеобразования и улучшению механических свойств геля.

Полученный гель заливали между двух листов стекла с рамкой и испытывали образцы на огнестойкость с использованием лабораторного стенда. Визуальное наблюдение за поведением образца при воздействии на него пламени горелки показало, что на первом этапе наблюдается вспенивание геля, на втором – идет частичное его обугливание, на третьем этапе – интенсивное обугливание геля.

Экспериментальным путем установлено, что образцы двуслойного стекла с гелем, полученным на основе жидкого стекла, модифицированного аэросилом, выдерживают без образования трещин 10 минут, что указывает на возможность использования геля для получения противопожарных стекол.

Выводы по работе

1. Разработан состав огнестойкого заливочного гидрогеля на основе силиката натрия для противопожарных остеклённых конструкций, включающий следующие компоненты, % мас.: жидкое стекло – 75, глицерин – 10, тетраметиламмония гидроксид – 3, сорбит – 5, с добавлением аэросила 7%.
2. Установлено, что добавление в композицию Аэросила в количестве 7% приводит к повышению силикатного модуля, к увеличению вязкости, скорости гелеобразования и улучшению механических свойств геля.
3. Проведенные испытания образцов на огнестойкость подтвердили возможность использования геля для получения противопожарных стекол.

Список литературы

1. Мартынова А.В., Буймов Я.Е., Казьмина О.В. Прозрачный терморазбухающий гель для противопожарного остекления Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014).

Гидродинамика жидкофазного процесса алкилирования бензола пропиленом

М.В. Верпинский, А.В. Беккер

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, trojan774@gmail.com

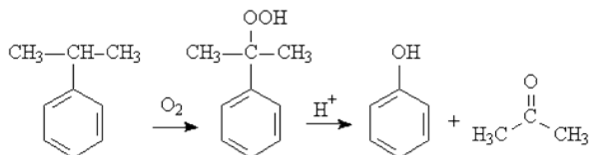
Для исследования промышленных процессов, связанных с движением жидкостей и газов, проходящих в аппаратах большой мощности, проведение натурных экспериментов трудно реализуемо из-за высокой их стоимости. Именно поэтому на сегодняшний день огромной популярностью пользуются компьютерные моделирующие системы.

Существует множество компьютерных программ, позволяющих производить расчёты движения жидкостей и газов. В качестве программы для проведения исследования процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом был выбран отечественный программный комплекс FlowVision, причинами для такого выбора стали: удобный интерфейс программы; предоставление бесплатной лицензии программы студентам; возможность импорта геометрии из других программных сред; техническая поддержка на протяжении всего срока действия лицензии.

Объектом исследования был выбран реактор алкилирования бензола пропиленом.

Целевым продуктом алкилирования бензола пропиленом является кумол или изопропилбензол $C_6H_5CH(CH_3)_2$, ароматическое органическое соединение, бесцветная горючая жидкость. Кумол является промежуточным продуктом при получении фенола и ацетона одним из промышленных способов.

Мировое производство кумола составляет свыше 8,5 млн. тонн в



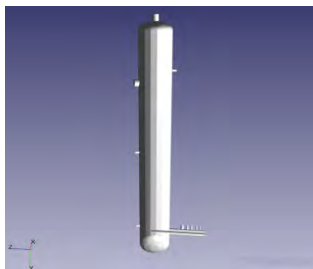


Рис. 1. Геометрия реактора жидкофазного алкилирования бензола пропиленом

год. Производители в России: ОАО «Казаньоргсинтез» – 84 тыс.т. в год; ОАО «Самараоргсинтез» – 120 тыс.т. в год; ОАО «Уфаоргсинтез» – 90 тыс.т. в год; ОАО «Омский каучук» – 116 тыс.т. в год.

Геометрия реактора была смоделирована в программе Abaqus, рис. 1.

Задание физической модели началось с задания физико-химических свойств веществ, участвующих в процессе (бензол, пропилен, свежий и отработанный катализатор). Модель движения жидкость/газ выбиралась на основе допущения о том, что жидкости и газы

подчиняются закону трения Ньютона. В выборе модели массопереноса учитывались химические реакции, сопровождающие процесс перемешивания (модель «Перемешивание + Химия»).

В программе Flow Vision была сгенерирована расчетная сетка (рис. 2).

Для трех различных сеток были получены результаты изменения массовых долей катализатора, бензола и пропилена на выходе из смесителя по шагам. Сходимость по сетке является оценкой точности получаемого решения, когда экспериментальные данные получить невозможно или они недостоверны. Решение основано на проведении серии расчетов одной и той же задачи с различными расчетными сетками.

В результате проведенной работы, на основе физических свойств материальных потоков, а также химических свойств реагентов была создана модель реактора алкилирования, которая в будущем необходима для исследования гидродинамики данного процесса.

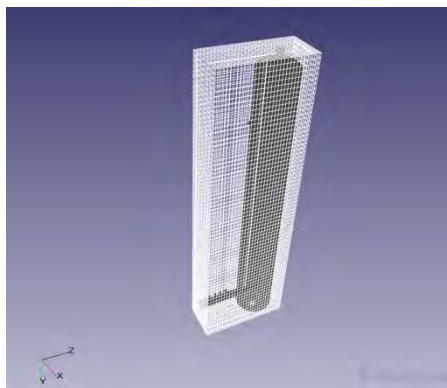


Рис. 2. Сгенерированная расчетная сетка

Список литературы

1. Постоянный технологический регламент на производство изопропилбензола методом алкилирования бензола пропиленом. ОАО «Омский каучук». Цех И-14-15-15а.
2. Википедия – свободная энциклопедия. [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/>.
3. Инжиниринговая компания: «ТЕСИС». [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://www.tesis.com.ru/>.

Определение качества фруктовых соков

И.А. Волгин

Научный руководитель – А.В. Арышева

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
средняя общеобразовательная школа №43*

634063, Россия, г. Томск, ул. Новосибирская, 38, volgina_t@mail.ru

Соки – это пищевой продукт из фруктов и овощей, который употребляют как взрослые, так и дети во многих странах мира. Сегодня средний объем потребления соков в развитых странах достигает 30–40 литров на человека.

Сок, который продается в магазинах – это не сок прямого отжима, а восстановленный сок, нектар или сокосодержащий напиток, которые имеют разные вкусовые качества.

В качестве объектов исследования были выбраны фруктовые соки разных торговых марок: Привет (1), Добрый (2), Моя семья (3), Фрутоняня (4), Rich (5), Сава (6), Фруктовый сад (7), Тонус (8), Я (9), Мой (10), Сады Придония (11), Спелёнок (12), фреш домашнего производства (13).

При исследовании определяли: вкус (органолептически), pH (с помощью универсальной индикаторной бумаги), искусственные красители (взаимодействием пищевой соды с компонентами соков при нагревании). А также фиксировали: присутствие лимонной кислоты, количество углеводов и срок годности.

Для исследования были взяты яблочные, апельсиновые и вишневые соки, которые предназначены для детского питания.

Апельсиновый сок – убивает бактерии, повышает иммунитет, помогает снизить вес, способствует выведению из организма холестерина, нормализует работу кишечника.

Яблочный – полезен при нарушении работы кишечника, заболеваниях печени и почек, нехватке железа.

Вишневый – полезен при малокровии, укрепляет стенки кровеносных сосудов, обладает противовоспалительным действием.

Результаты работы представлены в таблице 1.

Все соки имели разный вкус и цвет. Так, например, апельсиновые соки имели окраску от светло-желтой до темно-оранжевой.

Значение pH для всех соков изменялась в интервале от 3 до 5. Следует отметить, что в соках с низким значением pH присутствует лимонная кислота.

В соответствие с Межгосударственным стандартом «Соки плодо-

Таблица 1. Физико-химические показатели соков

Марка сока	Вкус	pH	Углеводы на 100 г	Лимонная кислота / сахар	Цена за 0,2 л, руб.
Яблочные соки					
1	Кислый	3	11	+/+	16,60
2	Кислый	4	11,9	-/-	20,80
3	Кислый	3	11,8	+/+	19
4	Сладкий	5	10	-/+	23
5	Кислый	4	11,9	-/-	30
6	Сладкий	4	11	-/+	17,40
7	Кислый	3	11	+/+	12,80
13	Кисло-сладкий	4	9,8*	-/-	64
Апельсиновые соки					
7	Кислый	–	12	+/+	12,8
3	Сладкий	–	13,5	+/+	11,32
8	Горький	–	11,2	-/+	25,90
5	Горький	–	11,7	-/+	30
9	Кислый	–	11	-/+	28
2	Сладкий	–	12,6	+/+	21
13	Горько-сладкий	4	8,1*	-/-	28,80
Вишнёвые соки					
10	Кисло-сладкий	3	12	+/+	11,70
11	Кисло-сладкий	4	11,5	-/+	11,40
5	Кислый	3	12	+/+	30,90
12	Кисло-сладкий	4	11,5	-/+	26,60

* Значение углеводов приведено в соответствие со стандартом.

вые и ягодные натуральные. ГОСТ 656-79» количество углеводов не должно превышать 10 г на 100 г сока. Из таблицы видно, что содержание углеводов выше на 10–13,5%. Излишки углеводов появились из-за добавления в некоторые соки сахара.

Проведенные расчеты показали, что стоимость одного стакана сока варьируется в следующих пределах: яблочный – от 12,80 до 64 рублей, апельсиновый – от 11,32 до 30, вишневый от 11,40 до 30,90 руб. Из соков, которые имеются в продаже, оптимальным вариантом являются соки таких марок как: Добрый и Сады Придония. Но самым выгодным соком, с точки зрения полезности и цены, является апельсиновый фреш.

Изучение влияния физических факторов на растения

Р.И. Ганиев

Научные руководители – учитель начальных классов И.С. Ершова;
к.х.н., доцент Е.С. Ганиева

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
гимназия №39*

450077, Россия, г. Уфа, Достоевского, 67, gym39ufa@gmail.com

*Башкирский государственный аграрный университет
450001, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 34,
GanievaES@yandex.ru*

Мир живых существ нашей планеты очень разнообразен. Это различные растения, насекомые, птицы, млекопитающие. Все они очень разные, но всех их объединяет главное – это живые организмы. Для живых организмов характерны следующие признаки: 1) обмен веществ; 2) питание; 3) дыхание; 4) выделение; 5) раздражимость; 6) подвижность; 7) размножение; 8) рост и развитие.

Живые организмы сходны по строению: они состоят из клеток, причём все клетки состоят из одних и тех же элементов: кислорода, углерода, водорода, азота. В состав клетки входят различные органоиды. Каждые из них выполняют свою функцию. Клетки растений отличаются от клеток животных тем, что в их состав входят хлоропласты, содержащие хлорофилл, придающий растениям зелёный цвет. Группа клеток, сходных по размерам, строению и выполняемым функциям, образует ткань. В растениях различают покровные, механические, проводящие, запасные, образовательные и основные ткани. Многоклеточные организмы состоят из органов. К органам цветкового растения относятся: корень, побег, цветки, плоды с семенами. Деятельность всех органов взаимосвязана.

Все живые организмы питаются. Для растений характерно почвенное и воздушное питание. При почвенном питании растения с помощью корня поглощают воду и растворенные в ней минеральные вещества, которые по проводящим тканям подаются в листья. Основными органами воздушного питания являются зелёные листья. Через устьица в растения поступает углекислый газ. В хлоропластах на свету из углекислого газа и воды образуются питательные вещества и кислород. Этот процесс называется фотосинтезом, он имеет огромное значение для жизни на Земле, так как именно зелёные растения, «запасая» солнечную энергию, делают её доступной для других живых организмов – животных, человека, а выделяемый при этом кислород используется для дыхания.

Живые организмы и окружающая среда неразрывно связаны друг с другом. Среда обитания – часть природы, в которой живет организм. Компоненты среды, которые оказывают воздействие на организм, называются факторами среды или экологическими факторами. Не все они одинаково важны для организма: без одних он просто не может жить, другие для него вредны, а есть такие, которых он не «замечает». К факторам неживой природы или физическими факторами, относятся свет, влажность, тепло, ветер, дождь, град, солевой и газовый состав почвы и воды [1].

Целью данной работы является изучение влияния физических факторов на растения.

Как влияет свет, тепло, вода и влажность воздуха на рост растений, рассмотрели на примере драцены душистой. Драцена теплолюбивое растение и растет во влажном климате, это вечнозеленое дерево, которое в природе вырастает до 10 метров [2]. Растение, выращенное в домашних условиях, значительно отличается от растения в естественной среде обитания, следовательно, такие физические факторы, как свет, тепло, вода и влажность воздуха влияют на рост и развитие растений.

Влияние почвы на рост растения рассмотрели на примере луковичных растений лука-севка и крокуса (шафрана), многие виды которого занесены в Красную книгу [2]. Для этого взяли следующие образцы почв:

1. Почва «Наша флора», марки «Комнатные растения», состав: торф, нейтрализованный известниковый мукой, навоз, опил, вермикулит, дренаж керамзитовый, минеральные удобрения. Массовая доля питательных веществ: влага не более 70 %, кислотность не менее $\text{pH}=4-5$, азот не менее 150 мг/100г, фосфор не менее 100 мг/100г, калий не менее 200 мг/100г.
2. Почва «Сад чудес», марки «Кактус», состав: полностью готовый слабокислый торфогрунт, изготовлен из смеси верховых торфов

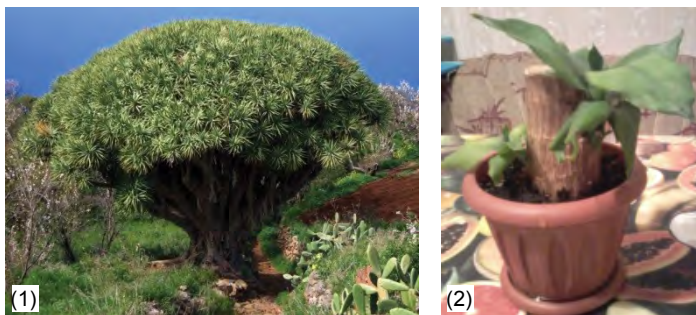


Рис. 1. Драцена душистая в естественных (1) и домашних (2) условиях

различной степени разложения с добавлением органических субстратов, природных структурирующих компонентов, микро- и макроэлементов. Для улучшения воздуха и влагообмена в грунт добавлен перлит (инертные белые гранулы). Содержание основных питательных компонентов: влаги не менее 65 %, азот не менее 140 мг/л, фосфор не менее 180 мг/л, калий не менее 200 мг/л, pH=5,5–6,0, полный набор питательных веществ, микроэлементов и регуляторов роста.

3. Почва «TERRAVITA», грунт универсальный, состав: изготовлен из смеси торфов различной степени разложения с добавлением органических субстратов, природных структурирующих компонентов, микро- и макроэлементов. Содержание основных питательных компонентов: влаги не менее 65 %, азот не менее 150 мг/100г, фосфор не менее 270 мг/100г, калий не менее 300 мг/100г, pH=6,0–6,5.
4. Почва со двора.

Так как ни у одного из грунтов не известно точное значение активной кислотности почвы (pH), то в первую очередь мы измерили pH почвенного раствора всех образцов в лабораторных условиях на приборе «pH – 150» [3]. В результате активная кислотность почв всех образцов оказалась практически одинаковой (таблица 1).

Крокус и лук-севок сажали в цветочные горшки по одной схеме, крокус – 2 шт., лук-севок – 10 шт. В течение всего эксперимента измеряли длину побега с помощью линейки.

Оказалось, что в первом образце почвы крокус растет быстрее и время прорастания луковицы значительно меньше, чем в третьем образце. Количество листочков в 1 образце – 5 листков, в 3 образце – 6

Таблица 1. Результаты лабораторного исследования активной кислотности почв

образцы почвы			
1 (не менее pH = 4–5)	2 (pH = 5,5–6,0)	3 (pH = 6,0–6,5)	4 (почва со двора)
pH = 6,10±0,5	pH = 6,55±0,4	pH = 5,99±0,7	pH = 6,14±0,3

листочков и цвет листочков более темный. Значительно позже взошли крокусы в 4 образце и во 2, причем из одной луковицы появилось несколько побегов (4 и 3 соответственно). Значит, всхожесть семян 100 %.

Лук-севок хорошо развивался во всех образцах почв, но количество проросших луковиц 5 – в первом образце, во втором – 3, 10 – в третьем образце и в четвертом – 9 (рисунок 2).

Несмотря на практически одинаковое значение активной кислотности почв, мы получили различные друг от друга результаты роста растений, поэтому из проведенного эксперимента видно, что активная кислотность почв не единственный фактор, влияющий на рост растений.

В состав почв входят азот, фосфор и калий. Азот – важнейший строительный материал растений, участвует в образовании белков, входит в состав хлорофилла. Фосфор – играет решающую роль при фотосинтезе, передаче энергии, улучшает всхожесть семян, развивает корневую систему растения. Калий – положительно влияет на устойчивость растений к засухе, низким температурам, усиливает транспорт веществ в растениях [4].

Наиболее богатой почвой по содержанию макроэлементов азота, фосфора и калия является образец 3 и в этой почве и крокус, и лук-севок развивались одинаково динамично. Она подошла для развития и роста этих растений. В данном образце почвы у крокуса время прорастания луковицы достаточно большое – 36 дней – по сравнению с образцом 1, но количество листочков 6 и они более темные по сравнению с листочками крокуса образца почвы 1. Более темный цвет листочков, видимо, говорит о большем содержании хлорофилла в листьях, который участвует в образовании питательных веществ в растении [5]. В случае с луком-севком наблюдается максимальное количество проросших луковиц. Это связано с влиянием таких макроэлементов, как фосфор и калий.

И только во 2 (120 день – 3 марта) и в 4 (131 день – 14 марта) образцах почвы расцвёл цветок фиолетового цвета (рисунок 3).

Видимо, это связано с оптимальным для крокуса соотношением

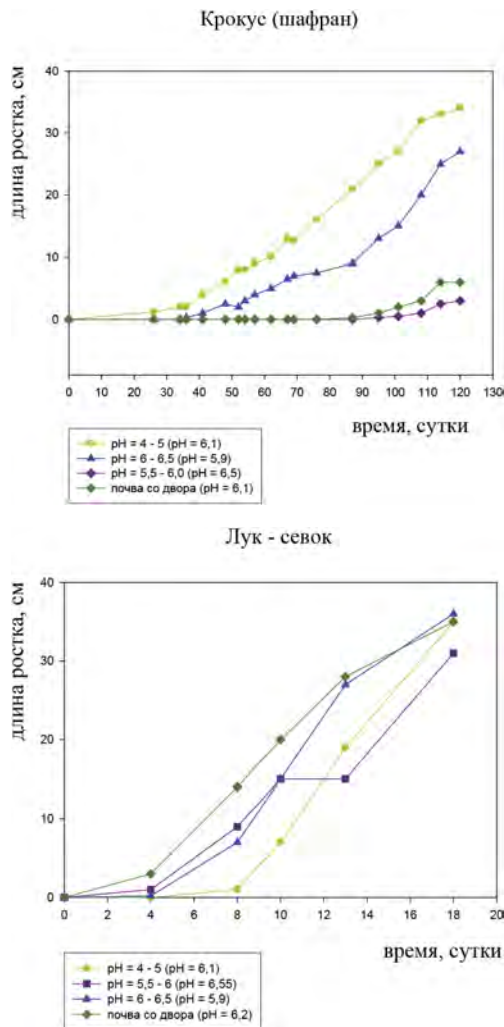


Рис. 2. Результаты развития и роста крокуса и лука-севка в различных образцах почв

макроэлементов, содержащихся в почве, или, что более вероятно, с биологическим ритмом растения. Данный вид крокуса в естественных условиях цветёт ранней весной.

Биологические ритмы — это регулярные изменения характера и интенсивности биологических процессов. Способность к таким изме-



Рис. 3. Крокус во 2 образце почвы

нениям жизнедеятельности передается по наследству и обнаружена у всех живых организмов. Различают физиологические ритмы и экологические ритмы.

Физиологические ритмы – это ритмы дыхания, биения сердца.

Экологические ритмы – совпадают с естественным ритмом окружающей среды. Это пожелтение листьев и листопад осенью, набухание почек и появление зелени, возвращение перелетных птиц весной [1].

Итак, из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- 1) На примере драцены душистой показано влияние света, тепла, воды и влажности воздуха на растение.
- 2) На примере крокуса и лука-севка показано, что почва, как один из физических факторов, также влияет на всхожесть луковиц, рост и развитие растений.
- 3) Активная кислотность почв не единственный фактор, влияющий на всхожесть луковиц, рост и развитие растений.
- 4) Макроэлементы, азот, фосфор и калий, влияют на растения.
- 5) Биологические ритмы растения значительно влияют на его рост и развитие.
- 6) Наиболее подходящая почва для крокуса и лука-севка не выявлена.

Список литературы

1. Сенин Н.И. Биология, 6 класс. Живой организм.– М.: Дрофа, 2011.– 176 с.
2. <https://ru.wikipedia.org>.
3. Нигматуллин Н.Г., Ганиева Е.С., Усманова В.Х. Практикум по физической и коллоидной химии. Учебное пособие.– Уфа: БГАУ, 2005.– 111 с.
4. <http://udobrenie.com/page879775>.
5. Шипилов Д.А. // Сборник научных трудов «Проблемы и перспективы современной науки», 2011.– №1.

Оценка антропогенного воздействия на береговую зону Кантатского водохранилища г. Железногорска Красноярского края

Д.А. Зинихина

Научный руководитель – педагог дополнительного образования О.Г. Сомова

*МБУ ДО «Детский эколого-биологический центр»
662977, Россия, г. Железногорск, ул. Сибирская, 19, sun@k26.ru*

Цель работы – проведение оценки степени антропогенного воздействия на береговую зону Кантатского водохранилища г. Железногорска Красноярского края в районе городского парка.

Задачи:

1. Провести исследование и сравнительный анализ степени загрязнения береговой зоны Кантатского водохранилища в сентябре 2012–2014 гг.
2. Разработать рекомендации по снижению количества мусора и кострищ в парковой зоне берега озера и реализовать их.

В сентябре с 2012 по 2014 г. была обследована береговая зона Кантатского водохранилища от концертно-танцевального зала (КТЗ) до городского пляжа длиной 500 м, шириной – 10 м. Мы подсчитали количество мусора и кострищ на данной территории по методике Купрессовой и Слободниковой.

При оценке рекреационной деградации в 2014 г. берег озера можно отнести к 3 классу – удовлетворительные условия рекреации, «более комфортабельное место, для отдыха располагает средне».

После проведения психолого-эстетической оценки ландшафта в 2013 году выяснили, что на станции 1–4 балла, на станции 3–2 балла. А в 2014 году на станции 1,3–6 баллов, «0–16 – участок не рекомендован для места отдыха».

Увеличение степени антропогенной нагрузки на береговую зону может привести к ухудшению качества воды в водоеме. Для выяснения качества вод проводилось исследование прибрежных вод водоёма. Присутствие зелёных и сине-зелёных водорослей позволяет отнести прибрежные воды к «слабо загрязненным».

Проведены 6 химических тестов: запах, цветность, на присутствие сульфатов, хлоридов, нитратов и определение уровня pH. Все показатели химических тестов не превышают ПДК, что свидетельствует о достаточно удовлетворительном качестве вод (таблица 1–6) [2].

Выводы:

1. После обследования 500 м территории береговой зоны в 2012–

Таблица 1. Определение интенсивности запаха

Станция 1	Станция 2	Станция 3
Очень сильный (5) Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	Нет. (0) Запах не ощущается.	Нет. (0) Запах не ощущается.

Таблица 2. Цветность

Станция 1	Станция 2	Станция 3
0	30	100

Таблица 3. рН. ПДК 6–9

Станция 1	Станция 2	Станция 3
10	10	9

Таблица 4. Хлорид серебра (AgCl^-)
ПДК 350 мг/дм³

Станция 1	Станция 2	Станция 3
71,00	62, 13	88, 75

Таблица 5. Сульфаты (SO_4^{2-})

Станция 1	Станция 2	Станция 3
Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено

Таблица 6. Нитраты (NO_3^-) ПДК 45

Станция 2	Станция 3
0	0

2014 г. выяснили, что экологическое состояние берега озера к 2014 году улучшилось.

- В 2014 г. проверили влияние антропогенной нагрузки береговой зоны на прибрежные воды Кантатского водохранилища. Все показатели химических тестов не превышают ПДК. По составу водорослей число родов диатомовых снизилось к 2013 г., но к 2014 г. увеличилось, что свидетельствует об улучшении качества вод в водохранилище, но воды отнесены к разряду «слабо загрязненных».

Список литературы

- Константинов А. Общая гидробиология / А. Константинов. – М.: Гидрометеоиздат, 1986. – 456 с.
- Химические тесты воды. Электронный ресурс: режим доступа: http://www.ecounit.ru/sect_165.html.

Исследование некоторых свойств косметических кремов

Д.А. Зинихина

Научный руководитель – Ю.О. Серпунина

Гимназия №96 им. В.П. Астафьева

Россия, ул. Саянская, 7, dasha_zinichina@mail.ru

В настоящее время потребители предъявляют к косметическим средствам всё более высокие требования, растут и ожидания. Вчерашние крема предназначались для увлажнения, смягчения кожи и маскировки внешних признаков старения, а сегодняшние косметические средства должны устранять морщины, активизировать дыхание и энергетику клеток кожи, защищать её от вредных воздействий и лечить различные кожные заболевания [1].

Цель работы: исследовать некоторые свойства косметических кремов для рук различных серий.

Проблема: качество крема определяется его ценой.

Гипотеза исследования: мы предполагаем, что эффективность действия косметических кремов определяется не рекламными обещаниями и не ценой, а тем, какие вещества входят в состав средства, по какой технологии оно изготовлено и правильно ли оно подобрано для индивидуальной кожи.

Актуальность темы: используя косметические продукты мы не задумываемся о том, какой вред их ингредиенты могут приносить здоровью.

Задачи:

1. Познакомиться с химическим составом и видами различных кремов;
2. Провести анкетирование среди учащихся 8–11 классов;
3. Определить pH, ОВ потенциал, содержание глицерина в кремах;
4. Предложить практические рекомендации по использованию кремов;

Среди подростков (учащихся в возрасте 14–17 лет) мы провели анкетирование на предмет популярности различных марок косметических кремов [2]. Всего опросили: 100 человек. Результаты опроса показали, что большинство респондентов пользуются жировым видом крема. 70% опрошенных пользуются кремом «Бархатные ручки», 20% пользуются "Dove" и 10% "Garnier". Поэтому для исследования выбраны именно эти крема.

Результаты экспертизы кремов

Исходя из данных по анкетированию можно сделать вывод, что большинство подростков пользуются в возрасте 13–16 лет предпочитают пользоваться кремами фирмы «Бархатные ручки», на втором месте по популярности среди молодежи косметика марки "Dove". На третье место вышли два крема «Детский крем» и "Garnier". Эти результаты говорят о том, что мнение «что дороже, то и лучше» наиболее распространено среди школьников, что опровергает проведенное исследование на влияние данных кремов на состояние кожи.

Определение окислительно-восстановительного потенциала

Таблица 1. Окислительно-восстановительный потенциал

Крем	Прибор в Вт
Бархатные ручки	0,25
Garnier	0,1
Детский Крем	1
Dove	0,25

Таблица 2. Определение pH в кремах для рук

Крем	pH (Крем + вода)
Бархатные ручки	6
Garnier	5
Детский Крем	10
Dove	12

Определение глицерина

При проведение опыта глицерина мы заметили разную растворимость кремов. Одни растворялись хорошо в глицерине, а другие нет. Хотя окраска в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ изменялась. Мы предполагаем, что это может быть связано с размерами частиц входящих в состав кремов.

Это подтверждает информацию из литературных источников о том, что размеры молекул влияют на проникновения крема в кожу. Слишком крупные молекулы не могут проникнуть в кожу через эпидермис.

Выводы

- 1) Все исследуемые крема обнаружили содержание глицерина в них. Но в «Детском креме» его содержание меньше.
- 2) Исследуемые крема «Бархатные ручки», "Garnier" близки к pH кожи 5,5. "Dove" и «Детский крем» имеют значения pH=10, pH=12.
- 3) ОВП, оказывающий влияние на кожу человека, незначителен у

кремов: «Бархатные ручки», "Garnier" и "Dove". А вот «Детский крем» подвержен окислению, что вызывает сомнение в его использовании по назначению.

Список литературы

1. Вилламо Х., Косметическая химия / Х., Вилламо.– М., 1900 г.
2. Детская энциклопедия, том 7, 1975 г.– Москва.

Исследование экологического состояния родника села Коларово Томского района

К.О. Зоравнятных

Научный руководитель – учитель биологии, химии Л.С. Мочалова

*Синеутесовский филиал МАОУ «Спасская СОШ»
634051, Россия, Томская обл., Томский р-н, п. Синий Утес, ул Парковая, 5,
lidiaoct@yandex.ru*

Актуальность нашей работы состоит в привлечении внимания местной администрации к благоустройству родника и санитарных служб к проверке состояния воды на бактериальный и химический состав, а также на решение проблемы водоснабжения непосредственно в селе Коларово: это больной вопрос для населения, так как не каждый может сходить на родник по состоянию здоровья.

Цель работы: изучение экологического состояния родника

Объект исследования: вода родника около села Коларово и водопроводная вода.

Предмет исследования: изучение показателей качества воды родника и водопроводной воды

Поставленные цели, выявленные объекты и предмет исследования позволили выдвинуть рабочую гипотезу. Приступая к исследованию, мы предположили, что родниковая вода села Коларово обладает лучшими органолептическими свойствами, чем водопроводная, так как население идет за водой к роднику, несмотря на трудность дороги, устремляющейся вверх.

Задачи:

1. провести исследование органолептических свойств воды родника и водопроводной воды;
2. провести простейший химический анализ качества вод;

В ходе исследования были изучены органолептические свойства воды: цвет, запах, мутность, прозрачность, температура, вкус; химиче-

ские показатели: содержание ионов железа, марганца, нитратов, хлоридов, сульфатов, общей жесткости, перманганатной окисляемости, Рн среды; составлен паспорт родника и изучена его история.

В результате исследования были сделаны следующие выводы:

Выводы:

1. По органолептическим свойствам и химическому составу родниковая вода имеет более высокое качество, чем водопроводная.
2. Родниковая вода:
 - не содержит марганца, нитратов, органических веществ;
 - имеет нейтральную среду;
 - имеет показатели, близкие к ПДК по жесткости и железу, что не отражается на ее органолептических свойствах.
3. Необходимо организовать регулярные проверки качества воды со стороны санитарных служб района и информацию доводить до населения. С этим предложением мы выйдем на главу местной администрации.
4. Водопроводная вода в Коларово превышает ПДК по железу, что отражается на ее органолептических свойствах.

Вопрос о чистой воде для села Коларово является нерешенным много лет, поэтому с данной информацией мы обратимся к депутатам, в областной комитет по охране природной и окружающей среды с целью привлечения внимания и помощи в решении проблемы.

Список литературы

1. Вещества в воде и их ПДК.– http://akvadam.net.ua/pdk_voda.
2. Достопримечательности Томской области.– <http://tonkosti.ru/>.
3. Комкова О.Д. Маршруты по геолого-почвенной практике студентов в Томской районе – потенциальная возможность геотуризма.– <http://www.rae.ru/forum2012/5/1251>.
4. Кулакова В.В. Живая вода Спасского поселения.– http://shpi2010.dviger.com/projects/work/c_55.html.
5. Лукашевич О.Д, Колбек М.В. Социально-экологические проекты: как организовать экологический марафон.– Томск, ТГАСУ, 2008.
6. Лукашевич О.Д., Мударисова Г.Р. Чистые реки Томской области.– Томск, 2012.
7. Мосин О.В. Родниковая и ключевая вода.– <http://www.o8ode.ru/article/oleg2/rodnikovaa>.
8. Родниковая вода в Томске и предместьях.– <http://towiki.ru/view>.
9. Сухореченские чаши.– <http://blog.kob.tomsk.ru/wiki/index.php>.
10. Школа активного действия.– <http://www.vesti.tvtomsk.ru/news-15439.html>.

Растворимость олигомера и циклического эфира молочной кислоты

В.А. Колегов, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

Биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты (полилактид, полимолочная кислота) в последнее время привлекают к себе особое внимание. Это обусловлено прежде всего тем, что молочная кислота (МК) является возобновляемым природным ресурсом растительного происхождения. Кроме того, полилактид способен разлагаться под воздействием различных природных факторов на безвредные для окружающей среды и человека вещества (углекислый газ, вода, гумус) и поэтому изделия из полилактида используют в качестве различной экологической упаковки, тары [1, 2]. Полилактид находит применение в хирургии; травматологии и ортопедии; стоматологии; фармакологии [3–6]. Важным свойством медицинских изделий из полилактида является их совместимость с организмом человека и способность к биорезорбируемости [7].

Синтез лактида осуществлялся через стадию образования олигомера молочной кислоты [8]. Для производства высокомолекулярного полилактида лактид-сырец необходимо очистить от примесей молочной кислоты, олигомеров и влаги. Наиболее простым и распространенным является метод перекристаллизация лактида из этилацетата, но при этом наблюдаются большие потери вещества [6]. Для выбора растворителей и отработки технологии очистки лактида нужны данные о растворимости лактида и олигомера МК в различных растворителях. Растворимость олигомера МК с молекулярной массой 686 г/моль и лактида определяли

Таблица 1. Данные по растворимости олигомера

Растворитель	Растворимость (г/100 мл)
Бутилацетат	12±0,1
Этилацетат	12±0,2
Кумол	6±0,1
Бензол	49±0,1

Таблица 2. Данные по растворимости лактида-сырца ($t_{пл} = 94,4^\circ\text{C}$)

Растворитель	Растворимость лактида, г /100 мл
Этанол	8±0,3
Бутанол	8±0,3
Изопропанол	6±0,3
Хлорбензол	24±0,3
Бромэтан	15±0,3

по ранее описанной методике [9], а полученные данные приведены в табл. 1 и 2

Ранее была проведена качественная оценка растворимости олигомера МК [10–11] и показано, что олигомер хорошо растворяется в галогенпроизводных углеводородах. Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что лучше всего олигомер МК растворяется в бензоле.

Лактид лучше растворяется в хлорбензоле и бромэтаноле, а в спиртах он растворяется хуже, чем в этилацетате.

Поэтому очистку лактида-сырца методом перекристаллизации, вероятно, выгодно проводить из смесовых растворителей.

Список литературы

1. Сдобникова О.А., Савченко Н.А., Грибкова Д.А., Фролова Ю.В., Федотова А.В. Биоразлагаемая упаковка – путь к улучшению экологии Переработка молока, 2010.– №1.– С.14–15.
2. Auras R. et. al. Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, 2010. John Wiley & Sons.–499 p.
3. Полимеры в биологии и медицине. Под ред. М. Дженкинса / Пер. О.И. Киселёва.–М.: Научный мир, 2011.–256 с.
4. Chiellini E., Sunamoto J., Migliaresi C. Biomedical Polymers and Polymer Therapeutics. KluwerAcademicPublishers, 2002.– 452 p.
5. Буттери Л. Введение в инжиниринг тканей / Л. Буттери, Э. Бишон // Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей / Л.
6. Полимеры в биологии и медицине. Под ред. М. Дженкинса / Пер. О.И. Киселёва.–М.: Научный мир, 2011.–256 с.
7. Bastioli C. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited, 2005.–549 p.
8. Хенч,Д. Джонс.– М.: Техносфера, 2007.– С.214–222.
9. US 5900266 Oligomerization.
10. Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Яркова А.В. Очистка лактида и гликолида // Сборник научных трудов X Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».– Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.318–320.
11. Ботвин В.В., Шаповалова Е.Г., Зенкова Е.В., Поздняков М.А. Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот. Сборник научных трудов X Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».– Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.266–267.

Влияние би-функционального сомономера на температуру стеклования полимеров на основе производных норборнена

В.В. Колмагоров

Научный руководитель – инженер Г.С. Боженкова

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
лицей при ТПУ*

634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 4, V.kolmagorov@yandex.ru

Интенсивное развитие органической химии привело к большому многообразию мономеров, пригодных для получения полимеров различного назначения. Одним из самых современных и универсальных способов получения полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization – ROMP) [1]. В качестве мономеров в процессе ROM-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и др. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов, стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [2]. Особый практический интерес представляют полимеры норборнена и его производных, в силу уникальности их свойств, таких как прозрачность, химическая устойчивость, высокие адгезионные и диэлектрические свойства [3]. Кроме того, метод ROMP позволяет использовать вещества, имеющие две и более циклоолефиновые группы. В процессе метатезисной полимеризации таких сомономеров происходит образование поперечных сшивок полимера, что приводит к улучшению физико-механических свойств и температуры стеклования полимеров [4].

Целью работы явилось изучение влияния концентрации би-функционального сомономера (экзо, экзо-N,N'-гексилена-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимида) (exo-C6D)) на температуру стеклования полимеров на основе смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (PDME), полученных методом метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.

Экспериментальная часть

Синтез мономера и сомономера, а также параметры процесса полимеризации проводили согласно методикам, описанным в литературе [5]. Exo-C6D использовали в количестве 2, 4, 6, 8 и 10 % мас. Температуру стеклования полученных полимеров измеряли на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в атмосфере гелия.

Результаты и их обсуждение

Полимер, полученный на основе экзо,экзо- и эндо,эндо-диметил-овых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновых кислот, имеет линейную структуру и температуру стеклования в интервале от 80 до 86 °С. Температура стеклования би-функционального гомополимера составляет 114 °С. Однако при сополимеризации двух перечисленных выше мономеров с увеличением концентрации би-функционального мономера от 2 до 10 % мас. наблюдается повышение температуры стеклования от 86 до 128 °С (рис. 1), что объяс-

няется образованием сшитой структуры полимера. Уравнение Флори-Фокса описывает эмпирическую модель для прогнозирования изменения температуры стеклования полимера от состава и температуры стеклования исходных сомономеров. Температура стеклования сополимеров может быть вычислена как функция от массового соотношения обоих сомономеров по уравнению [6]: $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$, где $T_{g1,2}$ – температура стеклования сомономеров, °С; w – массовая доля сомономеров. Экспериментальные значения температуры стеклования превышают рассчитанные значения T_g по формуле Флори-Фокса. Расчетная кривая предполагает плавное изменение температуры стеклования при увеличении концентрации бифункционального сомономера. Однако, экспериментальная кривая изменения температуры стеклования при увеличении концентрации сомономера идет резко вверх и не имеет линейной зависимости. Полученные данные еще раз подтверждают, что при использовании сомономеров, имеющих две функциональные группы, активные в ROM-полимеризации, изменение температуры стеклования таких полимеров не подчиняется уравнению Флори-Фокса [6], вследствие образования сшитой структуры и влияния природы используемого сомономера.

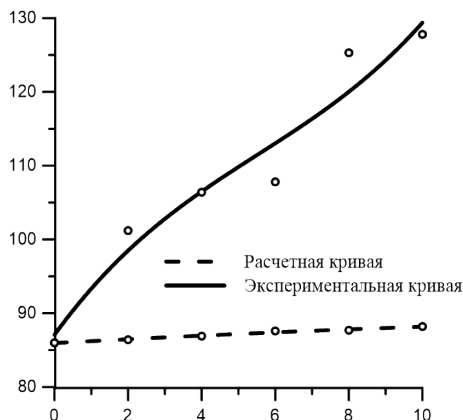


Рис. 1. Влияние концентрации экзо-С6Д на температуру стеклования полимера на основе PDME

Список литературы

1. Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия, 2006.– №14.– С.1–10.
2. Trnka T.M., Grubbs R.H. // Acc. Chem. Res., 2001.– Vol.34.– P.18–29.
3. Bielawski C.W., Grubbs R.H. // Prog. Polym. Sci., 2007.– Vol.32.– P.1–29.
4. Гуревич П.А., Боженкова Г.С., Земляков Д.И., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2015.– Т.18.– №2.– С.227–230.
5. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.
6. Ding R. ROMP-based thermosetting polymers from modified castor oil with various cross-linking agents. Iowa State University. Ames. Iowa, 2012.– 58 p.

Исследование эффективности разрыхлителей теста на основе гидрокарбоната натрия

М.А. Кузьменко

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

Итатская средняя общеобразовательная школа

Россия, Томская обл., с. Томское, ул. Маяковского, 2, tomschool@mail.ru

Во многих рецептах выпечки рекомендуется использовать в качестве разрыхлителя соду пищевую. Возникла проблема исследования: какова роль соды? Почему в некоторых рецептах рекомендуется «гасить» соду уксусом, а в некоторых – нет, а также кроме уксусной, иногда рекомендуют лимонную кислоту?

Для многих любителей кулинарии этот вопрос актуален, что же все-таки предпочесть из различных способов разрыхления теста?

Объект исследования: процесс приготовления выпечки с разрыхлителем теста.

Предмет исследования: использование разрыхлителей теста на основе пищевой соды.

Цель исследования: сравнить качество выпечки, приготовленной с разными разрыхлителями на основе соды пищевой, выявить наиболее эффективный разрыхлитель.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что наилучшее качество выпечки дает сода, не «гашеная» уксусом.

Родоначальником химического разрыхления теста считается англичанин Уайтинг, предложивший в 1838 году использовать вместо дрожжей композицию из соды и соляной кислоты [4].

Для проведения эксперимента мы взяли один базовый рецепт пе-

сочного печенья. Ингредиенты: стакан муки, 100 г масла или маргарина, четверть стакана 50–55 г сахара, половинка яйца и щепотка соли, сода на кончике ножа.

Выпекали 6 образцов печенья с разными разрыхлителями при одинаковых условиях: время выпечки 20 мин. при температуре 180 градусов, высота теста сырого – 1 см.

Образцы выпечки:

Контрольный образец №1 – без разрыхлителя.

Экспериментальный образец №2 – сода массой 1,5 г.

Экспериментальный образец №3 – сода, предварительно гашеная уксусом [2].

Экспериментальный образец №4 – сода и уксус без предварительного гашения.

Экспериментальный образец №5 – сода с лимонной кислотой.

Экспериментальный образец №6 – магазинный разрыхлитель.

Сравнили приготовленные образцы выпечки по внешним качествам (пористость, высота готового печенья), цвет, запах. Вкус оценили 10 дегустаторов, дали оценку по 5 балльной шкале.

В результате проведенного исследования цель работы достигнута.

Гипотеза исследования о том, что наиболее эффективна в качестве разрыхлителя сода, не «гашеная» уксусом, подтвердилась частично. Еще лучшей разрыхляющей способностью обладает сода с лимонной кислотой. В результате сравнения выпечки и дегустации именно эти образцы получили наивысшие оценки: образец №5 (сода с лимонной кислотой) – 4,3 балла, образец №4 (сода с уксусом, не гашенная) – 4 балла.

До приготовления выпечки желательно провести расчеты для того, чтобы кислота не была взята в избытке, иначе вкус будет кислый. Небольшой избыток соды будет разлагаться, вызывая еще большее разрыхление.

Однако, если пищевой соды добавить в тесто слишком много, то образующийся при ее термическом разложении карбонат натрия придаст готовой выпечке неприятный щелочной привкус и специфический желтовато-розовый оттенок (как в образце №2).

«Гасить» соду уксусом не стоит, т.к. большая часть углекислого газа уходит до того, как попадет в тесто (образец №3).

Также нет необходимости покупать готовый разрыхлитель теста, он не улучшает качество выпечки, а содержащийся в нем пирогенфосфат натрия при увеличении концентрации становится вредным, препятствует усвоению кальция.

Список литературы

1. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 8.– М.: Просвещение, 2013.– С.106.
2. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 9.– М.: Просвещение, 2013.– С.87–88.
3. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 10.– М.: Просвещение, 2013.– С.108, 112.
4. Разрыхлитель, пекарский порошок и сода.– <http://www.pechenuka.ru/news/razryxlitel-pekarskij-poroshok-i-soda/>.

Сорбционные свойства природных сорбентов

Е.М. Новикова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
лицей при ТПУ*

634028, Россия, г. Томск, ул А. Иванова, 4, rotarov@tpu.ru

Для ликвидации последствий разливов нефти по поверхности воды используется различные сорбенты. Внимание заслуживают природные волокнистые материалы, основой которых является целлюлоза, поскольку является основным компонентом растительных материалов. Волокна целлюлозы имеют фибриллярную структуру. Вдоль фибрилл чередуются участки с упорядоченной и неупорядоченной структурой. Такая периодичность указывает на правильное чередование кристаллических и аморфных областей вдоль оси волокна.

Наличие гемицеллюлозы, углеводов с 5 и 6 атомами углерода в основном звене, обуславливают обменно-сорбционную способность. Чем больше в целлюлозе гемицеллюлоз и продуктов деструктивного распада, тем выше сорбционная активность.

Эти вещества в большом количестве содержат гидрофильные группы. Гидрофильность сорбентов способствует тому, что вода легко сорбируется в структуре материала, что может снижать плавучесть сорбента. Гидрофобными составляющими частями сорбентов являются липиды и битумы.

Цель данного исследования состоит в изучение свойств природных сорбентов: нефтепоглощение, плавучесть сорбента и водопоглощение.

Скорость осаждения определяли соответственно: $h_{\tau}/h_0 = f(\tau)$.

Данные расчета приведены в табл. 1. Здесь также приведены для сравнения скорости седиментации других природных сорбентов: мха сфагнум, торфа, канадского мха *Nature Corb*.

Как видно из таблицы плавучесть и скорость седиментации мха

Таблица 1. Скорость седиментации сорбентов во времени

№	Т, час	h_t / h_0	h_t / h_0	h_t / h_0	h_t / h_0
		Опилки (d 0,5–2 мм)	Сфагнум	<i>Nature Corb</i>	торф
1	24	0,214	0,133	0,043	0,444
4	96	0,583	0,733	0,260	0,921
5	120	0,785	0,733	0,434	1,00
6	144	0,900	0,866	0,434	–
7	168	0,916	0,866	0,434	–

Таблица 2. Скорость седиментации опилок h_t/h_0 при различных концентрациях нефти в воде

Масса нефти, г	Время, ч	d 0,5–2 мм	d 0,5мм	d 1,0 мм	d 1,4 мм
0,45	84	0,58	0,41	0,23	0,87
0,45	168	0,92	0,583	0,76	0,93
0,9	84	0,30	0,09	0,22	0,15
0,9	168	0,37	0,27	0,22	0,20

Nature Corb превосходит эти же показатели других сорбентов.

Для увеличения соотношения объем сорбента к площади адсорбции опилки были разделены на фракции (d 0,5–2 мм). Результаты исследования приведены в табл. 2.

Установлено, что плавучесть опилок в зависимости от диаметра частиц уменьшается с увеличением размера частиц сорбента.

Это связано, по-видимому, с тем, что при нанесении сорбента происходит его распыление и смачиваемость. Торф и мох имеют более развитую капиллярную структуру, вследствие чего свойства несколько лучше.

Скорость седиментации сорбентов в воде, содержащей разные количества нефти, несколько уменьшается. Это происходит, по-видимому, вследствие адсорбции нефти на поверхности сорбента. В табл. 3 представлены результаты, полученные при определении нефтепоглощения разными сорбентами.

Таблица 3. Нефтепоглощение сорбентов г/г

	Опилки (d 0,5–2 мм)	d 0,5мм	d 1,0 мм	d 1,4 мм
1	4,3	1,4	1,6	2,7

Использованные сорбенты отличаются хорошей плавучестью и малой скоростью осаждения. Сорбенты содержат большое количество пор, развитую клеточную структуру, поэтому способны удовлетворительно впитывать нефтепродукты и надолго их удерживать. Являясь по природе хорошим адсорбентом углеводов, целлюлоза исключает процессы их десорбции, а, следовательно – и вероятность вторичных загрязнений.

Изучение условий получения дисперсии наночастиц золота

Д.О. Осипова

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

Итатская средняя общеобразовательная школа

Россия, Томская обл., с. Томское, ул. Маяковского, 2, tomschool@mail.ru

У нас в школе есть НаноБокс для изучения нанотехнологий. В нем имеется все необходимое для получения дисперсии наночастиц золота. Возникла проблема исследования: как получить наночастицы золота? Объект исследования: процесс получения наночастиц золота.

Предмет исследования: условия получения наночастиц золота. Цель работы: изучить условия, при которых образуются дисперсные растворы наночастиц золота. Гипотеза исследования связана с предположением о том, что в зависимости от условий (температуры, концентрации веществ) будут получаться растворы с наночастицами золота с разной скоростью и различного цвета.

Мы получали кластеры наночастиц золота цитратным методом, который позволяет получать коллоидное золото или кластеры золота непосредственно в растворе. В основе эксперимента лежит окислительно-восстановительная реакция золотохлористоводородной кислоты, в результате которой ионы золота восстанавливаются до атомов с образованием кластеров. Раствор цитрата натрия служит не только в качестве восстановителя, но и выполняет роль дисперсионной среды, стабилизирующей образующиеся кластеры атомов золота.

Первый раствор получили по методике, описанной в руководстве к НаноБоксу [3]. Через 10 минут после начала реакции раствор приобрел ненасыщенный фиолетово-рубиновый цвет. Для сравнения повторили эксперимент, уменьшив концентрацию исходных веществ в 2 раза. Результат: окрашивание раствора происходило медленнее, примерно через 25 минут раствор стал розовым. В следующем опыте повторили экспе-

римент, увеличив концентрацию исходных веществ в 2 раза. Результат: окрашивание раствора происходило быстрее, примерно через 6 минут раствор приобрел глубокий фиолетовый цвет.

Наличие коллоидных частиц золота определили с помощью эффекта Тиндаля [1]. Для этого мы пропускали сбоку через стакан с раствором узкий луч света от лазерной указки. Во всех трех образцах полученных коллоидных растворов луч света был виден.

Полученные коллоидные растворы оставили на длительное время и наблюдали за их устойчивостью. Через день произошло небольшое усиление интенсивности цвета. Осаждения не наблюдалось. Спустя несколько недель признаков осаждения наночастиц не наблюдается даже при периодическом встряхивании растворов.

Гипотеза исследования подтвердилась в отношении концентрации. Из-за ограниченности количества реактива проверить влияние температуры не представилось возможным.

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. В условиях школьной лаборатории при наличии реактивов можно научиться получать коллоидные растворы наночастиц золота.
2. Интенсивность окраски полученных растворов зависит от концентрации, чем больше концентрация исходных веществ, тем интенсивнее цвет раствора.
3. Цвет раствора зависит от количества коллоидных частиц в растворе и их формы, так как это влияет на длину волны поглощаемого ими света и отраженного.
4. Доказательством того, что получены коллоидные растворы, является эффект Тиндаля.
5. Коллоидные растворы наночастиц золота очень устойчивы при хранении.

Данное исследование является актуальным, так как наночастицы золота применяются не только в производстве окрашенных стекол, но и в технике, медицине. Это одно из перспективных направлений нанотехнологий.

Список литературы

1. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 11.– М.: Просвещение, 2013.– С.37, 39, 40.
2. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 8.– М.: Просвещение, 2013.– С.102.
3. НаноБокс. NanoSchoolBox. Руководство для учителя. NanoBioNet e. V.Science Park 1D-66123 Saarbrücken Перевод ИНТ.– С.44–46.

Качество молока и творога

П.А. Иванова, Я.В. Остроухова

Научный руководитель – учитель математики В.П. Ледник

Муниципальное автономное образовательное учреждение

Гимназия №29

634049, Россия, г. Томск, ул. Новосибирская, 39, gimnasium29@tomsk.net

Сегодня в магазинах представлен огромный ассортимент молочных продуктов. К сожалению, не каждый молочный продукт, который можно купить в магазинах, одинаково полезен для здоровья. Множество из предлагаемых молочных продуктов являются фальсификацией.

Состав и свойства нормального молока колеблются под влиянием многих и различных факторов. В практике это дает возможность фальсифицировать молоко разными способами; иногда отдельные показатели (плотность, жирность, сухое вещество (СВ) и сухой обезжиренный остаток (СОМО) могут не выходить при этом за пределы показателей нормального молока. Молоко считается фальсифицированным, если к нему добавлены несвойственные для него вещества, или снят жир [1].

Для определения качества молока и творога были закуплены

- молоко (жирность 2,5 %) торговых марок «Простоквашино», «Деревенское молочко», «Коровкино» и «Скоморошкино»;
- творог (жирность 5 %) торговых марок «Простоквашино», «Деревенское молочко» и творог производства с. Воронино, Томский район.

Требования к натуральному коровьему молоку и творогу изложены в ГОСТе Р 52054-2003 и ГОСТе Р 52096-2003 соответственно.

По органолептическим показателям все исследуемое молоко соответствует требованиям ГОСТ, а вот из выбранных образцов творога, требованиям соответствует только творог торговой марки «Простоквашино». Творог «Деревенское молочко» имеет горький привкус и большое количество сыворотки. Творог с. Воронино имеет вкус и запах испорченного творога [2–3].

Фальсификации, при которых к молоку добавляются вещества, несвойственные его составу, целью этого является желание прикрыть другую фальсификацию, или приостановить прокисание молока. Для этой цели чаще употребляют муку или крахмал в молоко с добавленной водой.

При помощи качественной реакции определили содержание крахмала.

Методика определения массовой доли влаги и сухого остатка.

Стеклянную бюксу с 20 г прокаленного песка помещают в сушильный шкаф на 30–40 мин. при 102 °С затем охлаждают в эксикаторе 40 мин. и взвешивают с точностью до 0,001 г. В эту же бюксу вносят навеску молока и творога. Открытую бюксу нагревают в водяной бане, содержимое перемешивают и помещают в сушильный шкаф. Через 2 часа бюксу закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе 40 мин. и взвешивают. Последующие высушивания и взвешивания проводят до тех пор, пока разность между двумя взвешиваниями не будет равна или меньше 0,004 г. Содержание сухого вещества (С, %) определяют по формуле:

$$C = (M_2 - M_1) / (M - M_1) \cdot 100$$

где M – масса бюксы с песком, г; M_1 – масса бюксы с песком и навеской молока; M_2 – масса бюксы с песком и навеской молока после высушивания, г.

Содержание воды в молоке (В, %) вычисляют по формуле

$$B = 100 - C [4].$$

По ГОСТам содержание сухого вещества в молоке должно быть не менее 8,2 %, а в твороге не менее 75 % [2–3].

В ходе исследований было выявлено, что в молоке торговой марки «Коровкино» и твороге с. Воронино присутствует крахмал.

По массовой доли сухого вещества, все образцы молока соответствуют требованиям, а содержание влаги во всех образцах творога снижено. В торговых марках «Простоквашино» и «Деревенское молочное» несоответствие до 5 %, а в твороге с. Воронино массовая доля влаги составляет всего 42 %.

В дальнейшем планируется определение плотности и кислотности молочных продуктов.

Список литературы

1. <http://www.lactoscan.com>.
2. ГОСТ Р 52054-2003. Молоко коровье сырое. Технические условия (с Изменением №1).
3. ГОСТ Р 52096-2003. Творог. Технические условия (с Изменением №1).
4. ГОСТ 3626-73. Молоко и молочные продукты. Методы определения влаги и сухого вещества.

Изучение адсорбционной емкости природных сорбентов

А.В. Павлов, С.М. Сазонов

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
лицей при ТПУ*

634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 4, rotarov@tpu.ru

Среди методов, успешно применяющихся для ликвидации нефтяных разливов с поверхности воды, сорбционная очистка является одним из наиболее эффективных способов.

Однако к сорбентам, собирающим нефтепродукты с водной поверхности, предъявляются обязательные требования: при контакте с водной поверхностью гранулы сорбента должны собирать нефтепродукты, не адсорбируя воду. Для ликвидации разливов нефти в настоящее время производится и используется около двух сотен различных сорбентов, которые подразделяются на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Все большее применение находят отходы агропромышленного комплекса – солома, шелуха, лузга подсолнечника, торф.

В Томской области издавна существуют деревоперерабатывающие предприятия, отходами которых являются опилки разных пород деревьев, способных также поглощать нефтепродукты и тяжелые металлы.

Целью данного исследования является изучение адсорбционной активности природных сорбентов: торфа, опилок различных пород деревьев, мха. Все перечисленные сорбенты содержат в качестве основного вещества целлюлозу. Древесина содержит от 40 до 50 % целлюлозы, солома – 30 %, мох – 45 % [4], торф – 35–40 %. Основу мха и торфа составляют твердые полимеры целлюлозной природы, гуминовые кислоты, лигнин, гемицеллюлоза (гидрофильная часть) и минеральные компоненты. Гидрофильную часть мха составляют твердые полимеры целлюлозной природы (45–85 %), белки (5–10 %) – и минеральные компоненты. Гидрофобной составляющей частью мха являются липиды (5–10 %).

Объектами исследования были взяты *Sphagnum Dill*, *Nature Corb* Канадского производства, активированный уголь, древесные опилки разной степени дисперсности.

Для оценки адсорбционной способности использовали стандартную методику (ГОСТ 4453-74). За меру активности принимается количество красителя метиленового голубого (МГ), поглощенного из раствора. Для определения области поглощения МГ был снят УФ-спектр на

спектрофотометре EVOLUTION при длине волны от 400 до 800 нм. На спектре присутствуют две полосы поглощения при длине волны 612 и 668 нм. Калибровочные графики были построены, пользуясь эталонными растворами чистых веществ.

Величину адсорбции рассчитываем по формуле:

$$A = a / m \quad (1)$$

A – вес МГ, поглощенного 1г абсолютно сухого мха мг/г; *a* – вес МГ, поглощенного навеской мха, мг; *m* – вес абсолютно сухого мха, г.

$$a = (C_0 - C) \cdot V \quad (2)$$

*C*₀ – исходная концентрация МГ в растворе, мг/дм³; *C* – концентрация МГ в растворе после адсорбции, мг/дм³; *V* – объем раствора МГ, равный 0,025 дм³.

Таблица 1. Накопление метиленового голубого в сорбентах

Длина волны, нм	а, мг/г	а, мг/г	а, мг/г	а, мг/г
	Опилки	Сфагнум	торф	АУ
668	20–22	37–40	20–24	75,3–80

Как показали исследования, большей адсорбционной способностью обладает, безусловно, активированный уголь.

С целью увеличения адсорбирующей способности – для увеличения соотношения поверхность/объем, Опилки были фракционированы по размеру, просев их через сита с диаметром ячеек 0,5 мм, 1 мм, и 1,4 мм. Адсорбционная емкость определялась аналогично. Результаты

Таблица 2. Накопление метиленового голубого в сорбентах

D mm	1,4 mm	1,0 mm	0,5 mm	Смесь
Опилки мг/г	18–20	20–22	24–28	20–22
Сфагнум мг/г	24–26	37–40	45–50	30–32

представлены в табл. 2.

Наличие гиалиновых клеток в клеточной структуре семейства *Sphagnum* способствуют увеличению адсорбционной емкости торфа и мха по сравнению с опилками.

Таким образом, установлено, что природные материалы, обладающие сорбционными свойствами, широко распространены, недороги, следовательно, могут иметь практическое применение.

Исследование применения диоксида титана на основе его свойств

Д.А. Резанович

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

Итатская средняя общеобразовательная школа

Россия, Томская обл., с. Томское, ул. Маяковского, 2, tomschool@mail.ru

В нашей школьной лаборатории имеется НаноБокс для изучения нанотехнологий, в нем имеется два вида диоксида титана [2]. Возникла проблема исследования: чем отличаются разновидности диоксида титана, где они находят применение?

Тема исследования актуальна, так как в настоящее время нанотехнологии внедряются во все сферы техники, технологии и науки, и диоксид титана применяется в нанотехнологиях.

Объект исследования: диоксид титана.

Предмет исследования: свойства диоксида титана, на основе которых он применяется.

Цель исследования: выявить различие в свойствах двух видов порошка диоксида титана, установить возможное применение в быту.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что порошки диоксида титана незначительно отличаются по структуре, их можно применять в быту в качестве красителя, в фотокаталитических реакциях и в водоочистке.

Для выявления внешних различий разновидностей диоксида титана – рутила и анатаза, эти вещества были рассмотрены в цифровой микроскоп при увеличении в 10 раз. Анатаз более мелкий, дисперсный, в рутиле наблюдается кристаллическая структура.

Обе разновидности диоксида титана: рутил и анатаз – это тонкие порошки белого цвета, характеризуются высокой яркостью, белизной, отражающая способность очень высока. Диоксид титана в воде не растворяется, образуется взвесь, которая отстаивается.

Я проверял рутил и анатаз по некоторым параметрам: действие повышенной температуры, светостойкость, укрывистость.

Диоксид титана в форме рутила и анатаза устойчивы и не разлага-

ются на солнечном свете, ультрафиолете и на температуре спиртовки. Также тончайший слой способен сделать невидимым цвет поверхности. На основе диоксида титана изготавливают качественные белила [1].

Провели эксперимент по сравнению фотокаталитических свойств анатаза и рутила по обесцвечиванию пищевого органического красителя (мурексид). Результаты эксперимента. Через 2 часа анатаз обесцветил краситель, через 2 дня рутил тоже обесцветил мурексид, но не полностью [2].

Причина разной фотокаталитической активности рутила и анатаза в том, что их электронно-зонная структура различна.

Диоксид титана добавляют в воду и подвергают обработке ультрафиолетовым светом для уничтожения бактерий и расщепления органических загрязнений на молекулярном уровне [3].

Гипотеза исследования подтвердилась. Рутил и анатаз отличаются лишь по структуре: рутил состоит из призматических кристаллов, анатаз – октаэдрит. Немного различна их электронно-зонная структура, что сказывается на разной фотокаталитической активности. Большей фотокаталитической активностью обладает анатаз, так как на свету обладает большей способностью к образованию активных гидроксид-радикалов.

Так как диоксид титана практически безвреден из-за химической инертности при нормальных условиях, он может широко применяться даже в быту для очистки воды от микроорганизмов и сажи, для обеспечения длительного хранения воды без ухудшения ее свойств.

Смешивая диоксид титана в форме анатаза, можно изменять цвет краски, получать разные оттенки.

Однако, как выяснилось в беседах со школьниками, почти никто не знает о полезных свойствах диоксида титана. Поэтому будет полезным их информирование об этом веществе.

Список литературы

1. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 11.– М.: Просвещение, 2013.– С.108, 106.
2. НаноБокс. NanoSchoolBox. Руководство для учителя. NanoBioNet e. V.Science Park 1D-66123 Saarbrücken Перевод ИНТ.– С.34–35.
3. Центр химических технологий. Свойства диоксида титана.– http://chemicalmaterials.ru/svojstva_dioksid_titana.

Исследование состава раковин морских моллюсков

В.А. Силин

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

Итатская средняя общеобразовательная школа

Россия, Томская обл., с. Томское, ул. Маяковского, 2, tomschool@mail.ru

Море – это великая стихия, таящая в себе тайны природы. Наверняка все, кто отдыхал на море, привозил домой разные ракушки. Возникла проблема исследования, а какова химическая природа ракушек, можно ли установить качественный состав ракушек? Объект исследования: раковины морских моллюсков.

Предмет исследования: качественный состав ракушек и их практическое применение. Цель исследования: установить качественный состав раковин морских моллюсков, найти их практическое применение.

Гипотеза исследования состоит в предположении о том, что раковины моллюсков состоят из карбоната кальция, в условиях школьной лаборатории это можно установить.

Задачи исследования:

1. Изучить научно-популярную литературу по теме исследования.
2. Провести эксперимент по качественному изучению состава ракушек.
3. Разработать эскиз поделки из ракушек и сделать поделку.

Ракушка – это внешний скелет моллюсков, их крепость, которую они сами выстраивают в течение всей жизни.

Мы собрали коллекцию ракушек с разных морей. Размеры раковин от 0,5 см до 15 см. По годовым кольцам установили возраст от 3 до 9 лет.

Из научной литературы узнали, что ракушка состоит из трех слоев: первый, внешний – роговое покрытие, второй – карбонат кальция и третий – перламутр (карбонат кальция плюс роговое вещество) [1]. Под цифровым микроскопом сделали фотографии ракушек, толщина которых самая маленькая. Видно многослойное строение.

Затем экспериментально подтвердили наличие органических и неорганических веществ в ракушках.

Убедиться в том, что раковины содержат карбонат кальция очень легко. Мы взяли обломок раковины моллюска и опустили ее в соляную кислоту, шло выделение углекислого газа, в растворе осталась эластичная пленка. Уравнение реакции: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ [2].

Выделение газа сопровождалось запахом сероводорода, значит, в ракушке не только карбонат кальция, но и сера, входящая в состав ор-

ганического рогового вещества. Затем прокаливали ракушку до постоянной массы. Выполнили расчеты и оказалось, что массовая доля органических веществ равна 8%, а 92% – неорганическое вещество. Затем подтвердили, что карбонат именно металла кальция, по цвету пламени. В полученном растворе смочили проволочку и поместили в пламя спиртовки, оно окрасилось в кирпично-красный цвет, что подтверждает наличие солей кальция [3]. Значит, раковина состоит в основном из карбоната кальция.

В сети интернет я нашел много информации о применении ракушек для изготовления украшений, настенных панно, ваз и т.д. Я выполнил поделку из имеющихся у меня ракушек.

Поставленная цель исследования была достигнута, удалось выяснить и подтвердить качественный состав раковин морских моллюсков, найти их практическое применение.

Гипотеза исследования о том, что ракушки состоят из карбоната кальция, подтвердилась частично. В условиях школьной лаборатории удалось установить по реакции с соляной кислотой и цвету пламени, что действительно, основная часть раковин моллюсков состоит из карбоната кальция – неорганического вещества. Кроме неорганического вещества, раковины состоят и из органического рогового вещества белковой природы, что подтвердил характерный запах сероводорода и уменьшение массы раковины при прокаливании в огне, а также и неполное растворение раковины в соляной кислоте.

Я узнал много нового и интересного, научился выполнять поделки из раковин.

Список литературы

1. Раковины моллюсков.– http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_colier/1797/%D0%A0%D0%90%D0%9A%D0%9E%D0%92%D0%98%D0%9D%D0%AB.
2. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 8.– М.: Просвещение, 2013.– С.106.
3. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 9.– М.: Просвещение, 2013.– С.85, 122.

Изучение активности ферментов, расщепляющих пероксид водорода

С.А. Ситников

Научный руководитель – учитель химии, биологии Л.С. Мочалова

Синеутесовский филиал МАОУ «Спасская СОШ»

*634051, Россия, Томская обл., Томский р-н, п. Синий Утес, ул. Парковая, 5,
lidiaoct@yandex.ru*

В процессе окисления органических веществ в организме образуется продукт – пероксид водорода (H_2O_2), который в больших концентрациях оказывает губительное действие для всего живого. Организм нужно защитить от этого крайне опасного соединения.

Такая защита есть. Это ферменты каталазы и пероксидазы, распространенные в клетках. Каталаза препятствует накоплению H_2O_2 , расщепляя пероксид водорода на воду и кислород, и играет защитную роль в клетке. Фермент функционирует с очень большой скоростью, одна его молекула расщепляет за 1 секунду 40000 молекул пероксида водорода. Фермент пероксидазы также расщепляет пероксид водорода, но гораздо медленнее [3].

Актуальность нашей работы заключается в том, что изучение активности каталазы в разных овощах поможет определению наиболее полезных из них для человека.

Формулировка проблемы и способы её решения

Мы не знаем, богаты ли наши овощи ферментом каталазой и как влияют на ее активность различные факторы.

Определение объекта и предмета исследования

В качестве объектов исследования нами были взяты соки овощей (картофель, морковь, капуста, свекла, лук).

Предметом исследования явилось изучение активности фермента каталазы в условиях воздействия на них различными факторами.

Цель работы: изучить изменение активности каталазы при воздействии на соки растений растворами солей тяжелых металлов и иных факторов

Задачи:

1. освоить методику изучения активности каталазы;
2. исследовать активность каталазы в соках разных овощей;
3. выяснить, какие факторы влияют на изменение активности каталазы;

4. выяснить, существуют ли активаторы и ингибиторы каталазы?

Гипотеза: так как ферменты являются белками, то активность каталазы должна изменяться от действия высокой температуры, спирта и солей тяжелых металлов.

Экспериментальная часть выполнялась газометрическим методом, который основан на учете количества кислорода, выделяющегося при разложении пероксида водорода. Если непосредственно измеряется объем газа, то такой метод называется газометрическим.[1]. В качестве факторов воздействия были взяты 2% растворы солей : поваренной соли (проверка безопасности), соли тяжелых металлов – меди, никеля, кобальта, свинца; спирт этанол и кипячение-как факторы, разрушающие ферменты.

В результате эксперимента нами были сделаны выводы:

1. Наибольшей ферментативной активностью по разложению пероксида водорода обладают из изученных: сок моркови, картофеля, капусты; меньшей – сок свеклы и лука.
2. Мы убедились, что подавляющее действие на ферменты растений оказали во всех случаях соли меди и свинца; этанол и кипячение; поваренная соль незначительно изменяла активность ферментов;
3. Мы убедились, что подавляющее действие на ферменты растений оказали во всех случаях соли меди и свинца; поваренная соль незначительно изменяла активность ферментов;
4. Кипячение соков растений во всех экспериментах вызывало разрушение ферментов.

Список литературы

1. Гольд В.М., Гаевский Н.А., Головина Т.И., Белова Н.П., Горбанева Т.Б. Электронный УМК. Физиология растений. Определение активности каталазы газометрическим способом.– Красноярск, ИПК СФУ, 2008. files.lib.stu-krasgu.
2. Влияние на каталитическую активность ферментов ингибиторов и катализаторов.– <http://biohimist.ru/osnovy-biokhimii/31-vlijanie-na-kataliticheskuyu-aktivnost-fermentov.html>.
3. Каталаза – чемпион катализа.– http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_medicine/14012.
4. Кобальт в организме человека.– <http://vitameal.ru/food.php?h=mco>.

Оценка экологического состояния реки Томь на участке село Коларово – поселок Синий Утес

Е.Д. Туктамышева

Научный руководитель – учитель биологии, химии Л.С. Мочалова

*Синеутесовский филиал МАОУ «Спасская СОШ»
634051, Россия, Томская обл., Томский р-н, п. Синий Утес, ул Парковая, 5,
lidiaoct@yandex.ru*

Целью исследования является оценка экологического состояния реки на участке с. Коларово – п. Синий Утес, выявление основных источников загрязнения и разработка предложений по проведению мероприятий по оздоровлению реки.

Задачи:

1. провести физико-химический анализ проб воды из р. Томи;
2. описать состояние берега участка реки;
3. описать состояние прибрежной растительности;
4. выявить загрязнения берега и причины загрязнения.

Методика исследования

Оценка экологического состояния проводилась на основе проведения физико-химического анализа воды, описания прибрежной растительности и состояния берега реки.

Вода для анализа собиралась в пластиковые бутылки в 1 метре от берега, исследовалась в тот же день, когда температура воды достигала комнатной.

Определение физических свойств воды

Цвет воды определяли в химическом стакане и сравнивали цвет пробы с цветом такого же объема дистиллированной воды при дневном освещении.

Интенсивность запаха воды определяли, заполнив колбу на 250 мл на 1/3 объема водой, закрывали пробкой и взбалтывали. Затем открывали колбу и осторожно, неглубоко вдыхая воздух, сразу же определяли характер проявления запаха и его интенсивность.

Прозрачность определяли с помощью стеклянного прозрачного цилиндра, диаметром 5 см., плоским дном и высотой 50 см. В цилиндр наливали воду на 10 см, располагали его на высоте около 4 см над черным текстом (12 шрифт) и путем добавления воды в цилиндр, устанавливали высоту, на которой текст начинает не различаться. Допустимая прозрачность питьевой воды не менее 30 см.

Заборы воды проводились на 6 участках, сразу изучались показатели.

Анализ химического состава воды визуальным колориметрическим методом «стандартных шкал»

Использовались реагентные индикаторные средства (РИС): тест-системы МЭТ (МедЭкоТест). Биоиндикация качества воды с использованием водорослей (альдоиндикация) Воду из каждого участка рассматривали под микроскопом, водные объекты фотографировали. В качестве индикаторов чистоты воды использовали объект – водоросли. Оценку производили, используя методическое пособие Лукашевич О.Д., Колбек М.В. [6].

Выводы

1. По физическим показателям вода бесцветная, прозрачная, без запаха
2. Химический анализ воды исследуемого участка Томи показал, вода Томи находится ниже уровне ПДК по хлоридам, сульфатам, нитратам, жесткости
3. Состояние береговой зоны:
 - геологический памятник природы «Синий Утес» в хорошем состоянии;
 - растительность береговой зоны представлена большим разнообразием видов, что свидетельствует о целостности и устойчивости экосистемы;
 - наблюдаются участки загрязнения бытовым мусором в местах отдыха;
 - наблюдаются участки эрозии береговой линии в местах рыбалки.
4. По наличию диатомовых водорослей водоем характеризуется как умеренно загрязненный.
5. Вдоль берега поставлены баннеры, запрещающие въезд автомобилей на береговую зону.

Список литературы

1. Достопримечательности Томской области.– http://tonkosti.ru/http://stirringtrip.com/tomsk/dostoprimechatelnosti/reka_tomq.html.
2. Загрязнение поверхностных водных объектов Кемеровской области.– http://gossmi.ru/page/gosl_158.htm.
3. Исследование качества воды двух рек Томской области Томь и Ушайка.–

<http://2003.vernadsky.info/works/e6/03087.html>.

4. Качество речных вод России.— <http://www.vevivi.ru/best/Kachestvo-rechnykh-vod-Rossii-ref81814.html>.
5. К ответу за реку.— <http://www.novokuznetsk.su/newspaper/71/39336/1286211756>.
6. Лукашевич О.Д, Колбек М.В. Социально-экологические проекты: как организовать экологический марафон.— Томск, ТГАСУ, 2008.

Круглый стол

Исследовательская деятельность школьников как средство формирования интереса к химическим специальностям

Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
Итатская средняя общеобразовательная школа
Россия, Томская обл., с. Томское, ул. Маяковского, 2, tomschool@mail.ru*

Меня, как и многих учителей химии, волнует вопрос, как повысить мотивацию школьников к химическому образованию, к выбору химической специальности? Какие в школе есть возможности для работы в этом направлении?

Одним из путей решения этой проблемы является привлечение обучающихся к исследовательской деятельности по химии. В нашей школе уже с пятого класса школьники выполняют исследовательские работы на базе школьного кабинета химии.

С особым желанием и интересом ребята 5–6 класса выполняют эксперимент, проводят исследование согласно методике, получают первые навыки работы с химической посудой и лабораторным оборудованием, учатся выполнять простейшие операции: взвешивание, растворение, фильтрование, выпаривание, прокаливание. На этапе обработки данных эксперимента вычисляют массовые доли веществ, знакомятся с названиями и химическими формулами некоторых веществ.

Для учащихся 7–8 классов разработан курс «Юный химик-исследователь». Школьники этого возраста уже приступили к изучению предмета «Химия», их исследования содержат обоснования в виде уравнений и расчетов по ним. Ребята 9–11 классов занимаются неорганическим синтезом, анализом и синтезом органических веществ, изучением нанотехнологий.

Для выполнения исследований в школе имеется достаточная материально-техническая база: реактивы и лабораторное оборудование,

цифровые химические лаборатории PROLog и Архимед, НаноБокс.

Защищая выполненные исследовательские работы на конференциях, дети, приобщаясь к научному творчеству, обсуждают работы, знакомятся с исследованиями учащихся из других школ.

Уже с 7–8 класса наши юные исследователи выступают на всероссийской конференции школьников «Юные исследователи – науке и технике», которую проводит Томский политехнический университет. Кроме работы секций, здесь всегда проходят экскурсии и мастер-классы на кафедрах химических специальностей. Беседы с учеными, современные лаборатории, завораживающие эффектные демонстрации разных явлений всегда привлекают школьников. Ребята начинают интересоваться специальностями вуза, выясняют, кем и где смогут работать после получения образования.

В беседах с учениками всегда привожу примеры профессионального определения наших выпускников. При изучении на уроках тем о химическом производстве, рассказываю о предприятиях, где работают выпускники, демонстрирую высланные ими фотографии заводов, цехов. Конечно, школьников волнуют вопросы о зарплате, карьерном росте. И в этом случае есть яркие примеры наших выпускников – гордости школы. Когда выпускники-студенты и уже специалисты приходят в школу, предлагаю им провести беседу со старшеклассниками о химических специальностях, об условиях работы.

Как показывает многолетняя практика, ученики, которые занимались исследовательской деятельностью по химии, как правило, по окончании школы осознанно выбирают химическую специальность вузов. И, самое главное, по окончании вуза работают по специальности, занимаются наукой.

Вовлечение школьников в исследовательскую деятельность по химии

Л.С. Мочалова

Синеутесовский филиал МАОУ «Спасская СОШ»
634051, Россия, Томская обл., Томский р-н, п. Синий Утес, ул Парковая, 5,
lidiaoct@yandex.ru

*Давно замечено, что таланты являются
всюду и всегда, где и когда существуют
условия, благоприятные для их развития*

Г.В. Плеханов

Исследовательская деятельность учащихся в любой предметной области начинается с проявления интереса (мотив). Этот интерес можно стимулировать, привлекая учащихся к выполнению викторин, олимпиад, конкурсов, творческих заданий и участию в конференциях.

Каждый год кафедра ЕНО ТОИПКРО предлагает для учащихся 1–4, 5–7, 8–11 классов заочную викторину по химии «Химия вокруг нас». Познавательные задания и маленький домашний эксперимент в этих викторинах вызывает интерес у небольшой группы учащихся; с этими учащимися работают индивидуально, возможно, интерес к химии у них останется устойчивым.

В настоящее время доступны различные дистанционные интернет-олимпиады не только по химии, но и межпредметного характера. В тесной связи с учителем физики мы организуем выполнение таких олимпиад. Часто задания являются отправной точкой для проведения эксперимента, изучения дополнительной литературы.

Второй год с учащимися школы участвуем в межрегиональном конкурсе молодых химиков «Vita», организованном ТПУ. Задания заочного тура учащиеся решили выполнить экспериментально: выдвигались гипотезы, проводились опыты – мини-исследования.

Проводить исследовательские работы с учащимися по химии в условиях малокомплектной школы со старым оборудованием сложно. Необходимо совместить интересы и возможности ребенка, наличие оснащения и сохранить научность и достоверность эксперимента. Мне, как учителю, приходится просматривать большое количество методик исследований и адаптировать их к условиям школы.

Учитывая тот факт, что я являюсь также учителем биологии, исследовательские работы моих учащихся часто соединяют в себе и химию, и биологию, и экологию. Работая с конца 2010 года в Синеутесовской

школе, мы с учащимися смогли выполнить исследовательские работы, которые были признаны победителями на областном, региональном и на Всероссийском уровне (ТПУ).

Основной метод работы учителя с учащимися – индивидуальное сопровождение.

2010/11 год – работа с ученицей 10 класса – Екатериной Г. Выполнение исследовательской работы «Изучение влияния кислотных осадков на окружающую среду». Выполняется эксперимент по сжиганию навески серы в колбе и выяснению влияния данного раствора на кутикулу листьев герани, хлорофитума и пиперомии. Выступления на конференциях.

2011/12 год – подготовка ученицы к сдаче ЕГЭ по химии и биологии. Поступление в Сиб. медГУ.

2010/11 год – работа с учеником 9 класса Ильей К. Выполнение исследовательской работы «Определение нитратов в растительных объектах». Выполняется серия опытов по реакции раствора дифениламина в серной кислоте с соками овощей из разных местностей произрастания. Выступления на конференциях.

2012/13 год – выполнение с Ильей К (10 кл) исследовательской работы «Исследование наличия искусственных красителей в некоторых продуктах питания». Исследования соков производилось по изменению окраски в результате изменения pH среды в результате добавления раствора аммиака. Выступления на конференциях.

2013/14 год – подготовка учащегося к экзаменам и поступление в ТПУ (химические технологии).

С 2011 года начинаю работать с учеником Серафимом С.

В 3 классе выполняем исследовательскую работу «Индикаторы вокруг нас», в 4 классе – «Коррозия металлов в жидких средах», в 5–6 классе – «Изучение активности ферментов, разрушающих пероксид водорода». Несмотря на малый возраст, у учащегося проявляется большой интерес к эксперименту, а малодоступный для его возраста объем химических знаний компенсируем развитием интереса к объектам науки. За выступления на конференциях (в том числе и ТПУ) он имеет грамоты и дипломы.

Параллельно с исследованиями химического характера мной осуществляется руководство исследовательскими работами учащихся в области охраны окружающей среды с применением методов химического анализа, например: «Оценка экологического состояния реки Томь на участке – с. Коларово – п. Синий Утес», «Исследование экологическо-

го состояния родника с. Коларово Томского района». С этими исследовательскими работами и другими учащиеся становятся победителями разных уровней конкурсов и конференций, что подтверждает уровень развития исследовательских компетенций.

Авторский указатель

Абрамов А.О.	3	Бырина Е.Ю.	258
Абрамов С.В.	147	Бычков С.И.	117, 131
Абызова Е.А.	155	Васильева А.А.	28
Акимов А.С.	5, 63	Васильева М.М.	153
Алифоренко Д.В.	323	Вачадзе Тамара	327
Алтынов А.А.	7	Вдовыченко В.В.	175
Аникин В.В.	244	Великоречина Л.Е.	165
Ануфриев Р.В.	9	Верлинский М.В.	329
Анюшина К.А.	246	Власенко Ю.А.	30
Апалькова Е.В.	106	Волгин И.А.	331
Апальков Г.А.	106	Волков М.А.	32
Архипов Г.С.	11	Восмериков А.В.	242
Асатурян Д.Э.	13	Вторушина О.О.	155
Базарова Ж.Б.	246, 248, 261	Гавриков А.А.	77
Бакулева В.И.	278	Газиева Е.А.	163
Барановский К.Р.	325	Ганиев Р.И.	333
Басюрина И.С.	15	Гвоздков Е.Л.	261
Бахтина Е.С.	17	Герман Д.Ю.	244
Башарова А.Ю.	149	Гесс Т.А.	269
Бекетов М.А.	144	Гисматулина Ю.А.	263
Беккер А.В.	329	Гладченко Т.М.	34
Белевич О.Э.	144	Глик П.А.	36
Березовская А.А.	250	Глотова В.Н.	278, 291, 309, 311, 345
Бесенбаев А.Р.	269	Глызина Т.С.	158
Бестужева Д.В.	252, 313	Горенинский С.И.	265
Бизякина Д.А.	19	Горчаков Э.В.	158
Богданов И.А.	7	Грязнова И.А.	38
Боженкова Г.С.	254, 315	Губа Л.В.	108
Бойченко С.С.	22	Даниленко Н.В.	267, 307
Булыгина К.А.	151	Дегтярев Д.Н.	269
Бурлуцкий Н.П.	24	Дмитриева А.С.	291, 311
Бурумбаева Г.Р.	26	Довгий И.И.	108
Бурый Д.С.	280	Долганов И.М.	32
Бухарева П.Б.	256	Досычева Е.А.	22

Дубок Т.А.	368	Курилова А.А.	167
Дьякова Н.А.	159	Курская Д.А.	246
Евсеева Т.П.	273	Куталова А.В.	155
Егорова А.В.	161	Кухленкова Н.О.	244
Егошина А.В.	163	Куцук В.И.	274
Екименко А.С.	58	Лазоренко О.С.	28
Емельянова Н.В.	271	Лаштур А.Л.	115
Ерещенко Э.Б.	40	Левашов А.С.	280
Ефрюшин Д.Д.	273	Леонтьева А.А.	285
Жабин А.Ю.	106	Липин А.А.	287
Жидкова Е.А.	289	Литвинец И.В.	58
Журавлев Н.А.	110	Литвинов И.И.	117
Зайцева Е.В.	42	Литовкин С.В.	119, 125
Заманова М.К.	274, 278, 291, 303	Логунова А.Н.	289
Зинихина Д.А.	339, 341	Лукьянов А.Е.	291
Зиновьев А.Л.	276	Лыткина Д.Н.	250
Зоравнятных К.О.	343	Ляпков А.А.	303
Зуева Е.О.	44, 46	Ляпунов А.Ю.	108
Иванова П.А.	355	Малютин Л.Н.	121
Иженбина Т.Н.	278, 309, 311, 345	Мартемьянова И.В.	169
Кабдылманатов Е.К.	111	Машина В.В.	99
Карпова А.М.	50	Мельникова Т.В.	256
Касаткина Т.Б.	280	Мельников Я.Ю.	61
Кинякин Е.В.	111	Меховникова А.С.	246
Киргина М.В.	83	Михайлова Н.А.	123
Кирсанова И.В.	163	Морозов М.А.	5, 63
Киселева С.В.	67	Мочалова Л.С.	370
Кислицкая Е.Р.	246	Мусина А.	65
Клевцова М.В.	283	Мындра А.А.	159
Климова Т.А.	165	Назарова Г.Ю.	67
Ключников А.С.	158	Нгуен Ван Тхань	293
Ковзель К.О.	113	Нгуен Суан Тьук	295
Колегов В.А.	345	Нгуен Туан Ань	186
Колмагоров В.В.	347	Небогина Н.А.	69
Красноярова Н.А.	183	Новикова Е.М.	351
Кривцова Н.И.	30, 42, 91, 101	Новиков Д.О.	280
Кривцов Е.Б.	81	Носков Ю.А.	144
Крутей А.А.	9, 51, 69	Нурмаканова А.Е.	22, 79
Кузьменко М.А.	349	Нурмаканова Е.А.	77
Кузьмина К.И.	53	Обмуч К.В.	119, 125

Осипова Д.О.	353	Смирнова Т.В.	89
Остроухова Я.В.	355	Смирнов С.И.	106
Павлов А.В.	357	Смороков А.А.	135
Пак Л.О.	127	Соболев В.И.	133
Пангина М.В.	297	Станкевич К.С.	265, 267, 307
Панкова Ю.В.	129, 137, 139	Стебенева В.И.	67
Паппел К.Х.	71	Субботина Д.А.	155
Пастухов А.А.	131	Таракановская А.Н.	261
Печенов Е.Е.	171	Тарновская О.Д.	261
Пименова А.С.	147	Татаурщиков А.А.	91
Писарев М.О.	32	Терек С.В.	181
Платонов В.В.	36	Терновая И.С.	50
Полосков А.В.	167	Тимонина А.В.	175
Помазкина О.И.	173	Титова Н.Г.	309, 311
Попков А.С.	258	Туктамышева Е.Д.	365
Попок Е.В.	34	Тулина Н.Л.	93
Потешкина О.О.	273	Уваров Е.А.	315
Похарукова Ю.Е. ...	299, 319, 321	Утепбаева Ш.А.	95
Проневич А.Ю.	73	Филатова Е.Г.	173
Пушкарева К.И.	175	Филатов Д.С.	129, 137, 139
Пятова Д.Ю.	177	Филиппова М.Ю.	313
Распутин И.В.	133	Филиппова Т.В.	97
Ребекевша Б.	301	Фоменко А.Н.	285
Резанович Д.А.	359	Харченко С.В.	244
Реттих Н.Е.	175	Хахулин П.А.	315
Романова Е.В.	258	Цивка Р.Р.	142
Русаков Д.А. ..	274, 301, 303, 315	Чан Туан Хоанг	186
Рыжова Н.С.	75	Чегринцев С.Н.	129, 137, 139
Рябиков А.Е.	179	Чеканцев Н.В.	79
Сазонов С.М.	357	Чередниченко О.А.	99
Салищева А.А.	71, 77, 79	Чиркова Д.Ю.	183
Самойленко В.В.	65	Чудинова А.А.	71, 77
Свириденко Н.Н.	81	Чудинова М.А.	317
Свиридова Е.В.	83	Чучковская М.С.	75
Сейдмұхамедқызы Д.	85	Шабалина А.С.	273
Семендеева Е.А.	133	Шаповалова Е.Г.	250
Семенцова М.А.	87	Шарипов З.И.	147
Силин В.А.	361	Шахова Н.Б.	186
Синев А.Э.	305	Шевченко Г.А.	101
Ситников С.А.	363	Шибашов А.В.	287

Шкарин А.А.	276, 319, 321	Mashina V.V.	207
Щукина К.Е.	188	Menshov P.V.	209
Юрченко Ю.А.	144	Mironova I.A.	211
Ядревская Н.Н.	104	Nazarova G.Y.	231
Якимова В.А.	313	Neutsch L.	240
Яковлева Я.С.	261	Nguyen Xuan Thuc	213
Яркова А.В.	276, 319, 321	Pechenov E.E.	215
Ященко И.Г.	183	Poharukova Y.E.	217
Bobrovnikova A.A.	190	Poltoranina A.P.	219
Borovikova Ya.S.	217	Popova N.V.	221
Cherednichenko O.A.	207	Pronevich A.Yu.	223
Cherepanova A.I.	192	Przylucka A.	240
Cherkashina K.Y.	219	Pugovkina Yu.S.	225
Chulkova I.V.	195	Sakhnevich B.V.	227
Derina K.V.	195	Shmidt A.E.	230
Dubrovin A.V.	203	Stebeneva V.I.	231
Gabor F.	240	Sukhoroslova E.V.	201
Glik P.A.	197	Taishibekova Y.K.	195
Glotova V.N.	199	Toropkov N.E.	234
Iadykina A.B.	201	Vasilieva E.V.	236
Izhenbina T.N.	199	Vinogradov N.V.	238
Karelina N.V.	203	Yarkova A.V.	217
Karelin V.A.	203	Yemelyanova T.V.	240
Kiseleva S.V.	231	Yusubova R.Y.	211
Kotsiurko R.V.	205	Zamanova M.K.	199
Krutas D.S.	199		

Содержание

Секция 4 Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья.....3

Новые композиционные материалы для очистки нефтей от гетероатомных компонентов А.О. Абрамов.....	3
Синтез и свойства механически активированных массивных дисульфидов молибдена А.С. Акимов, М.А. Морозов	5
Методика расчета низкотемпературных свойств гидроочищенных дизельных фракций А.А. Алтынов, И.А. Богданов	7
Структурно-механические свойства высокопарафинистой нефти, обработанной в высокочастотном акустическом поле Р.В. Ануфриев, А.А. Крутей	9
Исследование влияния технологических параметров на процесс обезвоживания и обессоливания нефти в электрическом поле Г.С. Архипов.....	11
Подбор эффективного ингибитора для предотвращения солепарафиновых отложений Д.Э. Асатуриян	13
Моделирование технологической схемы установки первичной подготовки нефти И.С. Басюрина.....	15
Определение группового состава нефти с использованием тонкослойной хроматографии и пламенно-ионизационного детектора Е.С. Бахтина	17
Определение термодинамических закономерностей процесса сульфирования линейных алкилбензолов олеумом Д.А. Бизякина	19

Использование методов квантовой химии для оценки термодинамических и кинетических параметров реакций процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами С.С. Бойченко, А.Е. Нурмаканова, Е.А. Досычева	22
Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа в процессе получения жидких углеводородов из синтез-газа Н.П. Бурлуцкий	24
Составление композиций из поверхностно активных веществ для устранения асфальтенопарафиновых отложений Г.Р. Бурумбаева	26
Влияние комплексного воздействия на структурно-механические свойства высокопарафинистой нефти А.А. Васильева, О.С. Лазоренко	28
Окисляемость масляных смазочно-охлаждающих жидкостей Ю.А. Власенко, Н.И. Кривцова	30
Моделирование работы аппаратов установки подготовки газа и газового конденсата в технологии низкотемпературной сепарации М.О. Писарев, И.М. Долганов, М.А. Волков	32
Изучение влияния физических свойств ультрадисперсных железных катализаторов на синтез жидких углеводородов методом Фишера-Тропша Т.М. Гладченко, Е.В. Попок	34
Исследование влияния режима эксплуатации катализатора дегидрирования на его регенеративную способность П.А. Глик, В.В. Платонов	36
Предпроектная оптимизация схемы фракционирования нефти И.А. Грязнова	38
Разработка способов десульфуризации трансформаторных масел Э.Б. Ерещенко	40
Физико-химические и молекулярные параметры нефтей Арчинского месторождения Е.В. Зайцева, Н.И. Кривцова	42
Программа перспективного развития Ангарской промышленной площадки Е.О. Зуева	44

Перепрофилирование установки получения МТБЭ на получение новой продукции Е.О. Зуева	46
Теоретические и экспериментальные исследования методов расчета детонационной стойкости бензинов А.М. Карпова, И.С. Терновая	50
Моделирование процессов перемешивания нефти в резервуаре А.А. Крутей	51
Кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиафенового ряда К.И. Кузьмина	53
Влияние ингибирующей присадки на вязкостно-температурные свойства нефтяных дисперсных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов И.В. Литвинец, А.С. Екименко	58
Характеристика жидких продуктов термического растворения горючего сланца Чим-Лоптюгской площади бензолом в сверхкритических условиях Я.Ю. Мельников	61
Синтез массивных катализаторов конверсии тяжелого сырья и их активность М.А. Морозов, А.С. Акимов	63
Особенности состава и свойств сланцевой нефти баженской свиты Западной Сибири А.Д. Мусина, В.В. Самойленко	65
Определение кинетических параметров процесса каталитического крекинга Г.Ю. Назарова, С.В. Киселева, В.И. Стебенева	67
Влияние структурно-механических свойств эмульсий на процесс агрегации асфальтенов АСПО Н.А. Небогина, А.А. Крутей	69
Моделирование работы промышленной установки получения кумола К.Х. Паппел, А.А. Салищева, А.А. Чудинова	71
Прогнозирование оптимального соотношения технологических параметров процесса каталитической гидродепарафинизации А.Ю. Проневич	73

Изучение кинетики осадкообразования высокопарафинистой нефти, обработанной присадкой и магнитным полем Н.С. Рыжова, М.С. Чучковская.....	75
Оптимизация расхода токсичного и коррозионно-активного катализатора в технологии получения кумола А.А. Чудинова, А.А. Салищева, А.А. Гавриков, А.Е. Нурмаканова....	77
Разработка программы диагностики причин отклонений установки сернокислотного алкилирования А.А. Салищева, А.Е. Нурмаканова, Н.В. Чеканцев.....	79
Термолиз предварительно озонированных природных битумов способ деструкции смол и асфальтенов Н.Н. Свириденко, Е.Б. Кривцов.....	81
Корректировка рецептур смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы Е.В. Свиридова, М.В. Киргина.....	83
Обезвоживание битуминозной нефти Д. Сейдмұхамедқызы.....	85
Исследование окисляемости смазочно-охлаждающих жидкостей М.А. Семенцова.....	87
Разработка модели типового рабочего места при адаптации ЛИС «Химик-аналитик» для нефтегазовой промышленности Т.В. Смирнова.....	89
Программная реализация решения обратной кинетической задачи для процесса гидроочистки дизельного топлива А.А. Татаурщиков, Н.И. Кривцова	91
Анализ вариантов реконструкции УКПГ путем моделирования в среде Petro-SIM Н.Л. Тулина	93
Оптимизация технологических параметров изомеризации пентан-гексановой фракции методом покоординатного спуска Ш.А. Утепбаева	95
Исследование влияния расхода деэмульгатора на разрушение водонефтяной эмульсии при промышленной подготовке нефти Т.В. Филиппова	97
Разработка модели реактора цеоформинга В.В. Машина, О.А. Чередниченко	99

Взаимосвязь содержания сернистых соединений с противоизносными свойствами дизельных топлив Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова	101
Результаты комплексной физико-химической обработки высокопарафинистой нефти Н.Н. Ядревская.....	104
Секция 5 Химическая технология редких элементов	106
Сравнительная оценка технологических приемов извлечения платиноидов при осветлении продукта кислотного вскрытия ОЯТ А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, Г.А. Апальков, Е.В. Апалькова	106
Селективность извлечения цезия сорбентом на основе дибензо-24-краун-8 И.И. Довгий, Л.В. Губа, А.Ю. Ляпунов.....	108
Получение диоксида тория ядерной чистоты Н.А. Журавлев	110
Экологически чистый и безопасный способ нанесения металлических покрытий на диэлектрики Е.К. Кабдылманатов, Е.В. Кинякин	111
Исследование осаждения урана из сульфатных растворов К.О. Ковзель.....	113
Получение диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки из растворов содержащих фтораммонийные комплексные соли титана А.Л. Лаштур	115
Разработка способов дезактивации поверхности ТВС и методики контроля альфа-загрязненности поверхности ТВС с МОКС-топливом для РУ БН-800 И.И. Литвинов, С.И. Бычков	117
Синтез фосфатов РЗЭ и исследование их взаимодействия с бифторидом аммония С.В. Литовкин, К.В. Обмуч	119
Использование гидрофторида аммония для переработки флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата Л.Н. Малютин.....	121

Исследование кинетических закономерностей взаимодействия хлоридов щелочных металлов с трифторидом брома Н.А. Михайлова	123
Исследование вскрытия монацитового концентрата бифторидом аммония К.В. Обмуч, С.В. Литовкин	125
Экстракция иттрия, скандия и редкоземельных металлов бинарными реагентами Л.О. Пак.....	127
Сорбция карбонат иона на анионообменной смоле Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев.....	129
Определение технологических параметров процесса снаряжения и герметизации твэлов на основе МОКС-топлива на ФГУП ФЯО «ГХК» А.А. Пастухов, С.И. Бычков	131
Синтез тетрафторобромата бария и определение его теплоемкости Е.А. Семендеева, И.В. Распутин, В.И. Соболев	133
Получение ZrO_2 из микроволокон $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ А.А. Смороков	135
Исследование взаимодействия шеелита с бифторидом аммония Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев.....	137
Исследование взаимодействия ферберита с бифторидом аммония Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев.....	139
Изучение взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с тетрафтороброматом калия Р.Р. Цивка	142

Секция 6 Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов 144

Изучение токсических эффектов загрязнителей на популяционном и ценоотическом уровнях: современные методы экотоксикологических исследований Ю.А. Носков, О.Э. Белевич, Ю.А. Юрченко, М.А. Бекетов, S. Knillmann, N.C. Stampfli, M. Liess	144
Адсорбция углеводородов природными сорбентами С.В. Абрамов, З.И. Шарипов, А.С. Пименова	147

Автоматизированный контроль содержания хлорид-ионов в сточных водах А.Ю. Башарова.....	149
Экологический мониторинг содержания хрома (VI) и железа (III) в природных и сточных водах К.А. Булыгина	151
Сорбция радионуклидов из водных сред композитными сорбентами на основе металлических нанотрубок М.М. Васильева.....	153
Сорбенты на основе лузги гречихи для очистки воды от соединений никеля О.О. Вторушина, Д.А. Субботина, Е.А. Абызова, А.В. Куталова	155
Контроль содержания висмута у животных с применением вольтамперометрии А.С. Ключников, Т.С. Глызина, Э.В. Горчаков	158
Экологическая оценка безопасности сбора дикорастущего лекарственного растительного сырья Центрального Черноземья на примере Воронежской области Н.А. Дьякова, А.А. Мындра.....	159
Исследование группового состава торфа месторождения «Газопроводное» А.В. Егорова.....	161
Концентрирование на фталоцианине меди антиоксидантной фракции ягодных соков И.В. Кирсанова, Е.А. Газиева, А.В. Егошина.....	163
Исследование конденсации п-толуидина с нитробензолом в щелочной среде Т.А. Климова, Л.Е. Великоречина.....	165
Обеззараживание воды наносекундным электронным пучком А.А. Курилова, А.В. Полосков	167
Извлечение микробиологических загрязнений из водных растворов И.В. Мартемьянова	169
Исследование загрязненной почвы нефтью шапшинской группы месторождений Е.Е. Печенов.....	171
Перспективы применения природных цеолитов в очистных технологиях воды О.И. Помазкина, Е.Г. Филатова	173

Изучение сорбции ионов меди на сорбентах из отходов растениеводства А.В. Тимонина, К.И. Пушкарева, Н.Е. Реттих, В.В. Вдовыченко.....	175
Распределение углеводов в пресном и соленом озерах юга Западной Сибири Д.Ю. Пятова.....	177
Фотокаталитическая деградация растворимых органических веществ с применением металлсодержащих композитов на керамической основе А.Е. Рябиков	179
Адсорбционная технология очистки сточных вод от соединений никеля и кобальта С.В. Терек	181
Проблемы рационального использования вязких и тяжелых нефтей российской арктики Д.Ю. Чиркова, Н.А. Краснаярова, И.Г. Яценко	183
Наноразмерные продукты импульсной электроэрозии металлов в процессах очистки воды Чан Туан Хоанг, Нгуен Туан Ань, Н.Б. Шахова	186
Применение торфа месторождения Газопроводное в качестве сырья для медицинского препарата Торфот К.Е. Щукина.....	188

Секция 7 Химия и химическая технология (на английском языке)..... 190

Synthesis and thermal study of crystalline products of interaction of gadolinium nitrate with tetra(isorhodanate)diaminechromate (III) ammonium in an aqueous organic medium A.A. Bobrovnikova	190
The influence of a type of a metal component on glaze colorin A.I. Cherepanova.....	192
The modified electrode for the determination of cholestero I.V. Chulkova, K.V. Derina, Y.K. Taishibekova.....	195
Operational analysis of the installation for olefin production with changing of hydrogen-containing gas flo P.A. Glik	197

Comparison of HPLC, GPC and MS-TOF techniques for determination of the average molecular mass of PLA oligomer V.N. Glotova, M.K. Zamanova, D.S. Krutas, T.N. Izhenbina	199
Spectroscopic Methods Applied to the Characterization of Phenol Oxidation Intermediates E.V. Sukhoroslova, A.B. Iadykina	201
Titanium powder segregation from electrolyte precipitate V.A. Karelin, A.V. Dubrovin, N.V. Karelina	203
Efficiency criteria of the system operation “ tubular heat exchanger + pump” under scale formation conditions R.V. Kotsiurko	205
Mathematical modeling of hydrocarbons conversion kinetics on zeolite catalysts V.V. Mashina, O.A. Cherednichenko	207
Anti-turbulent additives to oil and petroleum products P.V. Menshov	209
Potassium 4-Iodylbenzenesulfonate (PIBS) as a convenient water-soluble reagent based on hypervalent iodine I.A. Mironova, R.Y. Yusubova	211
Research mechanical and tribotechnical properties of composites “uhmwpe-ptfe” Nguyen Xuan Thuc	213
Investigation of contaminated soil by oil of Shapshinskaya group of oilfield E.E. Pechenov	215
Obtaining lactide in the presence para-toluene sulfonic acid Y.E. Poharukova, A.V. Yarkova, Ya.S. Borovikova	217
Study of physical and mechanical ash properties of Krasnokamensk power station A.P. Poltoranina, K.Y. Cherkashina	219
Mathematical model developing of heat exchanger block in low temperature separation scheme N.V. Popova	221
Calculation of optimal ratios between temperature and hydrogen containing gas consumption in the catalytic dewaxing process by using the mathematical model A.Yu. Pronevich	223

High temperature and heat insulated calcium silicate materials Yu.S. Pugovkina	225
Development the logical algorithm for optimal gasoline blending Bogdan V. Sakhnevich	227
Combined Oxidation Processes Application for Organic Synthesis A.E. Shmidt	230
Reaction range definition of vacuum distillate crackin V.I. Stebeneva, S.V. Kiseleva, G.Y. Nazarova	231
Influence of physical and chemical characteristics and moulding conditions of clay matter in claydite technology N.E. Toropkov	234
The study of qualitative characteristics of coal concentrates used in the charge coke production E.V. Vasilieva	236
The use of hydrogen peroxide for the study of redox catalysis N.V. Vinogradov	238
Expression of hydrophobins for protective coating of polymeric nanoparticles for drug delivery T.V. Yemelyanova, A. Przylucka, L. Neutsch, F. Gabor	240

Секция 8 Химическая технология полимерных материалов... 242

Высококремнеземные цеолиты – эффективные катализаторы для процессов получения мономеров А.В. Восмеригов	242
Исследование композиций, включающих циклоалифатическую нефтеполимерную смолу и дициклические силильные производные Д.Ю. Герман, В.В. Аникин, С.В. Харченко, Н.О. Кухленкова	244
Полимеризация дициклопентадиена под действием многокомпонентных комплексов на основе титаноцена Ж.Б. Базарова, Е.Р. Кислицкая, К.А. Анюшина, А.С. Меховникова, Д.А. Курская	246
Исследование комплексообразования титаноцена с диэтилалюминийхлоридом Ж.Б. Базарова	248
Получение волокнистого композита на основе поли-L-лактида и гидроксиапатита А.А. Березовская, Е.Г. Шаповалова, Д.Н. Лыткина	250

Использование нефтеполимерной смолы в стабилизации водомасляной эмульсии Д.В. Бестужева	252
Полимеры на основе производных норборнена Г.С. Боженкова.....	254
Влияние борной кислоты на газообразные продукты термоокислительной деструкции эпоксидных композитов П.Б. Бухарева, Т.В. Мельникова.....	256
Поверхностный молекулярный импринтинг галангина в наносферы диоксида титана Е.Ю. Бырина, А.С. Попков, Е.В. Романова	258
Структурные превращения в тонких пленках полидициклопентадиена на воздухе Е.Л. Гвоздков, А.Н. Таракановская, О.Д. Тарновская, Я.С. Яковлева, Ж.Б. Базарова	261
Нитраты целлюлозы из мискантуса Ю.А. Гисматулина	263
Иодосодержащие материалы на основе полимолочной кислоты С.И. Горенинский, К.С. Станкевич	265
Модифицирование поверхности поликапролактона для увеличения гидрофильных свойств Н.В. Даниленко, К.С. Станкевич	267
Привитая сополимеризация атактического полипропилена с виниловыми мономерами Д.Н. Дегтярев, А.Р. Бесенбаев, Т.А. Гесс	269
Сравнительная характеристика покрытий на основе нефтеполимерных смол и битумного раствора Н.В. Емельянова	271
Исследование адсорбции метиленового голубого на химически модифицированных продуктах технических лигнинов Д.Д. Ефрюшин, Т.П. Евсеева, А.С. Шабалина, О.О. Потешкина	273
Хроматографическое исследование процесса окисления стабилизированного дициклопентадиена М.К. Заманова, В.И. Куцук, Д.А. Русаков.....	274
Получение лактида в инертной атмосфере А.Л. Зиновьев, А.В. Яркова, А.А. Шкарин.....	276
Очистка лактида-сырца методом перекристаллизации Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева, М.К. Заманова	278

Изучение прочности при изгибе эпоксидных композитных материалов на основе модифицированных наполнителей Т.Б. Касаткина, А.С. Левашов, Д.О. Новиков, Д.С. Бурый.....	280
Модификация сульфатного лигнина ацилирующей смесью «толуол-бензойная кислота-тионилхлорид» М.В. Клевцова	283
Исследование поверхностных свойств компонентов полимерной композиции для кабельной изоляции А.Н. Фоменко, А.А. Леонтьева	285
Кинетика сополимеризации натриевой соли метакриловой кислоты с метакриламидом А.А. Липин, А.В. Шибашов	287
Исследование процесса старения ароматических нефтеполимерных смол Е.А. Жидкова, А.Н. Логунова	289
Перекристаллизация лактида из смешанных растворителей А.Е. Лукьянов, В.Н. Глотова, А.С. Дмитриева, М.К. Заманова	291
Синтез нитрованных нефтеполимерных смол для получения антикоррозионных материалов Нгуен Ван Тхань	293
Влияние полиамида на некоторые свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена Нгуен Суан Тьук.....	295
Получение покрытий на основе непредельных нефтеполимерных смол и изучение их свойств М.В. Пангина.....	297
Синтез циклических эфиров оксикарбоновых кислот Ю.Е. Похарукова	299
Влияние воздействия выдержки полидициклопентадина в агрессивных минеральных средах на значения ударной вязкости по Изоду Б. Ребекевша, Д.А. Русаков.....	301
Исследование закономерностей окисления дициклопентадиена с различными стабилизирующими добавками, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором Д.А. Русаков, М.К. Заманова, А.А. Ляпков	303
Протонпроводящие мембраны для топливных элементов А.Э. Синев	305

Многослойные функциональные биоматериалы на основе полимолочной кислоты К.С. Станкевич, Н.В. Даниленко	307
Растворимость олигомера молочной кислоты Н.Г. Титова, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина	309
Регенерация растворителей из маточного раствора Н.Г. Титова, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина, А.С. Дмитриева	311
Олигомеризация дициклопентадиенсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, Д.В. Бестужева	313
Исследование реокинетики полимеризации производных норборнена П.А. Хахулин, Д.А. Русаков, Г.С. Боженкова, Е.А. Уваров.....	315
Способы получения высокомолекулярного полилактида М.А. Чудинова	317
О терминологии в области биоразлагаемых полимеров А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова.....	319
Влияние вакуума на выход лактида А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова, А.А. Шкарин.....	321
Секция 9 Химия и химическая технология (для школьников).....	323
Оптимизация реагентного метода обезжелезивания подземных вод Томской области Д.В. Алифоренко	323
Огнетушитель своими руками К.Р. Барановский	325
Жидкостекольный гель для противопожарных стекол Вачадзе Тамара	327
Гидродинамика жидкофазного процесса алкилирования бензола пропиленом М.В. Верлинский, А.В. Беккер	329
Определение качества фруктовых соков И.А. Волгин	331
Изучение влияния физических факторов на растения Р.И. Ганиев	333

Оценка антропогенного воздействия на береговую зону Кантатского водохранилища г. Железногорска Красноярского края Д.А. Зинихина	339
Исследование некоторых свойств косметических кремов Д.А. Зинихина	341
Исследование экологического состояния родника села Коларово Томского района К.О. Зоравнятных	343
Растворимость олигомера и циклического эфира молочной кислоты В.А. Колегов, В.Н. Глотова, Т.Н. Иженбина	345
Влияние би-функционального сомомера на температуру стеклования полимеров на основе производных норборнена В.В. Колмагоров	347
Исследование эффективности разрыхлителей теста на основе гидрокарбоната натрия М.А. Кузьменко	349
Сорбционные свойства природных сорбентов Е.М. Новикова	351
Изучение условий получения дисперсии наночастиц золота Д.О. Осипова	353
Качество молока и творога П.А. Иванова, Я.В. Остроухова	355
Изучение адсорбционной емкости природных сорбентов А.В. Павлов, С.М. Сазонов	357
Исследование применения диоксида титана на основе его свойств Д.А. Резанович	359
Исследование состава раковин морских моллюсков В.А. Силин	361
Изучение активности ферментов, расщепляющих пероксид водорода С.А. Ситников	363
Оценка экологического состояния реки Томь на участке село Коларово – поселок Синий Утес Е.Д. Туктамышева	365

Круглый стол

Исследовательская деятельность школьников как средство формирования интереса к химическим специальностям Т.А. Дубок.....	368
--	-----

Вовлечение школьников в исследовательскую деятельность по химии Л.С. Мочалова	370
---	-----

Авторский указатель.....	373
---------------------------------	------------

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XVI Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых,
посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва

Том 2

Редактор *Е.Н. Ивашкина*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *Е.М. Юрьев*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 20.05.2015. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 22,80. Уч.-изд. л. 20,62.
Заказ 339-15. Тираж 200 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



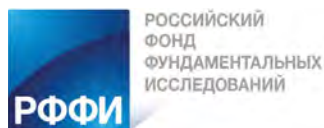
ИЗДАТЕЛЬСТВО 

ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7(3822) 56-35-35, www.tpu.ru

ХХТ-2015



При поддержке:



Министерство образования и науки РФ
Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов
Институт физики высоких технологий
Физико-технический институт

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ