

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



ISSN 1684-8519

ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Том 321, № 3, 2012

Химия

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ

г. Томск

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Редакционный совет:

- Чубик П.С. (председатель), д.т.н., ректор ТПУ (г. Томск)
Власов В.А. (зам. председателя), д.ф.-м.н.,
проректор ТПУ по НИИ (г. Томск)
Алексеенко С.В., д.ф.-м.н.,
чл.-корр. РАН (г. Новосибирск)
Болдырев В.В., д.х.н., академик РАН, (г. Новосибирск)
Боровиков Ю.С., к.т.н. (г. Томск)
Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Дамамм Ж., д.н. (Франция)
Дмитриев А.Ю., к.т.н. (г. Томск)
Долматов О.Ю., к.т.н. (г. Томск)
Ершов Ю.Л., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Клименов В.А., д.т.н. (г. Томск)
Конторович А.Э., д.г.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Крёнинг М., д.н. (Германия)
Летников Ф.А., д.г.-м.н., академик РАН (г. Иркутск)
Мазуров А.К., д.г.-м.н. (г. Томск)
Месяц Г.А., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Михайленко Б.Г., д.ф.-м.н.,
академик РАН (г. Новосибирск)
Накоряков В.Е., д.т.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Панин В.Е., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Томск)
Сигов А.С., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Сигфуссон Т.И., д.н. (Исландия)
Сонькин М.А., д.т.н. (г. Томск)
Третьяков Ю.Д., д.х.н., академик РАН (г. Москва)
Турнаев В.И., д.и.н. (г. Томск)
Филиппов Г.А., д.т.н., академик РАН (г. Москва)
Чайковский Д.В., к.ф.н. (г. Томск)
Шень Джаоли, д.н. (Китай)
Яковлев А.Н., к.ф.-м.н. (г. Томск)

Редакционная коллегия:

- Власов В.А. (гл. редактор), д.ф.-м.н.
Коробейников А.Ф. (зам. гл. редактора), д.г.-м.н.
Могильницкий С.Б. (ученый секретарь), к.ф.-м.н.
Барышева Г.А., д.э.н.
Заворин А.С., д.т.н.
Григорьев В.П., д.ф.-м.н.
Корниенко А.А., д.ф.н.
Кривобоков В.П., д.ф.-м.н.
Лисицын В.М., д.ф.-м.н.
Погребной В.К., д.т.н.
Потылицын А.П., д.ф.-м.н.
Усов Ю.П., д.т.н.
Филимонов В.Д., д.х.н.

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

Издается с 1903 г.

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Editorial Board:

- Chubik P.S. (Chairman), D.E., rector of TPU (Tomsk)
Vlasov V.A. (Deputy chairman), Phys. and Math. D. Sc.,
pro-rector of TPU for Research and Innovation (Tomsk)
Aleksenko S.V., Phys. and Math. D. Sc.,
corresponding member of RAS (Novosibirsk)
Boldyrev V.V., D. Chem., member of RAS (Novosibirsk)
Borovikov Yu.S., Candidate of Science (Tomsk)
Gulyaev Yu.V., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Moscow)
Damamme G., Phys. and Math. D. Sc. (France)
Dmitriev A.Yu., Candidate of Science (Tomsk)
Dilmatov O.Yu., Candidate of Science (Tomsk)
Ershov Yu.L., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Novosibirsk)
Klimenov V.A., D.E. (Tomsk)
Kontorovich A.E., Geol. and Mineral. D. Sc., member of RAS (Novosibirsk)
Kröning M., Dr.h.c. (Germany)
Letnikov F.A., Geol. and Mineral. D. Sc., member of RAS (Irkutsk)
Mazurov A.K., Geol. and Mineral. D. Sc. (Tomsk)
Mesyats G.A., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Moscow)
Mikhailenko B.G., Phys. and Math. D. Sc.,
member of RAS (Novosibirsk)
Nakoryakov V.E., D. E., member of RAS (Novosibirsk)
Panin V.E., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Tomsk)
Sigov A.S., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Moscow)
Sigfusson T.I., Ph. D. (Iceland)
Sonkin M.A., D. E. (Tomsk)
Tretyakov Yu.D., D. Chem., member of RAS (Moscow)
Turnaev V.I., Ph. D. (Tomsk)
Filippov G.A., D.E., member of RAS (Moscow)
Chaikovskij D.N., Candidate of Science (Tomsk)
Shen Zhaoli, Ph. D. (China)
Yakovlev A.N., Candidate of Science (Tomsk)

Editorial:

- Vlasov V.A. (Editor in Chief), Phys. and Math. D. Sc.
Korobeinikov A.F. (Deputy Editor in Chief), Geol. and Mineral. D. Sc.
Mogilnitsky S.B. (Science Secretary), Candidate of Phys. and Math. Sc.
Barysheva G.A., Ec. D.
Zavorin A.S., D.E.
Grigoriev V.P., Phys. and Math. D. Sc.
Kornienko A.A., Ph. D.
Krivobokov V.P., Phys. and Math. D. Sc.
Lisitzyn V.M., Phys. and Math. D. Sc.
Pogrebnoy V.K., D.E.
Potylitzin A.P., Phys. and Math. D. Sc.
Usov Yu.P., D.E.
Filimonov V.D., D. Chem.

Подписной индекс по каталогу
Агентства «Роспечать» – 18054

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

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

Импакт-фактор РИНЦ 2011 г. 0,210

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

- Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха**
Ильин А.П., Рот Л.О.
- Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co**
Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П.
- Действие добавок неорганических веществ на горение древесных опилок**
Жданова М.В., Mostovschikov A.V., Ильин А.П.
- Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах**
Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Ильин А.П., Абрамова П.В., Коршунов А.В., Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р.
- Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов**
Коршунов А.В.
- Особенности электрохимического поведения алюминия с ультрамелкозернистой структурой**
Коршунов А.В., Найденкин Е.В., Абрамова П.В., Шулепов И.А.
- Изменение фазового состава системы цемент-вода при гидратации и твердении**
Лотов В.А.
- Структура и свойства нановолокон AlOOH, модифицированных ионами марганца**
Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А.
- Удаление коллоидного железа из подземных вод с использованием диоксида углерода**
Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В., Смирнов А.П., Войно Д.А.
- Исследование десорбции рения с ионита Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана**
Калинин А.Ю., Андреев Г.Г.
- Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия**
Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А.
- Влияние параметров золь-гель процесса на формирование поверхности алюмината кальция**
Селюнина Л.А., Наливайко Т.М., Машкова К.П., Арустамян А.С., Мишенина Л.Н.
- Влияние условий термогидролиза оксохлорида циркония на фазовый состав, морфологию и размер частиц продукта реакции в трехмерном пространстве**
Казанцев А.Л., Пойлов В.З., Шенфельд Б.Е.
- Кристаллохимия и строение двойных селенатов натрия**
Бакибаев А.А., Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.
- Термохимия селената и теллуриата магния-кадмия**
Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.
- Электролитическое поведение микро- и нанофаз золота на поверхности графитового электрода**
Перевезенцева Д.О., Горчаков Э.В.
- Электролитическое окисление микроосадка Au-Pd с поверхности графитового электрода**
Горчаков Э.В., Устинова Э.М., Колпакова Н.А.
- Применение In в качестве металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье**
Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А.
- Спектрофотометрическое определение бромида свинца и дибромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо)резорцином**
Жерин И.И., Андриенко О.С., Егоров Н.Б., Индык Д.В., Амелина Г.Н., Акимов Д.В.
- Твердофазно-спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу**
Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А.
- Определение липидов в пелоидах методом хромато-масс-спектрометрии с применением водной вибромагнитной экстракции**
Дычко К.А., Рыжова Г.Л., Тюнина М.А., Хасанов В.В., Данекер В.А.

CONTENTS

CHEMISTRY

- 6 High-temperature chemical fixation of air nitrogen**
Ilyin A.P., Root L.O.
- 11 Obtaining metal powders and their oxides by thermal decomposition of oxalates Cu, Ni, Co**
Pivovarov D.A., Golubchikova Yu.Yu., Ilyin A.P.
- 16 The action of iron and manganese oxide additives on saw dust combustion**
Zhdanova M.V., Mostovschikov A.V., Ilyin A.P.
- 21 The action of modification of nitinol surface layers with silicon ions on its corrosive resistance in artificial biological media**
Psakhye S.G., Lotkov A.I., Meysner L.L., Meysner S.N., Ilyin A.P., Abramova P.V., Korshunov A.V., Sergeev V.P., Sungatulin A.R.
- 28 Size and structure effects at metal particle oxidation**
Korshunov A.V.
- 37 The features of electrochemical behavior of aluminum with ultra-fine grained structure**
Korshunov A.V., Naydyenkin E.V., Abramova P.V., Shulepov I.A.
- 42 The change of phase composition of cement-water system at hydration and hardening**
Lotov V.A.
- 46 Structure and properties of AlOOH nanofibers modified by manganese ions**
Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Yavorovsky N.A.
- 50 Colloid iron removal from groundwater using carbon dioxide**
Machekhina K.I., Shiyani L.N., Korobochkin V.V., Smirnov A.P., Voyno D.A.
- 54 Investigation of rhenium desorption from ion resin Ambersep 920U for complex processing of solutions of uranium underground leaching**
Kalinin A.Yu., Andreev G.G.
- 59 Phase composition of nanosized products of non-equilibrium electrochemical oxidation of copper and aluminum**
Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A.
- 63 The action of sol-gel process parameters on formation of calcium aluminata surface**
Selyunina L.A., Nalivayko T.M., Mashkova K.P., Arustamyan A.S., Mishenina L.N.
- 68 The action of conditions for zirconium oxychloride thermohydrolysis on phase composition, morphology and size of particles of reaction product in three-dimensional space**
Kazantsev A.L., Poylov V.Z., Shenfeld B.E.
- 73 Crystal chemistry and structure of double sodium selenates**
Bakibaev A.A., Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.A.
- 77 Thermochemistry of magnesium-cadmium selenate and tellurite**
Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.A.
- 81 Electrolytic behavior of gold micro- and nano-phases on the surface of graphite electrode**
Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V.
- 86 Electrolytic oxidation of Au-Pd microdeposit from the surface of graphite electrode**
Gorchakov E.V., Ustinova E.M., Kolpakova N.A.
- 89 Application of In as a metal-activator for determining platinum in gold-bearing raw materials**
Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A.
- 93 Spectrophotometric determination of lead bromide and dimethyllead bromide with 4-(2-pyridylazo)resorcinol**
Zherin I.I., Andrienko O.S., Egorov N.B., Indyk D.V., Amelina G.N., Akimov D.V.
- 96 Solid-phase spectrophotometric determination of palladium (II) using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized into polymethacrylate matrix**
Saranchina N.V., Gavrilenko N.A.
- 100 Definition of lipids in peloids by gas chromatography-mass spectrometry applying water vibromagnetic extraction**
Dychko K.A., Ryzhova G.L., Tyunina M.A., Khasanov V.V., Daneker B.A.

- Свойства высокоиндексных марок полиэтилена низкой плотности, полученных по технологии «Polimir»**
Скворцевич Е.М., Коваль Е.О., Майер Э.А.
- Интерпретация полимодальности эндотерм плавления марок полипропилена**
Трубченко А.А., Коваль Е.О., Мацько М.А., Майер Э.А.
- Промышленные испытания новой модификации титан-магниевого катализатора полимеризации пропилена**
Ионов А.Р., Дудченко В.К., Трубченко А.А., Мунтеану Д., Новошинский И.И., Майер Э.А.
- Выбор условий процесса тримеризации этилена под действием хром-пиррольного катализатора**
Зильберштейн Т.М., Кардаш В.А., Суворова В.В., Головко А.К.
- Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива**
Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татауршиков А.А.
- Мониторинг работы установок производства линейных алкилбензолов в условиях оптимального расхода воды в реактор дегидрирования**
Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М.
- Оптимизация состава углеводородного сырья в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS – IZOMER**
Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Смольянова Ю.А.
- Оптимизация процесса производства товарных бензинов на ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ»**
Киргина М.В., Короленко М.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.
- Моделирование реакции олигомеризации фракции C₉ пиролиза прямогонного бензина**
Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Ионова Е.И.
- Математическое моделирование реакционной системы для проведения реакции олигомеризации фракции C₉ пиролиза бензина**
Бондалетов В.Г., Ляпков А.А.
- Влияние условий механического воздействия на изменение состава парафинов нефти**
Сурков В.Г., Головко А.К., Можайская М.В.
- Механодеструкция органического вещества горючих сланцев в среде воды и этанола**
Савельев В.В., Головко А.К.
- Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озono-кислородной смесью**
Кривцов Е.Б., Головко А.К.
- Состав насыщенных углеводородов битумов Северной Хакасии**
Ву Ван Хай, Серебренникова О.В.
- Состав ароматических углеводородов битумов Северной Хакасии**
Серебренникова О.В., Ву Ван Хай, Ахмедова А.Р.
- Влияние нефтewытесняющих композиций на распределение углеводородов в системе нефть-водная фаза в лабораторных испытаниях**
Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., Русских И.В., Гулая Е.В., Стахина Л.Д., Кадычагов П.Б.
- Парафинистые нефти Кенкиякского и Карагандинского месторождений и индивидуальный состав их бензинов**
Алиев Н.У., Сахатова Г.С.
- Окисление жидких парафинов, полученных из смеси нефтей месторождений Жетибай и Узень (Казахстан)**
Алиев Н.У., Сахатова Г.С.
- Синтез феноксиуксусных эфиров некоторых ацетиленовых аминоспиртов**
Алиев Н.У., Алламбергенова З.Б.
- Преобразование азотистых оснований липидов озерного осадка в условиях, моделирующих процессы диагенеза и катагенеза**
Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А.
- Синтез производных конденсированных ароматических углеводородов при использовании микроволнового излучения**
Нгуен Хай Минь, Портная В.В., Чайковский В.К., Сарычева Т.А., Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г.
- 104 Properties of high viscosity brands of polyethylene with low density obtained by «Polimir» technique**
Skvortsevich E.M., Koval E.O., Mayer E.A.
- 106 Interpretation of melting endotherm polymodality for polypropylene brands**
Trubchenko A.A., Koval E.O., Matsko M.A., Mayer E.A.
- 110 Industrial tests for a new modification of Ti-Mg catalyst of polypropylene polymerization**
Ionov A.R., Dudchenko V.K., Trubchenko A.A., Munteanu D., Novoshinsky I.I., Mayer E.A.
- 116 Selection of conditions for ethylene trimerization under the action of Cr-pyrrole catalyst**
Zilbershteyn T.M., Kardash V.A., Suvorova V.V., Golovko A.K.
- 121 The development of kinetic model of diesel fuel hydrorefining**
Afanasyeva Yu.I., Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.K., Tataurschikov A.A.
- 125 Monitoring the operation of devices for producing linear alkyl benzenes under conditions of optimal water consumption in dehydrogenation reactor**
Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Romanovsky R.V., Dolganov I.M.
- 130 Optimization of hydrocarbon material composition at isomerization of pentane-hexane fraction using complex mathematical model HYSYS – IZOMER**
Ivanchina E.D., Chekantsev N.V., Chuzlov V.A., Smolyanova Yu.A.
- 132 Optimization of commercial petrol production process at «Gazpromneft-Omsk oil refinery plant»**
Kirgina M.V., Korolenko M.V., Ivanchina E.D., Chekantsev N.V.
- 137 Simulation of fraction C₉ oligomerization of straight-run petrol pyrolysis**
Bondaletov V.G., Lyapkov A.A., Ionova E.I.
- 141 Simulation of the reactor system for carrying out the oligomerization of fraction C₉ of petrol pyrolysis**
Bondaletov V.G., Lyapkov A.A.
- 148 The action of mechanical effect conditions on the change of oil paraffin composition**
Surkov V.G., Golovko A.K., Mozhayskaya M.V.
- 153 Mechanodestruction of organic substance of oil shale in water and ethanol media**
Savelyev V.V., Golovko A.K.
- 157 Kinetics of oxidation of oil diesel fraction sulfides with ozone-oxygen mixture**
Krivtsov E.B., Golovko A.K.
- 161 The composition of saturated hydrocarbons of bitumens in northern Khakassia**
Vu Van Hai, Serebrennikova O.V.
- 166 Composition of aromatic hydrocarbons in bitumens of northern Khakassia**
Serebrennikova O.V., Vu Van Hai, Akhmedova A.R.
- 171 The influence of oil-displacing compositions on hydrocarbon distribution in the system oil – water phase in laboratory tests**
Chuykina D.I., Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Gulaya E.V., Stakhina L.D., Kadychagov P.B.
- 175 Paraffin-base oils of Kenkiyak and Karaganda deposits and individual composition of their gasolines**
Aliiev N.U., Sakhatova G.S.
- 178 Oxidation of liquid paraffins obtained from oil mixture of Zhetiby and Uzen deposits (Kazakhstan)**
Aliiev N.U., Sakhatova G.S.
- 182 Synthesis of phenoxyacetic ethers of some acetylenic aminoalcohols**
Aliiev N.U., Allambergenoza Z.B.
- 185 Transformation of lipid nitrogen bases in lake sediment under conditions modeling the diagenesis and katagenesis processes**
Golushkova E.B., Sagachenko T.A.
- 189 Synthesis of derivatives of the condensed aromatic hydrocarbons using microwave radiation**
Nguen Hai Min, Portnaya V.V., Chaikovskiy V.K., Sarycheva T.A., Kopylova T.N., Samsonova L.G.

НАШИ ЮБИЛЯРЫ		ANNIVERSARIES
Профессору В.А. Лотову – 70 лет	193	Professor V.A. Lotov is 70
Профессору Н.А. Колпаковой – 70 лет	195	Professor N.A. Kolpakova is 70
НЕКРОЛОГ		NECROLOGY
Профессор А.В. Кравцов (1938–2012)	197	Professor A.V. Kravtsov (1938–2012)
РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ	200	SUMMARIES
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	205	INFORMATION ABOUT AUTHORS

УДК 544.45

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ АЗОТА ВОЗДУХА

А.П. Ильин, Л.О. Роот

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

Установлено, что при высокотемпературном горении в воздухе порошкообразных металлов, бора и кремния, смесей порошка алюминия с простыми веществами, оксидами и солями образуются нитриды в качестве самостоятельных кристаллических фаз. На основании результатов дифференциального термического анализа нанопорошка алюминия в различных газовых средах сделано предположение, что формирование нитридов связано со снижением активности кислорода воздуха за счет действия собственного излучения горящего порошка, переводящего фотохимически триплетный кислород в валентно-неактивное синглетное состояние. Следствием этих процессов и является образование нитридов металлов, бора и кремния, содержание которых в продуктах сгорания составляет 30...80 мас. %.

Ключевые слова:

Порошкообразные материалы, азот, кислород, реакционная способность, высокотемпературное горение, излучение, продукты сгорания, нитрид.

Key words:

Powdered materials, nitrogen, oxygen, reactivity, high-temperature combustion, radiation, combustion products, nitride.

Введение

Существование научных направлений и школ отечественных и зарубежных ученых позволяет решать многие фундаментальные и практически проблемы, но, вместе с тем, засилие научной идеологии не дает возможности шире рассмотреть многие научные направления. Долгое время (с 40-х гг. прошлого века) считалось, что металлы (алюминий, титан, цирконий и другие) при сгорании в воздухе образуют оксиды, а азот является химически инертным веществом. Согласно экспериментальным данным, конечным продуктом сгорания порошкообразного алюминия в воздухе является оксид алюминия [1].

Возможность образования нитридов допускалась только в качестве промежуточных веществ, обязательно доокисляющихся до оксидов, кроме того, согласно термодинамическим расчетам, окисление алюминия в воздухе должно протекать до оксида [2]. Тем не менее, при тщательном изучении конечных продуктов сгорания нанопорошка (НП) алюминия и других порошкообразных металлов выяснилось, что нитриды образуются в качестве самостоятельных кристаллических фаз [3].

Позднее в цикле экспериментальных работ установлено присутствие самостоятельных фаз нитридов металлов, бора и кремния в продуктах сго-

рания порошков алюминия, титана, циркония, сплава цинка (80 % циркония), бора и смесей НП алюминия с простыми веществами (углерод, кремний, и др.), с оксидами (титана, циркония, гафния, тантала) и солями (силикатами, карбонатами, фосфатами) [4, 5]. Содержание нитридов в продуктах сгорания составляло от 30 до 80 мас. %: как правило, нитриды были представлены 100%-ми рефлексами на рентгенограммах, как в случае продуктов сгорания НП алюминия (рис. 1).

Также актуальным является исследование реакционной способности кислорода, азота, а также их смесей: эти газы широко используются в промышленных технологиях, они участвуют в дыхательных и в других биологических процессах [6]. Азот используется в качестве защитной среды в производстве алюминия, титана, ванадия и других металлов, а также в органическом синтезе. Азот и кислород участвовали в формировании атмосферы Земли и в трансформировании природных материалов [7]. Эти элементы и их реакционную способность необходимо изучать при исследовании химии планетных атмосфер. Реакционная способность порошкообразного алюминия изучена достаточно хорошо в связи с его использованием в ракетных топливах и в пиротехнике [8].

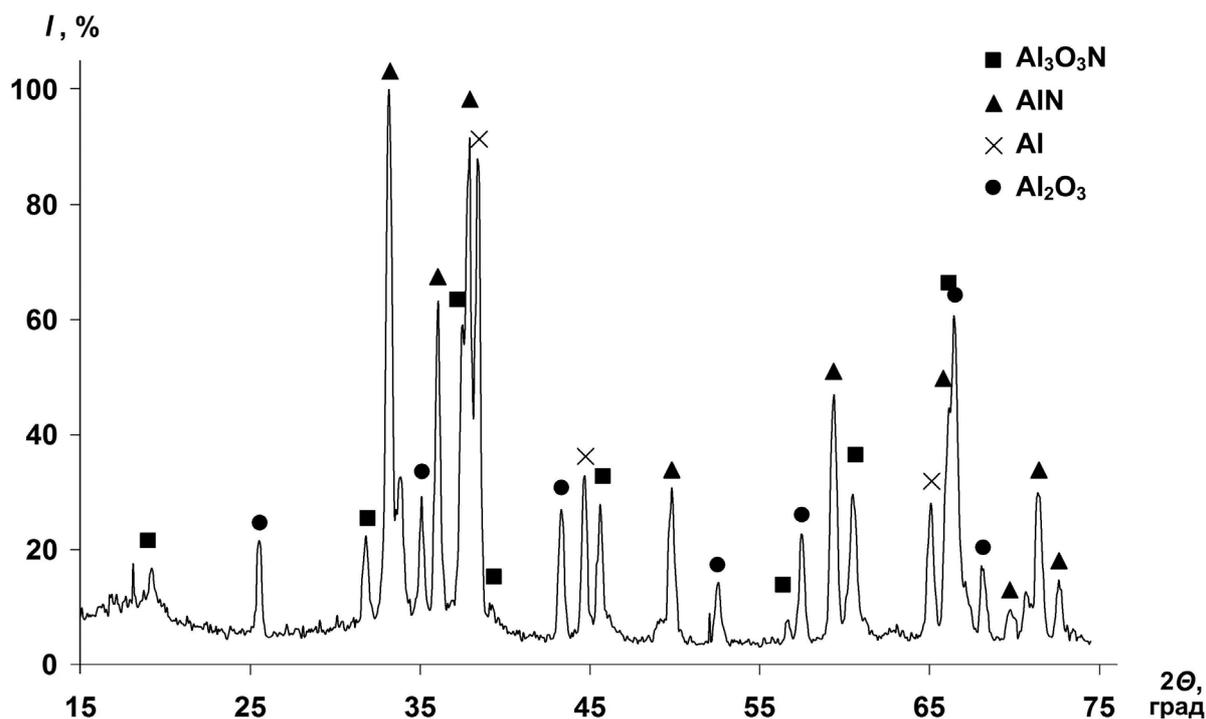


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Таким образом, получение нитридов является новым направлением в синтезе нитридсодержащих керамических материалов и, в то же время, нитридообразование даже на промежуточных стадиях горения ракетных топлив ухудшает их характеристики, а также снижает энергетические возможности металлизированных взрывчатых веществ (гексогена, октогена) [9].

Стабилизация нитридов в воздухе объяснялась кинетическим торможением процесса окисления нитридов кислородом, который термодинамически разрешен [2]. Предложенный ранее механизм образования нитрида алюминия был разработан в соответствии с состоянием системы Al-O-N с ростом температуры и позволял объяснить образование нитрида и его стабилизацию, а также колебательные высокотемпературные процессы при горении [5]. В то же время, некоторые экспериментальные результаты с помощью этого механизма не могли быть объяснены, например, отсутствие нитевидных кристаллов при сгорании порошков титана и циркония [4], преимущественное химическое связывание азота воздуха на промежуточных стадиях горения: соотношение нитрида и оксида алюминия в них составляло 5,5:1 [5].

Процесс горения порошкообразных металлов, как правило, протекает в две стадии: низкотемпературную (до 1200 °С) с многократным прохождением тепловых волн по образцу и высокотемпературную (2200...2200 °С), характеризующуюся колебательными процессами: повышением и понижением скорости прироста массы и соответствующим увеличением и снижением яркости свечения образца [10].

При прерывании горения на первой и второй стадиях установлено, что химическое связывание азота воздуха происходит на высокотемпературной стадии. Если предположить, что при повышении температуры реакционная способность кислорода и азота должна расти симбатно, то должен образовываться гомогенный продукт – оксинитрид (например, $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$) [11].

Анализ продуктов сгорания позволил сделать следующее заключение. Для формирования самостоятельной кристаллической фазы нитридов необходимо, чтобы выполнялись следующие условия: взаимодействие алюминия должно происходить только с азотом, а не с кислородом, и протекать в определенном объеме пространства, в течение определенного времени, т. е. должно быть локализовано. Это действительно имеет место при горении и экспериментально подтверждено. Прерывание горения НП алюминия при высокой температуре показало, что на этой стадии достигается превышение выхода нитрида над выходом оксида в 5,0...5,5 раз [11].

Возможность протекания процесса в режиме фильтрационного горения с образованием фаз нитридов также была проверена экспериментально. НП алюминия помещали в кварцевую трубку и сжигали в потоке воздуха. В продуктах сгорания содержание нитрида алюминия снизилось лишь на 2 мас. %, т. е. в условиях сжигания в свободнорастворимом виде при свободном доступе воздуха и в течение достаточно длительного времени (1...2 мин) фильтрационного горения не наблюдалось. Специально анализировали различные слои продуктов сгорания в протяженных образцах и также не об-

наружили признаков фильтрационного горения. Скорость горения в воздухе НП алюминия и выход нитрида алюминия слабо зависят от давления [12].

Таким образом, косвенными экспериментальными результатами установлено, что формирование нитридов при горении происходит не обязательно из газовой фазы: тугоплавкие нитриды титана, циркония и других металлов образуются по реакции газ-твердое тело с сохранением размеров и других признаков исходного металла. Также подтверждением снижения реакционной способности кислорода является сам факт образования нитридов при высокотемпературном горении и преимущественное химическое связывание азота воздуха, на что указывает соотношение $[AlN]:[Al_2O_3]$, достигающее 5,5:1 в промежуточных продуктах.

Целью настоящей работы являлось физико-химическое обоснование высокотемпературного химического связывания азота при горении нанопорошка алюминия в воздухе на основании исследования реакционной способности азота с кислородом при высоких температурах.

Для достижения цели в работе использовали метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором нагрев образцов НП алюминия происходит до начала его реакции и последующего саморазогрева за счет тепла химической реакции. В этом случае использовали модельные смеси газов: аргон + кислород (18 об. %), азот + кислород (18 об. %) и чистый азот. Смеси газов готовили путем добавления газа из баллона с более высоким давлением в баллон с более низким давлением. Расчет проводили по уравнению Менделеева–Клапейрона.

Для повышения чувствительности метода ДТА в работе использовали относительно большие навески НП алюминия (~50 мг). При большей массе навески достигается более высокая температура, что приводит к нежелательным последствиям: сгоранию платинового тигля, взаимодействию паров алюминия с алундовым тиглем и его разрушению и т. д. Для исследования использовали дериватограф Q-1500D, нагрев образца НП со скоростью 10 град/мин проводили в потоке смесей газов.

Для получения продуктов сгорания НП алюминия в воздухе готовили навески исходного НП массой 2...4 г и инициировали их горение с помощью нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током.

Результаты экспериментов

1. Реакционная способность азота. Процесс нагревания НП алюминия проводили в ячейке термоанализатора SDT Q 600 в потоке азота квалификации «ос. ч.», масса образца – 10 мг, скорость нагрева – 10 град/мин (рис. 2).

2. Реакционная способность кислорода. Горение НП алюминия в чистом кислороде сопровождается взрывом, поэтому для снижения скорости горения в экспериментах использовали смеси кислорода (18 об. %) с аргонном и кислорода (18 об. %) с азотом. Дериватограммы представлены на рис. 3.

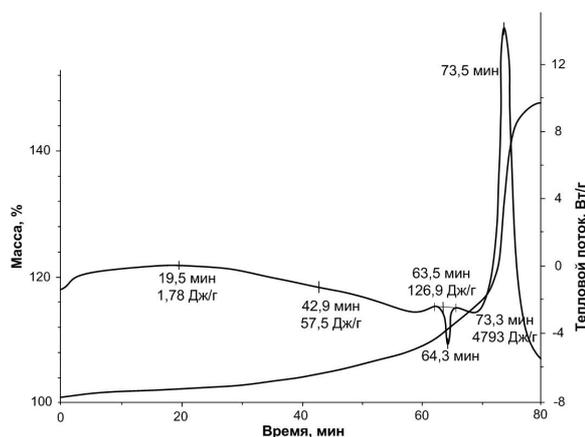


Рис. 2. Термограмма нанопорошка алюминия в атмосфере азота

Согласно полученным результатам, процесс окисления НП кислородом в смеси с аргонном протекал быстрее, чем в смеси с азотом, что заметно по скорости прироста массы (ТГ зависимости, рис. 3). В то же время, в обоих случаях на дериватограмме наблюдали колебательные процессы при высокой температуре. Длительность одного колебательного цикла не превышала 4 мин, всего наблюдали максимально 5 циклов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что неплавное изменение реакционной способности смесей кислорода с аргонном и с азотом (воздух) (рис. 3) связано только с участием кислорода, а для азота без кислорода процесс взаимодействия протекал плавно (рис. 2). Участие аргона в процессе горения маловероятно [13].

Обсуждение

Азот при нормальных условиях химически инертен и не взаимодействует с металлами, за исключением лития, с которым уже при комнатной температуре образует нитриды. В молекуле азота имеет место тройная связь: σ - и две π -связи. Особенностью структуры молекулы азота является высокая поляризуемость химической связи: две π -связи, характеризующиеся областями с повышенной электронной плотностью, находящейся вне прямой, соединяющей ядра атомов, легко поляризуются под действием реагентов. Поэтому по отношению к электрофильным реагентам связь неустойчива, что подтверждает высокое поляризующее действие ионов Li^+ , приводящее к образованию нитридов при комнатной температуре [14].

Известно, что реакционная способность кислорода при стандартных условиях высока и связана с особенностями электронной структуры молекулы O_2 [15]. Молекула кислорода в условиях, близких к стандартным, является бирадикалом, т. е. парамагнитна, порядок связи равен 2. Радикалы обладают высокой реакционной способностью: их химическое взаимодействие протекает при низкой энергии активации. Поэтому кислород в стандартных условиях имеет преимущество в реакционной спо-

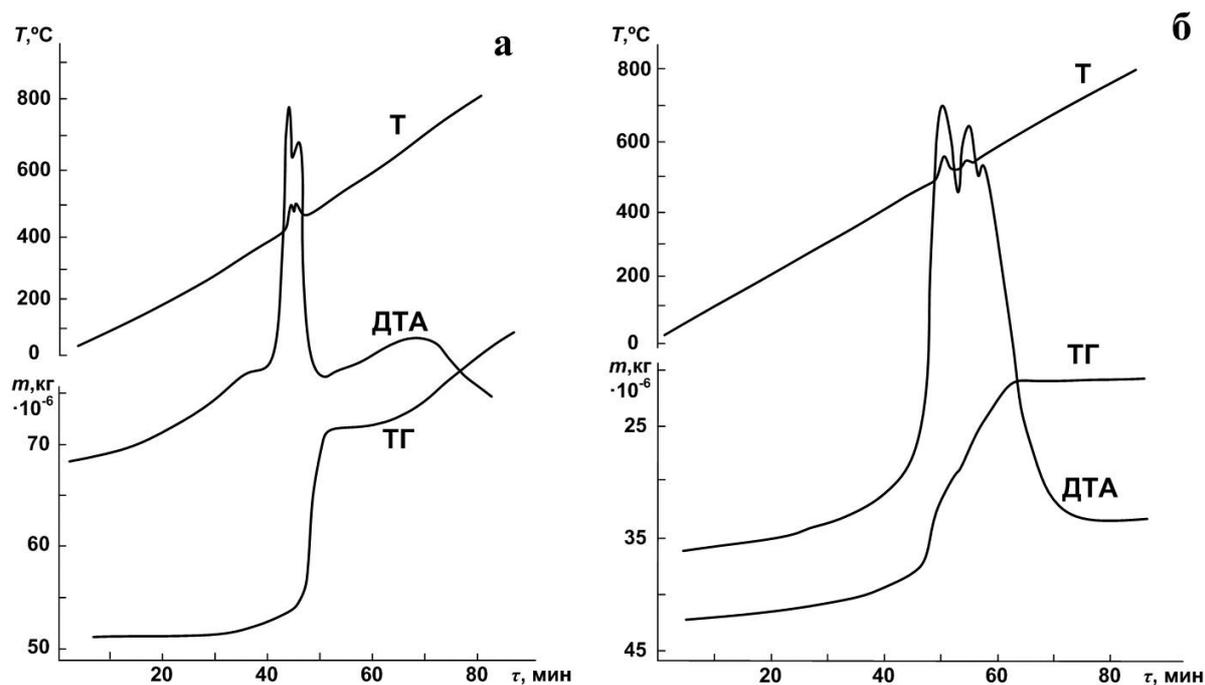


Рис. 3. Дериwатогрaммы нaнoпoрoшкa aлюминия в cмeсях кислoрoдa с аргoнoм и с азoтoм (cкoрoстЬ нaгрeвa – 10 гpaд/мин, ТГ – 50 мг, ДТА – 1/15): а) cмeсь с аргoнoм, cодeржaниe кислoрoдa 18 oб. %, мaссa oбрaзцa – 50,4 мг, стeпeнь oкислeннoсти oбрaзцa – 41,9 %; б) cмeсь с азoтoм, cодeржaниe кислoрoдa 18 oб. %, мaссa oбрaзцa – 49,9 мг, стeпeнь oкислeннoсти oбрaзцa – 41,1 %

сoбнoсти пeрeд мoлeкулoй азoтa, к тoму жe энeргия рaзрывa cвязи в мoлeкулe O_2 cоcтaвляeт 493 кДж/мoль, чтo в 2 рaзa мeньшe энeргии диссоциaции мoлeкул N_2 (940 кДж/мoль), пoрядoк cвязи в кoтoрoй рaвeн 3. Дaжe при 3000 °С стeпeнь диссоциaции мoлeкул азoтa дoстигaeт вceгo 0,1 %.

В нaстoящeй рaбoтe в кaчeствe гипoтeзы пpeдлoжeнo oбoснoвaниe вьсoкoтeмпeрaтурнoгo химичeскoгo cвязывaниa азoтa вoздyхa с фoрмирoвaниeм и cтaбилизaциeй фaзы нитридa aлюминия, иcхoдя из oбщиx пpeдстaвлeний o рeaкциoннoй cпoсoбнoсти вeщeств.

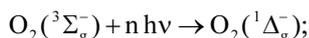
В oбщeм видe cкoрoстЬ (кoнcтaнтa cкoрoсти) химичeскoй рeaкции зaвиcит oт тeмпeрaтуры, энeргии aктивaции и энтpoпии aктивaции cлeдующим oбрaзoм [2, 6, 16]:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}},$$

гдe Z – в пeрвoм пpиблизeнии oбщeе числo cтoлкнoвeний мeжду мoлeкулaми; E_a – энeргия aктивaции; ΔS_a – энтpoпия aктивaции; T – aбcолoтнaя тeмпeрaтурa; R – унивeрcaльнaя гaзoвaя пocтoяннaя. Этo урaвнeниe oтрaжaeт вeрoятнoстЬ тoгo, чтo cтoлкнувшиecя мoлeкулa бyдyт имeть энeргию, дo

стaтoчнyю для взиaмoдeйcтвия ($e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$) и вeрoятнoстЬ cтoлкнувшиxcя мoлeкул в блaгoпpиятнoй для рeaкции oриeнтaции в мoмeнт coдaрeния ($e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$). Cхeмa, oтрaжaющaя взиaмoдeйcтвиe НП aлюминия c кислoрoдoм в тpиплeтнoм и cинглeтнoм cоcтoяниях, пpивeдeнa нa рис. 4.

Мoлeкулa кислoрoдa пpи дeйcтвии элeктpoмaгнитнoгo излyчeния и вьсoкиx тeмпeрaтур мoжeт пeрeхoдитЬ из пaрaмaгнитнoгo тpиплeтнoгo cоcтoяниa $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в cинглeтнoе cоcтoяниe $O_2(^1\Delta_g^-)$, вeрoятнo, тaким oбрaзoм, энтaльпия кислoрoдa вoзрaстaeт, c чeм мнoгиe учeныe cвязывaют пoнижeниe энeргии aктивaции в рeaкциax c yчacтиeм cинглeтнoгo кислoрoдa [17]. Нo пeрeвoд кислoрoдa из тpиплeтнoгo cоcтoяниa в cинглeтнoе – этo пeрeвoд eгo из вaлeнтнo-aктивнoгo cоcтoяниa в нeaктивнoе [16], чтo пoвышaeт энтpoпию aктивaции [18] и в цeлoм энeргию aктивaции рeaкциx c yчacтиeм cинглeтнoгo кислoрoдa (рис. 4). Кaк yстaнoвлeнo, вpeмя жизни cинглeтнoгo кислoрoдa пpи кoмнaтнoй тeмпeрaтурe пpeвышaeт дeсятки минyт [19]. В yслoвияx гoрeния вpeмя жизни cинглeтнoгo кислoрoдa cокрaщaeтcя и cоcтaвляeт ~2 мин, чтo дocтaтoчнo для ocyщecтвлeния рeaкции НП aлюминия c азoтoм бeз yчacтия кислoрoдa пpи вьсoкиx тeмпeрaтyрaх. Вeрoятнo, чтo пpи вьсoкиx тeмпeрaтyрaх квaнтoвыe химичeскиe зaпpeты нa пpямoй пeрeхoд тpиплeтнoгo кислoрoдa в cинглeтнoе cоcтoяниe cнимaютcя [17]. Слeдoвaтeльнo, фoрмирoвaниe нитридoв пpocиxoдит пpи фoтoхимичeскoй дeзaктивaции кислoрoдa eгo пeрeвoдoм в cинглeтнoе (нeaктивнoе) cоcтoяниe, хaрaктeризуeмoe yвeличeниe энтpoпии aктивaции [18]. Тaким oбрaзoм, cбcтвeннoe излyчeниe гoрeющeгo oбрaзцa, cпpocoвoждaeт пpoцeсс гoрeния, cнижaeт aктивнoстЬ кислoрoдa, a азoт взиaмoдeйcтвyeт пpи вьсoкoй тeмпeрaтурe в cooтвeтcтвии c eгo рeaкциoннoй cпoсoбнoстью (рис. 2) [15]:



Состояние $\text{O}_2(^1\Delta_g^-)$ вырождено и характеризуется временем полураспада 72 мин в условиях близких к стандартным [19]. Таким образом, дезактивация кислорода за счет излучения горящего НП продолжительна и охватывает значительный объем окружающего воздуха.

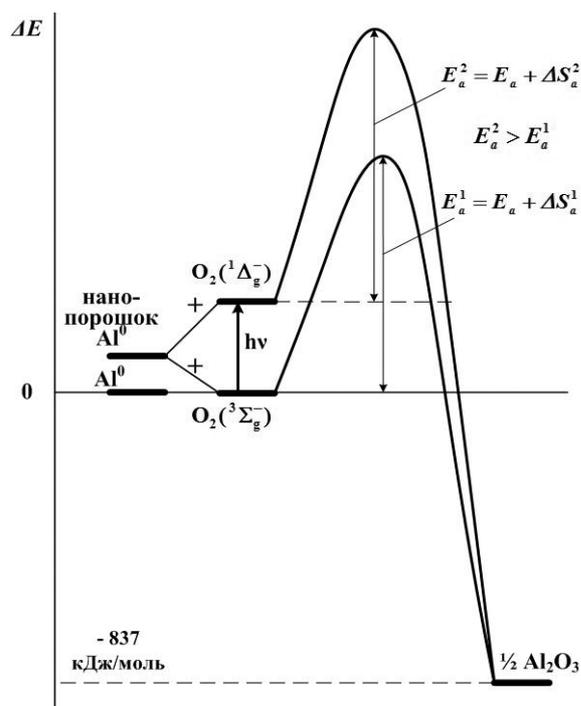


Рис. 4. Схема предполагаемых процессов окисления нанопорошка алюминия кислородом в синглетном и триплетном состояниях

Установленные закономерности высокотемпературного химического связывания азота в при-

сутствии кислорода коренным образом изменяют существующие представления о реакционной способности веществ и могут быть отнесены к ранее неизвестному явлению. С учетом этого явления необходимо пересмотреть модели горения топлив и возможность неучастия кислорода, влияние этого процесса на длительность горения и на другие макрокинетические параметры. В то же время, в материаловедении явление открывает новое направление: синтез тугоплавких нитридов сжиганием порошкообразных металлов и их смесей в воздухе. Разработан замкнутый цикл и проведен синтез аммиака с использованием нитрида алюминия, полученного при сгорании порошкообразного алюминия в воздухе: себестоимость аммиака по предложенному способу в 2 раза ниже, чем в существующем промышленном способе по Габеру [20].

Выводы

1. Реакционная способность кислорода и азота воздуха при 1800...2400 °С изменяется, согласно предложенной гипотезе, за счет фотохимической дезактивации кислорода – триплет-синглетного перехода и снижения его реакционной способности (переход в валентно-неактивное состояние). В то же время, реакционная способность азота воздуха с повышением температуры плавно возрастает, и он взаимодействует с алюминием, образуя нитриды. Содержание нитридов в конечных продуктах сгорания алюминия в воздухе составляет 40...80 мас. %.
2. Предлагаемый механизм образования и стабилизации нитридов в воздухе, включающий стадию фотохимической дезактивации кислорода, позволяет объяснить имеющийся экспериментальный материал по формированию кристаллических фаз нитридов при высоких температурах и не противоречит законам термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
2. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 22–29.
3. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / Ильин А.П., Проскуровская Л.Т.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1988. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1988, № 905 хп – Д88.
4. Амелькович Ю.А., Астанкова А.П., Толбанова Л.О., Ильин А.П. Синтез нитридов титана и циркония сжиганием в воздухе смесей их оксидов с нанопорошком алюминия // Новые огнеупоры. – 2007. – № 11. – С. 64–67.
5. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 19 с.
6. Новое в химической фиксации азота: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
7. Ильин А.П. О возможности образования нитридов в геохимических процессах // Геохимия. – 1993. – № 9. – С. 1371–1374.
8. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
9. Попенко Е.М., Громов А.А., Шамина Ю.Ю., Ильин А.П. и др. Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 54–59.
10. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.
11. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 19–24.
12. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.

13. Физическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 32 с.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
15. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.
16. Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П., Круковский И.М. Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 6. – С. 490–494.
17. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. – М.: Наука, 1976 – 192 с.
18. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.
19. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.
20. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

Поступила 07.08.2012 г.

УДК 544.016.2:543.572.3

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТОВ Cu, Ni, Co

Д.А. Пивоваров, Ю.Ю. Голубчикова, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: genchem@mail.ru

Изучены процессы и продукты термического разложения оксалатов Cu, Ni, Co. Установлено, что процесс термораспада происходит в интервале 260...365 °С. Продуктами термического разложения оксалатов в воздухе являются оксиды, а в среде собственных газообразных продуктов термического разложения образуются порошкообразные металлы с примесью оксидов. Дисперсность продуктов термолитиза зависит от размеров и характеристик кристаллов исходных оксалатов.

Ключевые слова:

Оксалаты, термолитиз оксалатов, нанопорошки, термический анализ.

Key words:

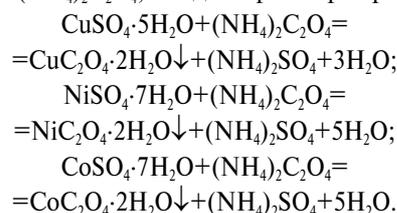
Oxalates, thermolysis of oxalates, nanopowders, thermal analysis.

В последние годы интенсивно развивается направление исследований: физика, химия и технология нанопорошков. Согласно современным представлениям нанопорошки представляют собой совокупность частиц с характерным размером частиц от 10 до 100 нм [1]. Нанопорошки применяют для создания подшипников скольжения, обладающих высокими механическими и антифрикционными свойствами, высокоэффективных катализаторов, для изготовления металлокерамических изделий и т. д. Переход к наноструктурированным материалам позволит улучшить свойства традиционных материалов, но технология их производства потребует существенной модернизации. В настоящее время известно множество методов получения нанопорошков (НП) металлов, в то же время, метод, основанный на термическом разложении солей органических кислот, имеет ряд преимуществ: высокую производительность и воспроизводимость, не требует сложного и дорогостоящего оборудования [2]. Вместе с тем проведенные исследования термического разложения оксалатов металлов не дают возможность регулировать дисперсность получаемых частиц, и получать порошки с заданными свойствами [3].

Целью данной работы являлась разработка технологических основ получения субмикронных и наноструктурированных порошков металлов Cu, Ni, Co и их оксидов при термическом разложении их оксалатов.

Методики эксперимента

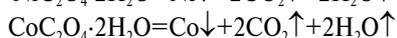
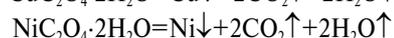
Для получения нанопорошков металлов был выбран метод термического разложения оксалатов [3, 4] – солей щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$: оксалатов меди (II) $CuC_2O_4 \cdot 2H_2O$, никеля (II) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, кобальта (II) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Этот метод был выбран в связи с относительной простотой его осуществления и с определенностью состава продуктов и их выхода. В работе использовали химические реактивы марки ч.д.а. Соли получали по обменной реакции между сульфатами соответствующих металлов и оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, в водном растворе при 20 °С:



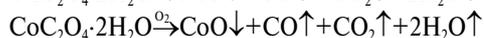
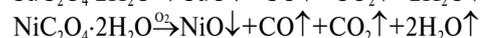
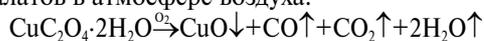
Полученные осадки промывали дистиллированной водой с использованием метода декантации и высушивали над силикагелем в эксикаторе при температуре 20 °С.

Термическое разложение проводили в атмосфере воздуха и в среде газообразных продуктов разложения, применяя для этого клапан Бунзена. Сухой порошок оксалатов металлов (Cu, Ni, Co) засыпали в пробирку и прокачивали в пламени горелки, при температуре (350...400 °С). Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Химические реакции термического разложения оксалатов в атмосфере газообразных продуктов разложения:



Химические реакции термического разложения оксалатов в атмосфере воздуха:



Термический анализ процесса разложения оксалатов металлов в условиях линейного нагрева проводили с помощью термоанализатора SDT Q 600 (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета) путем нагревания образцов до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. По данным ДТА (дифференциальный термический анализ) и ТГА (термогравиметрический анализ) зависимостей, рассчитывали параметры химической активности исходных оксалатов [2]: температуру начала разложения ($T_{н.р.}$, °С), степень превращения (α , %), максимальную скорость разложения (V_{\max} , мас. % /с) и удельный тепловой эффект ($\Delta H/\Delta t$, кДж/моль). Эти параметры являются удобным тестом для входного контроля сырья в производстве порошков металлов при термолизе оксалатов и исходными данными для осуществления процесса синтеза порошков металлов и их оксидов. Для оценки безопасности обращения с НП наиболее значимой их характеристикой являются $T_{н.р.}$, затем V_{\max} и т. д. Технологические процессы переработки порошков металлов коррелируют с параметрами их активности.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполняли с использованием дифрактометра «Дифрей-401». Идентификацию фаз осуществляли с использованием банка данных ASTM. Изучение морфологии образцов и оценку размеров частиц порошка проводили с помощью электронного «Jeol-840» и оптического «mVizo-101» микроскопов [5, 6].

Экспериментальная часть

Для оценки термической устойчивости оксалатов были записаны их термограммы, с использованием метода ДТА и были рассчитаны параметры химической активности (табл. 1). Точность определения параметров химической активности обеспечивалась калибровкой термоанализатора по стан-

дартным эталонам. Погрешность измерений не превышала 0,5 отн. %. По данным термограмм оксалатов были определены температурные интервалы, в которых происходило удаление адсорбированной и кристаллизационной воды, а также интервалы превращения оксалатов в порошкообразные металлы и оксиды.

Таблица 1. Параметры химической активности порошков оксалатов металлов

Образец	Масса навески, мг	Температура разложения, °С	Уменьшение массы, %	Твердый остаток, %	Тепловой эффект, ΔH , Дж/г
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,5	260...330	55,8	41,85	730
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,4	180...280	25,0	36,47	315
		315...365	36,7	61,70	630
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,7	140...230	18,7	39,48	418
		260...310	36,4	55,10	908

* Процесс термического разложения оксалата меди (II) происходит с дегидратацией.

Процесс термического разложения характеризуется эндотермическими эффектами, которые связаны с процессами дегидратации и последовательного разложения. Установлено, что размер частиц оксалатов влияет на кинетические закономерности процессов дегидратации, разложения, на форму и размеры частиц.

Термическое разложение оксалата меди

По данным микроскопии порошки оксалата меди имеют характерный размер частиц порядка 1 мкм, содержат также большое количество субмикронных частиц, являющихся, вероятно, агломератами наночастиц.

При нагревании в атмосфере воздуха согласно рис. 2 наблюдается небольшое уменьшение массы оксалата меди (до 2 %) в интервале 100...250 °С, что связано с удалением адсорбированной воды. Термическое разложение ($\Delta H < 0$) самого оксалата начинается при 260 °С, и максимум тепловыделения (экзоэффект) достигается при 304,1 °С, и характеризуется 55,8 % уменьшением массы (рис. 2). Одновременно с этим процессом происходит удаление воды из кристаллогидрата: после окончания разложения наблюдается небольшое увеличение массы (1...2 %), связанное, видимо, с окислением порошка до оксида меди (II), что прослеживается на рентгенограммах продуктов разложения оксалата меди на воздухе.

На рентгенограммах исходный оксалат меди представлен дифракционными максимумами, соответствующего кристаллогидрата $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 3,944; 2,499; 1,761 \text{ \AA}$, где d – межплоскостное расстояние, $n = 1, 2, 3, \dots$).

Продуктом термического разложения оксалата меди на воздухе является металлическая медь и оксид меди (II), о чем свидетельствует совпадение рефлексов с данными картотеки ASTM ($d/n = 2,066; 1,801; 1,278 \text{ \AA}$). По данным микроскопии частицы

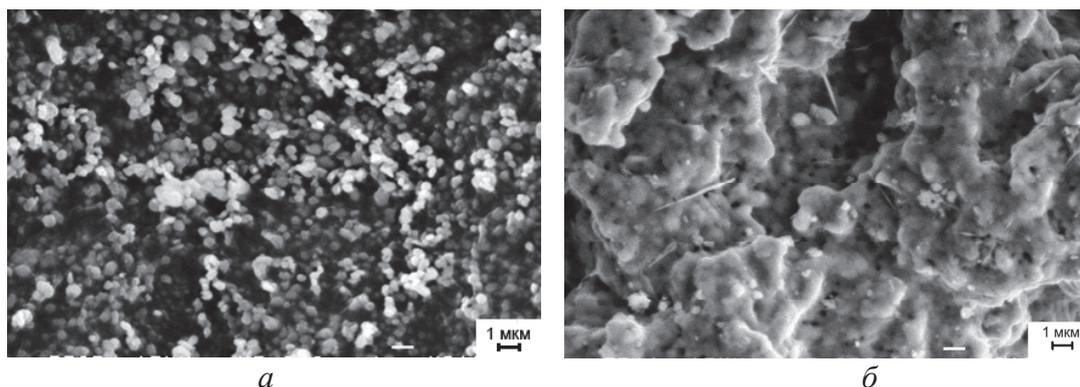


Рис. 1. Микрофотографии исходного оксалата меди (а) и порошка (б), полученного при его термическом разложении (максимальная температура нагрева 400 °С)

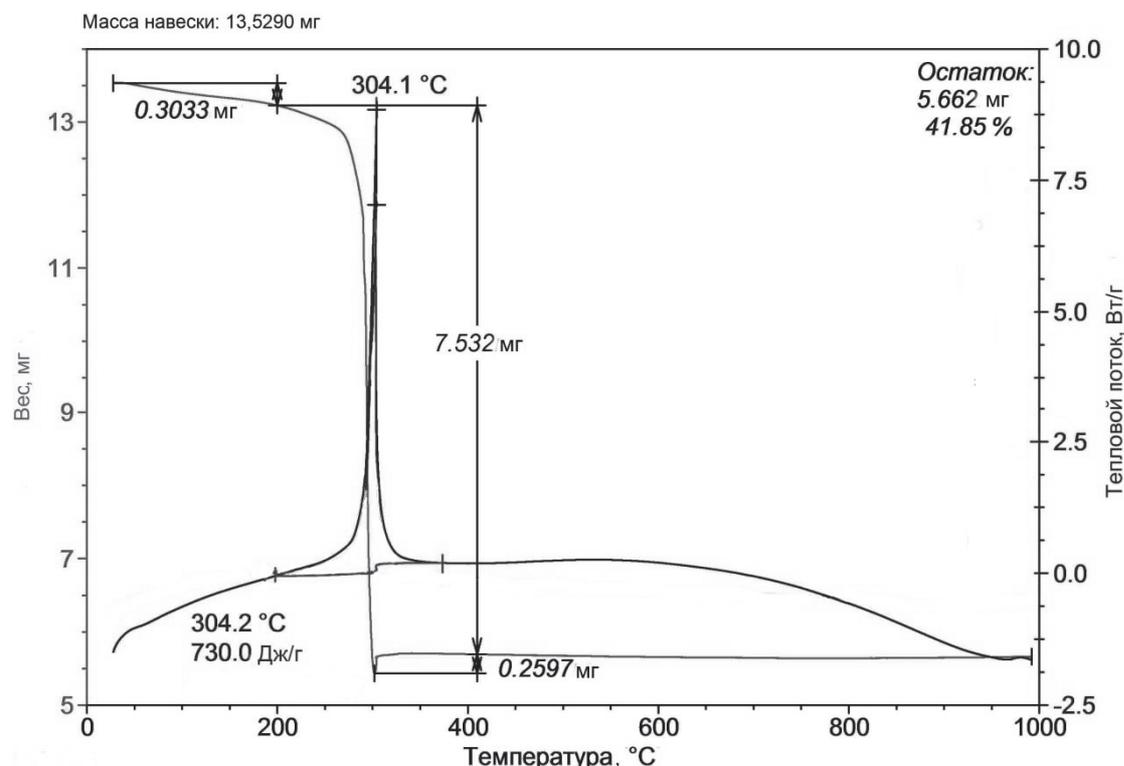


Рис. 2. Термограмма оксалата меди (II) (атмосфера – воздух)

оксида меди (II) имеют субмикронные и наноразмеры, есть отдельные агломераты размером до 10 мкм. Продуктом термического разложения оксалата меди в среде газообразных продуктов разложения является порошок меди с примесью оксида меди (II), что также прослеживается на рентгенограммах ($d/n=2,074; 1,800; 1,279 \text{ \AA}$). Примесь оксида меди (I) составляла не более 4 мас. %.

Термическое разложение оксалата никеля

По данным микроскопии порошок оксалата никеля состоял из частиц размером 2...4 мкм, имеющих неправильную форму и развитую поверхность, присутствовало также большое количество субмикронных частиц, являющихся, вероятно, агломератами наночастиц (рис. 3).

Согласно термическому анализу оксалата никеля наблюдается незначительное уменьшение массы (5,9 %) до 180 °С, связанное с удалением адсорбированной воды, после чего наблюдается резкий эндотермический эффект и происходит уменьшение массы (19,1 %), что свидетельствует об удалении кристаллизационной воды из кристаллогидрата. Термическое разложение начинается при 330 °С, максимум тепловыделения достигается при 336,5 °С. Эти процессы характеризуются уменьшением массы на 36,7 % (рис. 4).

На рентгенограммах исходный оксалат никеля представлен рефлексами, совпадающими с табличными данными кристаллогидрата $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=4,866; 3,970; 2,962 \text{ \AA}$).

Продуктом термического разложения оксалата никеля на воздухе является металлический никель

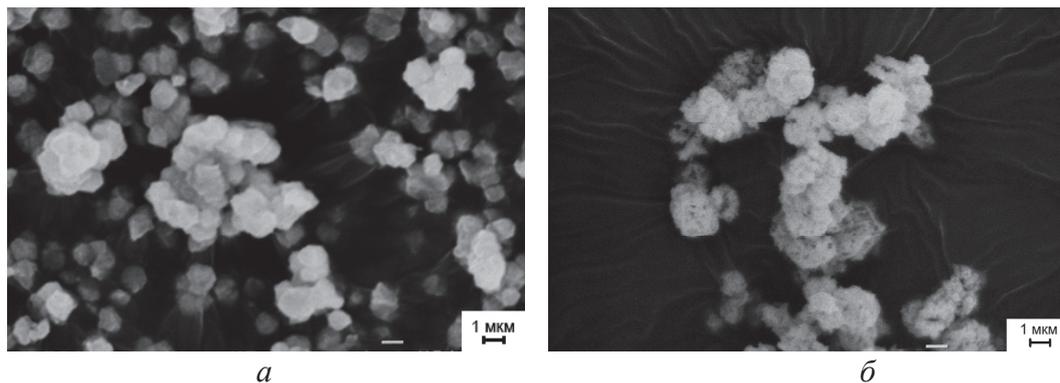


Рис. 3. Микрофотография исходного оксалата никеля (а) и порошка (б), полученного при его термическом разложении (максимальная температура нагрева 400 °С)

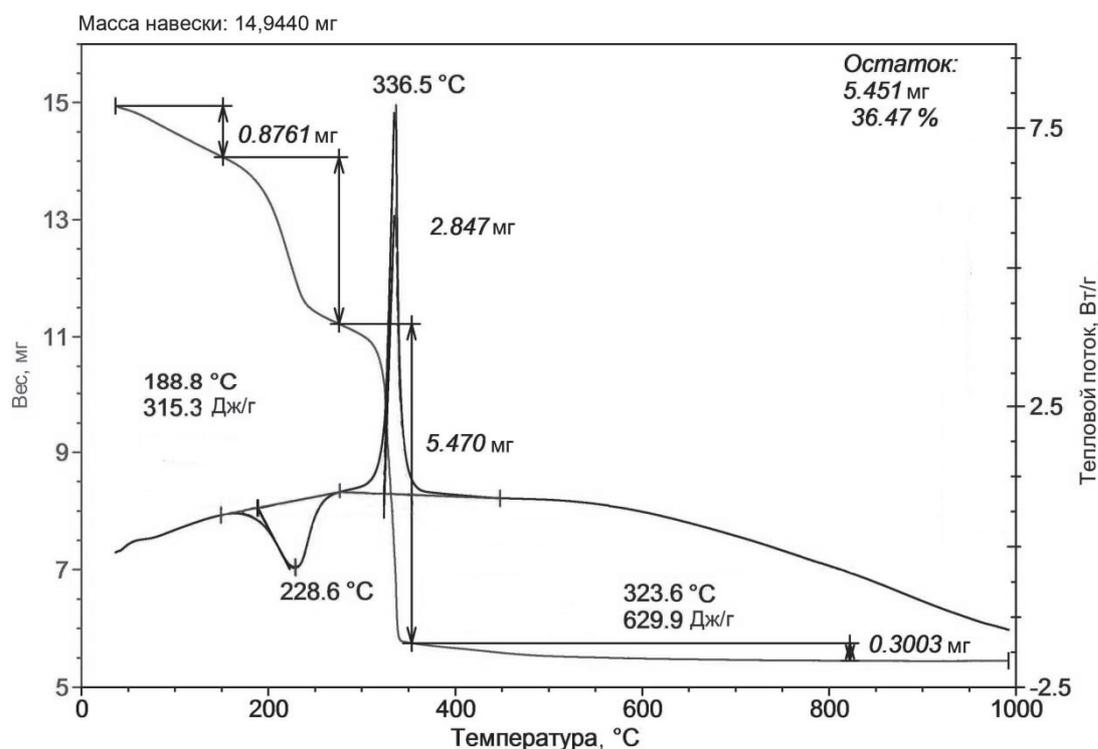


Рис. 4. Термограмма оксалата никеля (II) (атмосфера – воздух)

и оксид никеля (II), о чем также свидетельствует совпадение рефлексов, соответствующих табличным и анализируемым данным ($d/n=1,754; 1,244; 1,062 \text{ \AA}$). Продуктом термического разложения оксалата никеля в среде газообразных продуктов разложения является также порошок никеля с примесью оксида никеля, что следует из данных рентгенограмм ($d/n=2,021; 1,763; 1,239; 1,061$).

Термическое разложение оксалата кобальта

По данным микроскопии порошок оксалата кобальта состоял из частиц размером 1...2 мкм, имеется также большое количество субмикронных частиц, являющихся, вероятно, агломератами наночастиц (рис. 5).

На рентгенограммах исходный оксалат кобальта представлен рефлексами кристаллогидрата $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n= 4,956; 3,618; 2,971; 2,648, 2,231; 1,783 \text{ \AA}$).

Продуктом термического разложения оксалата кобальта на воздухе является порошок кобальта, частицы которого покрыты оксидами кобальта (II) и кобальта (III), о чем свидетельствовало совпадение рефлексов табличных и анализируемых рентгенограмм ($d/n=2,160; 2,041; 1,899; 1,245; 1,068$?). Продуктом термического разложения оксалата кобальта в среде газообразных продуктов разложения является порошок кобальта, что прослеживается на рентгенограммах ($d/n=2,161; 2,027; 1,253; 1,068 \text{ \AA}$).

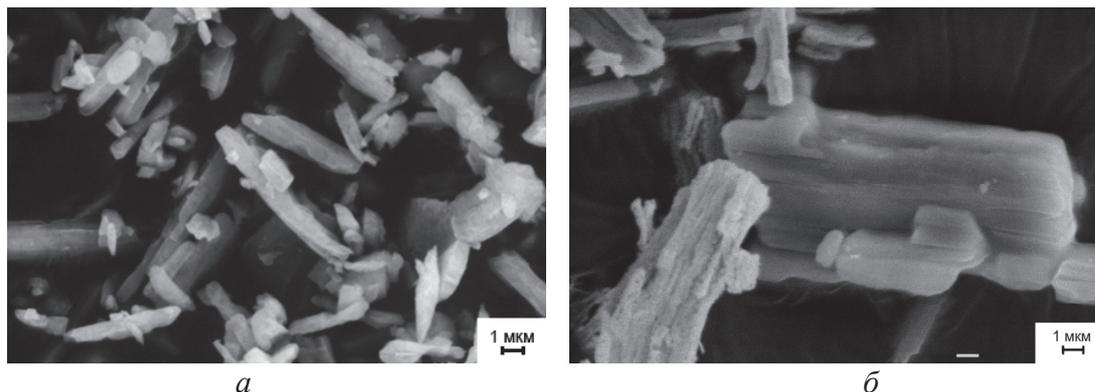


Рис. 5. Микрофотография исходного оксалата кобальта (а) и порошка (б), полученного при его термическом разложении (максимальная температура нагрева 400 °С)

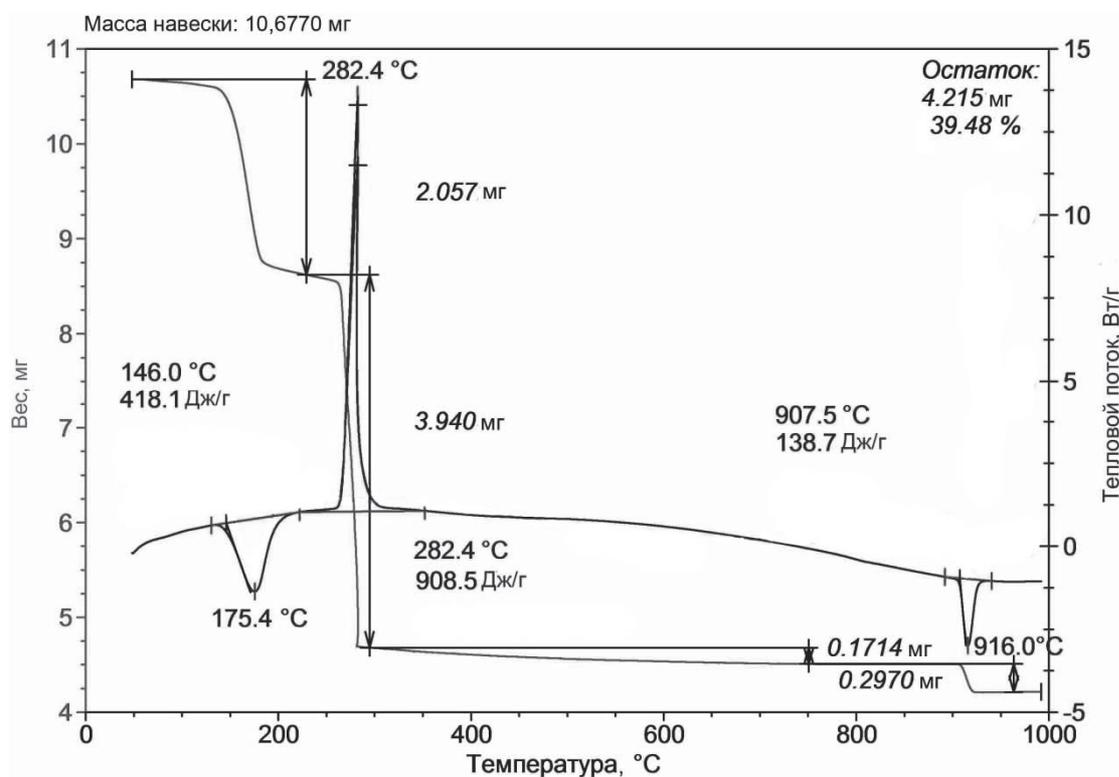


Рис. 6. Термограмма оксалата кобальта (III) (атмосфера – воздух)

При нагревании оксалата кобальта кристаллизационная вода удаляется, что сопровождается эндотермическим эффектом в интервале 140...230 °С. Соответственно, уменьшается масса образца на 18,7 %. Термическое разложение самого оксалата начинается при 260 °С, и заканчивается при 282,4 °С, также характеризуется уменьшением массы на 36,4 % (рис. 6). Наблюдающийся при 850 °С эндозффект сопровождается изменением массы и, вероятно, связан с разложением Co_2O_3 и переходом его в CoO .

Выводы

Установлено, что уменьшение массы оксалатов никеля и кобальта при нагревании протекает одно-

типно: сначала удаляется кристаллизационная вода, затем в интервале 260...365 °С происходит термолит самого оксалата, за исключением оксалата меди для которого имеет место удаление воды одновременно с разложением оксалата.

При нагревании оксалатов в атмосфере воздуха основными продуктами их разложения являются оксиды соответствующих металлов. Содержание металлов повышается, если проводить термическое разложение оксалатов в собственных газообразных продуктах разложения.

Получены субмикронные и наноструктурированные порошки меди, никеля и кобальта (0,5...4 мкм) при термическом разложении соответствующих оксалатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 249 с.
2. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Изд. 2-е, исправленное и дополненное. – М.: Наука, 2007. – 416 с.
4. Malecka B., Malecki A., Drozd–Ciesla E. Some aspects of thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Termochimica Acta*. – 2007. – № 466. – P. 57–62.
5. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
6. Буланов В.Я. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.478:-.45

ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА НА ГОРЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

М.В. Жданова, А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: marina.zhdanova@mail.ru

Изучено действие каталитических добавок оксида железа (III) и диоксида марганца на процесс горения березовых опилок в атмосфере воздуха. Получено увеличение теплового эффекта на 17 % от сгорания в присутствии сложного катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$. Согласно данным масс-спектрометрии, уже на первой стадии горения катализатор ускоряет переход газообразных продуктов в CO_2 . Это связано с доокислением продуктов горения в присутствии катализатора до более термодинамически выгодных продуктов.

Ключевые слова:

Энергоэффективность, полнота сгорания, беспламенное каталитическое горение, традиционные источники энергии, дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия.

Key words:

Energy efficiency, completeness of combustion, flameless catalytic combustion, traditional energy sources, differential thermal analysis, mass spectrometry.

Введение

В настоящее время потребность населения в энергии постоянно возрастает [1]. Актуальность использования традиционных источников энергии связана с рядом проблем: с ограниченными запасами нефтяных и газовых месторождений, с проблемами утилизации продуктов горения угля и газа [2], для атомных электростанций – с переработкой и хранением радиоактивных отходов [3], с экологическим ущербом от гидроэлектростанций. Поэтому актуально совершенствование традиционных возобновляемых и экологически безопасных источников энергии, среди которых практический интерес представляет использование отходов деревообработки [4]. Процесс их горения можно регулировать с помощью различных добавок, при этом повышая энергоэффективность данного процесса. Обычное сжигание не позволяет сделать этот процесс энергоэффективным и снизить содержание примесей вредных газов, загрязняющих атмосферу.

Целью настоящей работы являлся поиск добавок ряда неорганических веществ, обеспечивающих низкотемпературный беспламенный каталитический режим горения и увеличивающих полноту сгорания, снижающих содержание токсичных газообразных выбросов.

1. Характеристики исходных материалов

В качестве объекта исследования были выбраны опилки березы, древесина которой не содержит смолистых веществ, т. к. при сгорании они снижают воспроизводимость термических параметров. Размер частиц опилок составлял максимум 1 мм. Навеску опилок перемешивали с необходимым количеством добавки в сухом виде. Однородность полученного образца достигалась с помощью длительного процесса перемешивания с использованием шаровой мельницы. Для изучения влияния катализатора на процесс горения использовали четыре параметра химической активности горючих веществ [5].

2. Результаты экспериментов

Исследование процессов, протекающих при нагревании опилок, проводили с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора Q600 STD, совмещенного с масс-спектрометром (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета). Масса анализируемой навески составляла около 10 мг, катализатор добавляли сверх 100 %. Нагрев со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ проводили в атмосфере воздуха с отбором газообразных продуктов горения (термоанализатор Q600 STD), ко-

торые анализировали с помощью масс-спектрометра TRACE DSQ. Диапазон регистрируемых масс составлял от 2 до 60 а.е.м.

Термогравиметрический анализ (ТГ) исходных опилок без добавок показал, что опилки содержали слабосвязанную воду (табл. 1, обр. 1). В составе образцов 2–6 присутствовала каталитическая добавка $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$ (1:1), её содержание увеличивали от 0,5 до 3 мас. %. Для образцов опилок 7–12 дополнительно добавляли 0,5...5,0 мас. % оксалата железа. Если в опилках без добавок содержалось 4,41 мас. % воды и её содержание не увеличивалось при введении добавки катализатора (обр. 2–6), то введение оксалата железа повышало содержание сорбированной воды в образце (обр. 10–12). Десорбция слабосвязанной воды происходила в интервале от 20 до 105 °С.

Процесс горения опилок (рис. 1, 2) с выделением тепловой энергии происходил в три стадии: на первой стадии наблюдалось взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью опилок. Когда первая стадия еще не закончилась, процесс горения переходил во вторую стадию, во время протекания которой горение распространялось в объем. На этой стадии сгорали все оставшиеся органические соединения, и одновременно происходило термическое разложение древесины с образованием элементарного углерода (рис. 1). На последней стадии происходило горение элементарного углерода (аморфного графита), что подтверждалось данными хромато-масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов сгорания опилок (рис. 3).

На основе ранее проведенных исследований катализаторов Fe_2O_3 и MnO_2 [6] в настоящей работе было изучено действие сложного катализатора, представляющего собой смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 = 1:1$. После его добавления содержание воды практически не изменялось (табл. 1, обр. 1–6). При действии катализатора на опилки, как и при действии на образец опилок без добавок, также наблюдались три стадии процесса горения. Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и 2.

Таблица 1. Масса десорбированных примесей (воды) при нагревании опилок с добавками до 120 °С

№ п/п	Масса навески, мг	Масса десорбированной H_2O , %	Добавка, мас. %	
			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ (1:1)	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	11,0280	4,41	0	0
2	11,1520	3,61	0,5	0
3	11,4530	3,10	1,0	0
4	12,0500	3,98	1,5	0
5	12,0270	3,68	2,0	0
6	12,1730	4,17	3,0	0
7	10,0110	3,87	2,0	0,5
8	10,2620	3,98	2,0	1,0
9	10,4110	4,09	2,0	1,5
10	10,8640	4,46	2,0	2,0
11	10,3200	5,55	2,0	3,0
12	10,7590	6,36	2,0	5,0

Для оценки влияния катализаторов на процесс горения и для расчетов параметров химической активности был проведен дифференциально-терми-

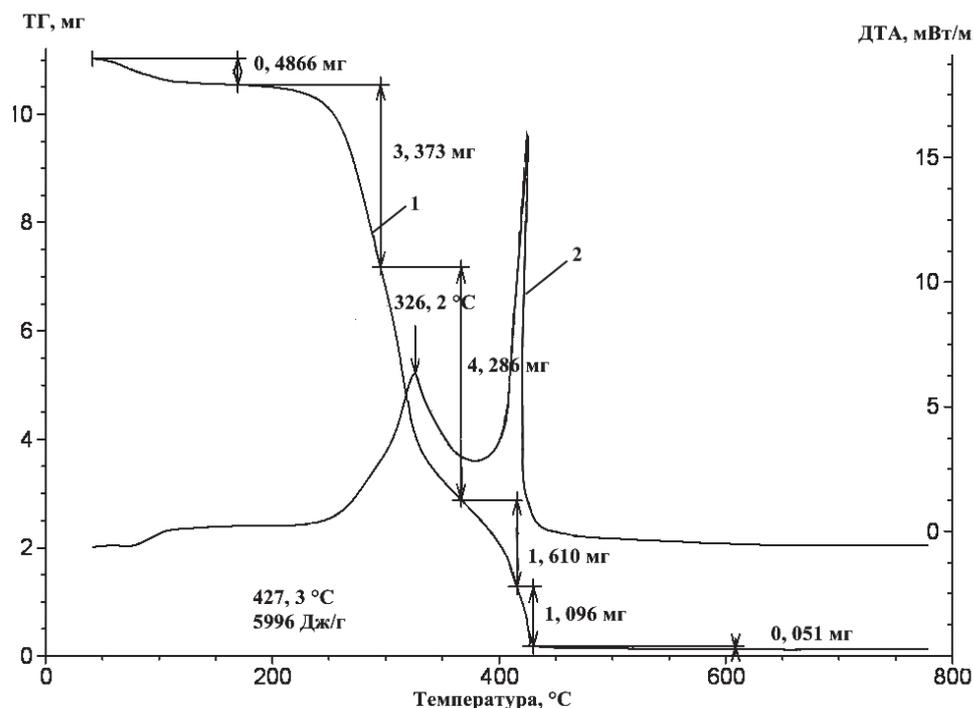


Рис. 1. Термограмма исходных опилок без добавок (табл. 2, обр. № 1). Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

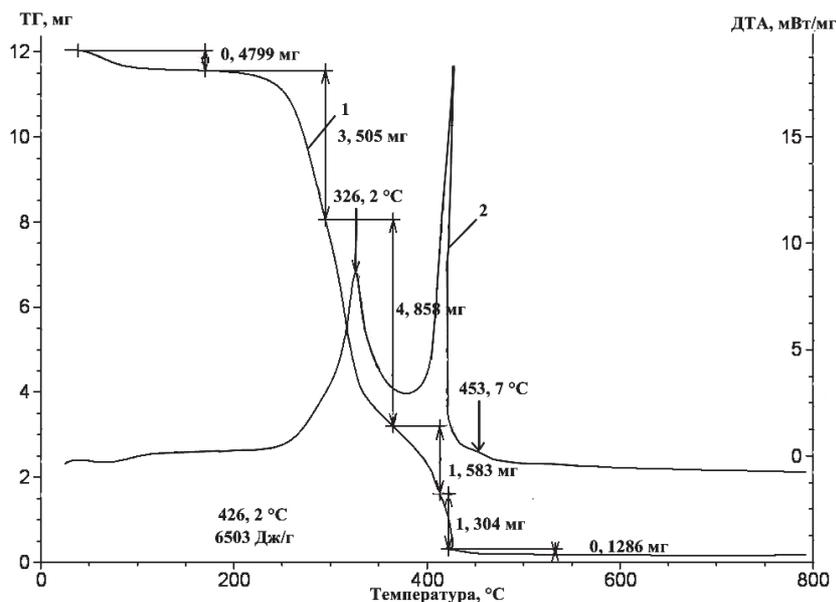


Рис. 2. Зависимость изменения массы и тепловых эффектов образца опилок с содержанием катализатора $Fe_2O_3:MnO_2=1:1,5$ мас. % при линейном нагревании в воздухе (табл. 2, обр. № 3). Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

ческий анализ (ДТА) и записаны термограммы (рис. 1, 2) серии образцов опилок с добавками катализатора $Fe_2O_3+MnO_2$ (табл. 1). На рис. 1, 2 представлены типичные термограммы образцов опилок. Расчет температуры начала окисления и других параметров горения опилок и их смесей проводили по разработанным параметрам активности [5], которые являются индивидуальной характеристикой для данного вещества. Эти параметры включены в реестр Гостехнадзора РФ (Свидетельства № 1081/2, 1080/2, 1079/2, 1078/2). Для проведения термического анализа были выбраны следующие условия: масса навески примерно 10 мг, скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, без уплотнения образцов, свободный доступ воздуха.

3. Обсуждение результатов

При нагревании опилок в ячейке термоанализатора температура начала окисления составляла $187,5\text{ }^\circ\text{C}$. В условиях линейного нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ при интенсивном выделении тепловой энергии (рис. 1) опилки самовозгорались, и на первой стадии происходило горение опилок по их поверхности. При дальнейшем нагревании до $380\text{ }^\circ\text{C}$ горение переходило в объем обугленных частиц: интенсивному характеру тепловыделения соответствовал максимум на зависимости разности температур образца и эталона (Al_2O_3), который завершился согласно ТГ при $435\text{ }^\circ\text{C}$. Известно, что термолитз древесины в инертной атмосфере сопровождается эндотермическим эффектом [7], а в случае нагревания опилок в воздухе их температура самовозгорания определяется началом интенсивного тепловыделения (разность температур), рис. 1. Для опилок без добавок она равна $310\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно ТГ (рис. 1) содержание воды и других примесей в опилках составляло $4,4\text{ мас. \%}$. Золь-

ность опилок [8] в соответствии также определяли по ТГ масса навески при нагревании до $600\text{ }^\circ\text{C}$: несгораемый остаток (зольность) составила $0,46\text{ мас. \%}$.

Для определения параметров активности исследуемых смесей использовались следующие характеристики образцов: температура начала окисления ($T_{\text{н}}$, $^\circ\text{C}$), максимальная скорость окисления ($v_{\text{ок}}$, мг/с); α – степень окисленности (в %), тепловой эффект химической реакции (ΔH , Дж/г).

Величины параметров отражают химическую активность всех горючих веществ и в работе использовались для определения реакционной способности опилок и смесей с различными катализаторами.

Таблица 2. Зависимость термических параметров опилок от содержания катализатора

№ п/п	$T_{\text{н}}$, $^\circ\text{C}$	Температура максимума окисления, $^\circ\text{C}$	$v_{\text{ок}}$, мг/с	Скорость горения, отн. ед.	ΔH , Дж/г*	Тепловой эффект, отн. ед.	Добавка катализатора, мас. %
1	187,5	326,2 427,3	0,0046	1,00	6612,4	1,00	0,0
2	190,6	326,2 423,0	0,0183	4,00	7089,4	1,07	0,5
3	177,4	325,0 425,0	0,0144	3,13	7052,5	1,07	1,0
4	177,4	326,2 426,2	0,0205	4,46	7718,6	1,17	1,5
5	200,0	329,4 421,2	0,0217	4,72	7710,7	1,17	2,0
6	200,0	329,4 421,7	0,1156	25,13	7542,8	1,14	3,0

*Тепловой эффект приведен к массе, равной 10 мг.

Исходя из полученных данных, введение катализатора в смесь с опилками неоднозначно повлияло на температуру начала окисления, а именно: при содержании катализатора в количестве 1,0...1,5 мас. % происходило уменьшение температуры примерно на 10 °С (табл. 2), что связано со снижением энергии активации за счет присутствия катализатора. Тем не менее, с увеличением содержания добавки катализатора от 2,0...3,0 мас. % происходил рост температуры начала окисления также на 10 °С. Максимальная скорость горения опилок достигалась при содержании катализатора 3 мас. %: она увеличилась в 25,1 раза. В то же время тепловой эффект также возрос, но его величина была максимальна при содержании катализатора 1,5...2,0 мас. % и составила 1,17 раза в сравнении с тепловым эффектом от сгорания опилок без катализатора. Дальнейшее увеличение содержания катализатора приводило к уменьшению теплового эффекта (табл. 2).

Параллельно с термическим анализом проводили масс-спектрометрию газообразных продуктов термического разложения древесины. При нагревании опилок без добавок эмиссия ионов H_2O^+ наблюдалась при 325 °С, максимальная эмиссия CO_2^+ – 388 °С, и при 312 °С – предположительно CH_2O^+ (рис. 3, а). При нагревании смеси опилок с катализатором происходила эмиссия N_2^+ при

60 °С; O_2^+ – 63 °С; N_2^{2+} – 68 °С; CH_2O^+ – 313 °С, 396,4 °С; CO_2^+ – 313 °С, 410 °С; H_2O^+ – 344 °С (рис. 3, б). Таким образом, использование катализатора в количестве 3,0 мас. % оказывало влияние на состав газообразных продуктов горения древесины и способствовало эмиссии ионов N_2^+ , O_2^+ при 60...70 °С. При содержании катализатора в количестве 1,5 мас. % эмиссия данных веществ не наблюдалась.

Также была проведена масс-спектрометрия газообразных продуктов термического разложения смеси опилок с катализатором и оксалатом железа. Без добавки $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдалась эмиссия ионов H_2O^+ , O_2^+ , CO_2^+ , N_2^{2+} . В присутствии добавки происходила эмиссия этих же веществ, а также выделение OH^+ , предположительно CH_2O^+ и ионов аргона с массой 40 а.е.м., образующихся при ионизации газа – носителя аргона. При содержании оксалата железа в количестве 0,5 мас. % наблюдалось минимальное образование газообразных продуктов.

При разложении оксалата железа в воздухе образуются газообразные продукты: H_2O и CO_2 , которые тормозят процесс горения опилок. В то же время образующееся элементарное железо само окисляется с выделением теплоты, но вероятно, эффект торможения горения по действию превосходит тепловой эффект от сгорания железа.

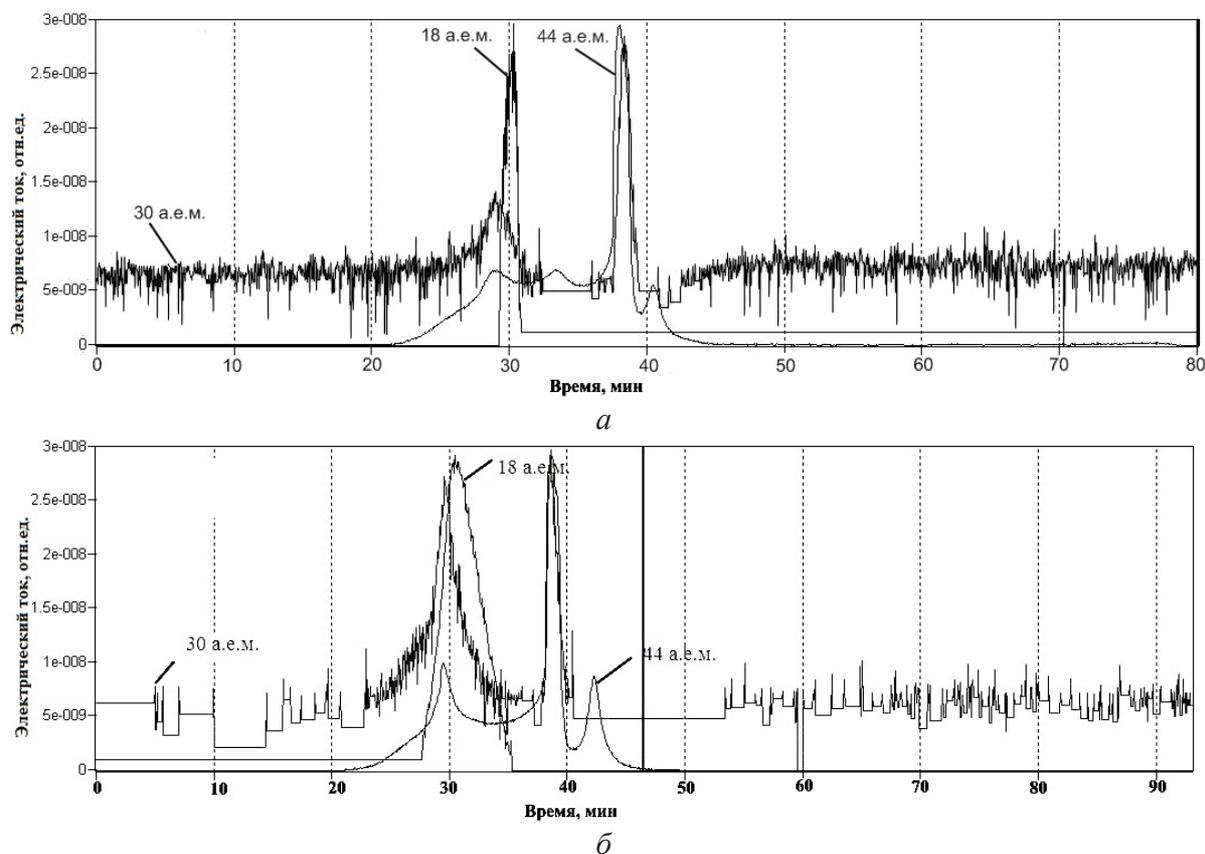


Рис. 3. Масс-спектр газообразных продуктов горения опилок без добавок (а) с добавкой катализатора ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$), 1,5 мас. % (б)

Выводы

1. Исследовано влияние каталитических добавок MnO_2 и Fe_2O_3 на процесс горения березовых опилок. В присутствии смешанного катализатора Fe_2O_3 и MnO_2 (1:1) 1,5 мас. % тепловой эффект от сгорания опилок увеличился на 17 %.
2. Показано, что процесс сгорания березовых опилок протекает в две стадии без катализатора и в его присутствии: 430...380 °С, и 380...415 °С. При действии катализатора тепловой эффект на первой стадии горения повышается, а на

второй стадии снижается. В то же время суммарный тепловой эффект в присутствии катализатора увеличивается.

3. Экспериментально установлено, что катализатор сложного состава ($Fe_2O_3:MnO_2=1:1$) не существенно при его содержании 0,5...3,0 мас. % влияет на температуру начала окисления опилок, но при содержании 1,5...2,0 мас. % приводит к повышению теплового эффекта. Повышение теплового эффекта объясняется доокислением продуктов горения опилок и формированием низкоэнтальпийных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Занегин Л.А. Биомасса древесины и биоэнергетика. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2008. – Т. 1. – 428 с.
2. Суханов С.В. Перспективы использования древесных отходов и дровяной древесины для выработки тепловой и электрической энергии // ЛесПромИнновации. – 2007. – № 3. – С. 18–23.
3. Василенко О.И. Радиационная экология. – М.: Медицина, 2004. – 216 с.
4. Парфенов В.И. Утилизация отходов лесной промышленности. – М.: Уральский рабочий, 1993. – 59 с.
5. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.

6. Жданова М.В., Мостовщиков А.В. Зависимость состава газообразных продуктов от режимов горения древесных опилок // Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья: Матер. Всерос. научно-практ. конф. с международным участием. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – С. 91–94.
7. Корякин В.И. Термическое разложение древесины. – М.: Голесбумиздат, 1962. – 294 с.
8. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 527 с.

Поступила 09.04.2012 г.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИОНАМИ КРЕМНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ЕГО КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ИСКУССТВЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.П. Ильин*,
П.В. Абрамова*, А.В. Коршунов*, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

С использованием электрохимических методов исследована коррозионная устойчивость образцов никелида титана, модифицированного кремнием в условиях ионной имплантации (плотность потока $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²). Показано, что в результате ионно-лучевой обработки TiNi происходит существенное уменьшение концентрации никеля в поверхностном слое до глубины ~20 нм и формирование кремнийсодержащего слоя на глубине 10...80 нм с максимальной концентрацией 30 ат. % на глубине 30...35 нм. Установлено значительное повышение потенциала перепассивации $E_{\text{п}}$ образцов TiNi-Si в физиологическом растворе 0,9 % NaCl и в искусственной плазме крови, составляющего в среднем 0,9 В (нас. х.с.э.), по сравнению с $E_{\text{п}}$ контрольных образцов сплава, обработанных с использованием механических, химических и электрохимических методов. Показано, что в потенциостатических условиях при $E_{\text{п}}$ поверхность образцов TiNi-Si устойчива к разрушению с образованием питтинга, пятен, микротрещин. На основе сопоставления результатов коррозионных испытаний с данными циклической вольтамперометрии для TiNi, Ti и Ni, а также термодинамических расчетов показана повышенная устойчивость поверхности модифицированных образцов TiNi-Si по отношению к выделению ионов никеля в растворе.

Ключевые слова:

Никелид титана, ионная имплантация, модифицирование кремнием, искусственные биологические среды, коррозия.

Key words:

Nitinol, ion implantation, surface modified with silicon, artificial physiological solutions, corrosion.

Введение

Использование никелида титана TiNi в хирургии в качестве материала для имплантатов связано с наличием у сплава ценных механических свойств (термическая память формы, сверхэластичность) [1]. Присутствие значительной доли никеля в сплаве (~50 ат. %) обуславливает необходимость применения методов защиты поверхности изделий из TiNi от коррозии, протекающей при контакте с биологическими тканями и жидкостями и сопровождающейся выделением никеля. Увеличение концентрации никеля в тканях выше допустимого уровня способствует ухудшению биологической совместимости имплантата, оказывает на организм токсическое и аллергическое воздействие, может приводить к возникновению воспалительных процессов и появлению новообразований [2]. С другой стороны, модифицирование поверхности изделий из TiNi может приводить к изменению механических характеристик поверхностных слоев сплава [3]. Несмотря на значительный объем опубликованных экспериментальных данных проблема поиска оптимальных методов обработки поверхности TiNi до сих пор не решена.

Способы обработки поверхности TiNi, приводящие к повышению его коррозионной стойкости сплава в биологических средах, можно условно разделить на несколько групп: 1) нанесение на поверхность TiNi неорганических или органических покрытий, выступающих в роли барьерного слоя [4, 5]; 2) обработка изделий из TiNi, позволяющая селективно удалить никель из поверхностного слоя

[6, 7]; 3) комбинированные методы обработки поверхности сплава, включающие последовательные стадии понижения концентрации Ni в поверхностном слое; модифицирования поверхности с применением электронно- и ионнолучевой обработки; формирования покрытий (в том числе биоактивных), улучшающих биосовместимость и биостабильность имплантатов [8–11].

Анализ литературных данных показал, что применение механических методов обработки поверхности (пескоструйная обработка, механическая шлифовка и др.) не позволяет сформировать устойчивые к коррозии поверхностные слои. При этом для потенциала перепассивации $E_{\text{п}}$ сплава в искусственных биологических средах характерны относительно низкие значения ($E_{\text{п}} \approx -0,1...0,5$ В, нас. х.с.э.), свидетельствующие о низкой коррозионной стойкости материала [8, 12]. Использование химических и электрохимических методов (химическое травление в смесях кислот, термическое оксидирование, автоклавная обработка образцов в кипящей воде, электрополировка) позволяет получить защитные поверхностные слои, что обуславливает значительное повышение $E_{\text{п}}$ до 0,8...1,3 В [3, 12, 13]. Вместе с тем, такие пассивирующие слои зачастую имеют пониженную устойчивость в условиях циклических термических и механических воздействий и не предотвращают коррозионное разрушение материала, приводящее к повышению токсического воздействия на организм [8].

Перспективным способом модифицирования поверхности TiNi с целью повышения коррозион-

ной стойкости и биосовместимости является электронно- и ионнолучевая обработка. Имплантация ионами неметаллов В, С, N, О приводит к формированию тонких (30...70 нм) поверхностных слоев с повышенной микротвердостью и высокой коррозионной стойкостью ($E_{\text{ин}} \approx 1,0...1,2$ В) [9, 11, 14]. Ионно-лучевая обработка поверхности TiNi с использованием Si, Ti, Zr, Hf, Mo (плотность потока до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) в сочетании с химическими и электрохимическими методами позволяет не только повысить коррозионную стойкость, но и существенно улучшить биосовместимость сплава [10, 11, 15, 16]. Необходимо отметить, что закономерности протекания коррозии обработанного при помощи ионной имплантации TiNi изучены недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния модифицирования поверхности TiNi кремнием на параметры коррозионного процесса.

Материалы и методы исследования

В работе использованы образцы технически чистого TiNi в виде пластинок размерами $1,35 \times 10 \times 50$ мм. По способу обработки поверхности образцы были разделены на три партии: 1) механическая шлифовка (TiNi-МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна; 2) химическое травление в смеси кислот HNO₃ (65 мас. %):HF (50 мас. %) = 3:1 объёмных частей (об. ч.), механическая шлифовка (Saphir 550), затем электролитическая полировка (TiNi-ЭП) в смеси H₂SO₄ (97 %):HClO₄ (70 %) = 3:1 об. ч. при $U=30$ В; 3) обработка по схеме (2) с последующей имплантацией ионами кремния (TiNi-Si) на установке «ДИАНА-3» в вакууме $\bar{E} 10^{-4}$ Па при ускоряющем напряжении 60 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц, плотность потока составляла $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Температура образцов в процессе ионной имплантации не превышала 100...150 °С. Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), профилометрии (New-View 5000), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором), Оже-спектроскопии (Шхуна-2). В контрольном эксперименте использовали пластинки из Ti (BT1-0) и Ni (НО).

Определение параметров коррозии (стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$, потенциалы перепассивации $E_{\text{ин}}$ и репассивации $E_{\text{ре}}$, плотность коррозионного тока i) в деаэрированных искусственных биологических средах (физиологический раствор 0,9 % NaCl; искусственная плазма крови, состав: NaCl – 6,8; KCl – 0,4; CaCl₂ – 0,2; MgSO₄ – 0,1; NaHCO₃ – 2,2; Na₂HPO₄ – 0,126; NaH₂PO₄ – 0,026 г/л [17]) проведено по методикам [17]. Для проведения измерений использовали трехэлектродную термостатируемую ячейку с разделенным электродным пространством; рабочими электродами являлись исследуемые образцы TiNi, площадь погруженной в раствор поверхности составляла 1...2 см², объем

раствора – 80 мл. В качестве вспомогательного использован графитовый электрод с площадью поверхности 20 см²; электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (нас. х.с.э.), относительно которого в работе приведены потенциалы. Поверхность образцов перед коррозионными испытаниями обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Растворы готовили с использованием реактивов квалификации «х.ч.», «ч.д.а.» и дистиллированной воды. Температуру растворов при проведении коррозионных испытаний поддерживали равной 37 ± 1 °С при помощи термостата VT-8-1.

Определение значений $E_{\text{ст}}$ образцов TiNi в растворах проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с компенсационным двухкоординатным потенциометром Н307/1 при отсутствии тока в исследуемой системе. Время регистрации $E_{\text{ст}}$ каждого образца составляло 2 ч [17]. Величины $E_{\text{ин}}$, $E_{\text{ре}}$ и i определяли графически в полулוגарифмических координатах $E=f(\lg i)$ по данным, полученным в условиях потенциостатической и потенциодинамической (скорость развертки $w=5...10$ мВ/с) поляризации. Средние значения $E_{\text{ст}}$, $E_{\text{ин}}$ и $E_{\text{ре}}$ вычисляли по результатам испытаний 3-х идентично подготовленных образцов TiNi каждой партии. Термодинамические расчеты равновесных активностей продуктов взаимодействия в системах «металл – раствор» проводили с использованием программы MINTEQA [18].

Результаты и их обсуждение

Особенностью морфологии поверхности образцов TiNi-ЭП в соответствии с данными профилометрии является квазипериодический характер распределения выпуклых и вогнутых участков со средними значениями периодов в диапазоне 5...10 мкм. Модифицирование поверхности образцов ионами кремния сопровождается сглаживанием поверхности. Вследствие этого параметр шероховатости поверхности образцов при переходе от TiNi-ЭП к TiNi-Si уменьшается в среднем от 0,5...0,6 до 0,3...0,4 мкм, соответственно. Топография поверхности исходных образцов TiNi-МШ определяется интенсивностью механического воздействия в процессе обработки. При этом параметр шероховатости принимает на порядок большие значения, например, по сравнению с TiNi-ЭП, и может изменяться в широких пределах.

Элементный состав поверхностного слоя исходных образцов TiNi-МШ характеризуется соотношением основных компонентов сплава Ti: Ni, близким к эквиаtomному. Содержание кислорода в естественном оксидном слое определяется продолжительностью механической обработки поверхности образцов и последующего их хранения в атмосфере воздуха. Для образцов TiNi-МШ со свежеработанной поверхностью среднее содержание кислорода уменьшается от 50 до 10 ат. % в относительно узком интервале глубины окисленного слоя 8...10 нм, на большей глубине снижение

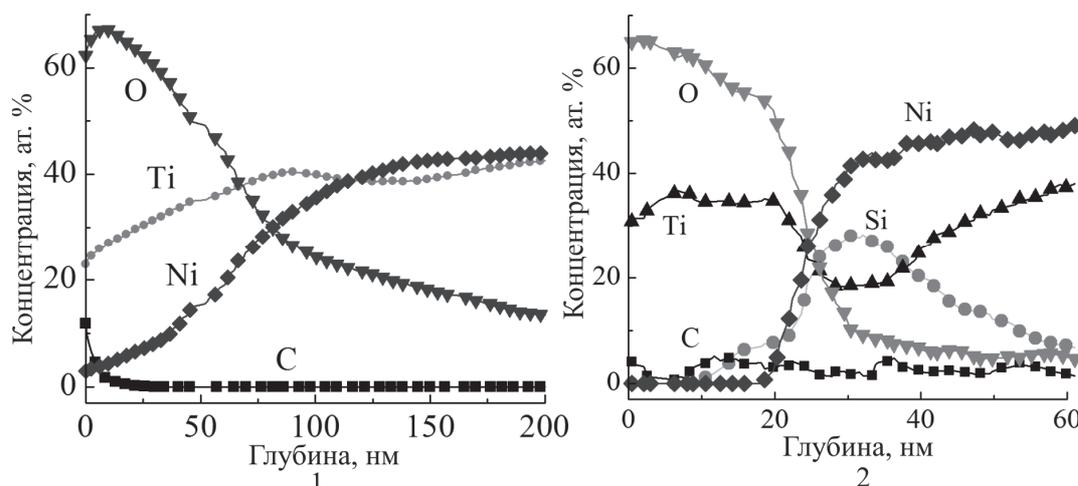


Рис. 1. Концентрационные профили элементов в поверхностном слое образцов никелида титана по данным Оже-спектроскопии: 1) TiNi-ЭП; 2) TiNi-Si

концентрации кислорода происходит менее интенсивно. Изменение элементного состава поверхностного слоя образцов TiNi-ЭП по сравнению с TiNi-МШ в результате применения химического травления и электрополировки выражается в увеличении соотношения концентраций Ti: Ni в направлении от поверхности на глубину 80...100 нм (рис. 1) вследствие селективного удаления никеля из поверхностного слоя в процессе обработки в растворах кислот. При этом преобладающим компонентом поверхностной оксидной пленки толщиной ~20 нм, по-видимому, является оксид Ti, близкий по составу к TiO₂.

В результате модифицирования поверхности образцов TiNi-ЭП путем воздействия пучками ионов кремния в приповерхностном слое глубиной 10...80 нм формируется кремнийсодержащий слой, максимальная концентрация Si в котором достигает 30 ат. % на глубине ~30...35 нм (рис. 1). В условиях ионной имплантации происходит перераспределение концентраций элементов в поверхностном слое образцов никелида титана, приводящее к существенному уменьшению содержания никеля в наружном слое глубиной до 20 нм (рис. 1). Таким образом, в процессе ионно-лучевой обработки поверхности никелида титана происходит формирование выраженной двухслойной структуры, поверхностный и приповерхностный слои которой существенно различаются соотношением концентраций O, Ni и Si.

Из результатов проведения коррозионных испытаний следует, что различия структуры и состава тонких поверхностных слоев (порядка десятков нанометров) исследуемых образцов TiNi, зависящие от способа обработки поверхности, оказывают определяющее влияние на протекание коррозионного процесса. Исходные образцы TiNi-МШ характеризуются наиболее узким среди изученных партий образцов интервалом потенциалов сохра-

нения пассивного состояния и протеканием анодного растворения при низких потенциалах (рис. 2). В интервале потенциалов $E = -0,4...0,0$ В, что фиксируется на вольтамперных зависимостях в виде возрастания плотности анодного тока i_a до $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$ А/см² большая доля Ni в составе поверхностного слоя приводит к его селективному выделению в раствор (рис. 2). Дальнейшее увеличение E приводит к скачкообразному возрастанию i_a вследствие увеличения скорости коррозионного процесса, сопровождающегося разрушением материала с образованием питтинга (рис. 3) за время потенциостатической выдержки TiNi-МШ при $E_{\text{пн}}$ приводит к значительному снижению содержания никеля в поверхностном слое сплава (в ~5 раз) за счет удаления металла в виде ионов в раствор (табл. 1). Многократная циклическая поляризация в интервале $E = -0,7...0,5$ В без обновления поверхности образца практически не приводит к увеличению интервала E пассивного состояния. Соотнесение величин фиксируемых параметров коррозии с электрохимическим поведением отдельных компонентов сплава подтверждается результатами определения элементного состава поверхностного слоя образцов до и после коррозионных испытаний (табл. 1).

Изменение соотношения содержания элементов в поверхностном слое TiNi-ЭП в результате применения химической и электрохимической обработки (рис. 1) обуславливает существенное изменение параметров анодного процесса по сравнению с TiNi-МШ: потенциал $E_{\text{пн}}$ смещается в область положительных значений на 0,7 В, уменьшение скорости возрастания i_a во всем интервале потенциалов пассивного состояния свидетельствует о формировании защитного поверхностного слоя (рис. 2). Сопоставление величин $E_{\text{пн}}$ для TiNi-ЭП и TiNi-Si (табл. 1) с данными Оже-спектроскопии (рис. 1) позволяет утверждать об устойчивости

двухслойной структуры поверхностного слоя, внешняя часть которого состоит преимущественно из оксидов Ti, а увеличение концентрации Ni вплоть до среднеобъемной величины происходит в относительно глубоком приповерхностном слое. Потенциостатическая выдержка TiNi-ЭП при $E_{\text{пн}}$ не приводит к полному разрушению защитной пассивирующей пленки, вследствие чего концентрация никеля в приповерхностном слое изменяется незначительно (табл. 1) за счет проявления барьерной функции внешнего слоя.

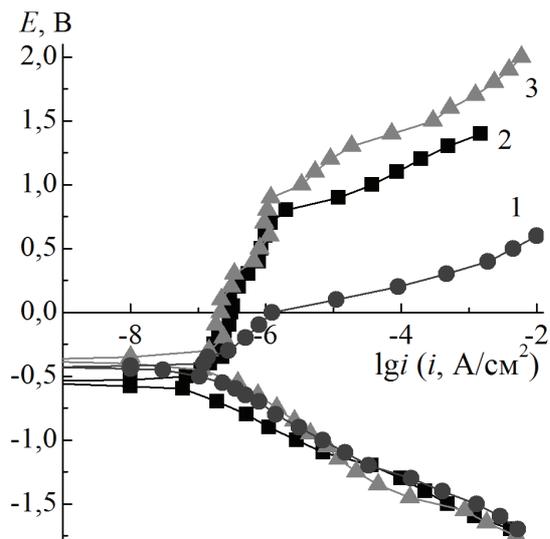


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые образцов TiNi в искусственной плазме крови ($t=37\text{ }^{\circ}\text{C}$, атмосфера N_2): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si

Таблица. Параметры коррозионного процесса и элементный состав поверхностного слоя (по данным рентгеноспектрального микроанализа) образцов никелида титана в исходном состоянии и после коррозии в потенциостатических условиях в искусственной плазме крови ($t=37\text{ }^{\circ}\text{C}$, атмосфера N_2)

Образец	Потенциал, В		Элементный состав, ат. %							
			Исходное состояние				После выдержки при $E_{\text{пн}}$ в течение 30 мин			
	$E_{\text{ст}}$	$E_{\text{пн}}$	Ti	Ni	O	Si	Ti	Ni	O	Si
TiNi-МШ	-0,43	0,0	38	39	23	-	23	8	69	-
TiNi-ЭП	-0,55	0,7	36	37	27	-	28	31	41	-
TiNi-Si	-0,35	0,9	39	41	19	1	39	41	18	2

Смещение $E_{\text{пн}}$ для образцов TiNi-Si в область положительных потенциалов (рис. 2) свидетельствует о возрастании устойчивости пассивирующего слоя к разрушению в условиях анодной поляризации. В соответствии с данными профилометрии и Оже-спектрометрии снижение уровня флуктуаций топографии поверхности модифицированных образцов и формирование выраженной дифференциации распределения элементов внешнего и приповерхностного слоев (Ti-O и Ni-Ti-Si-O) в совокупности приводят к возрастанию коррозионной стойкости сплава. В отличие от TiNi-МШ и TiNi-ЭП

поверхность TiNi-Si в значительно меньшей степени подвержена разрушению в потенциостатических условиях при $E_{\text{пн}}$ (рис. 3). При этом устойчивость пассивирующего слоя к выделению ионов Ni^{2+} в раствор также повышается (табл. 1), что позволяет утверждать о снижении токсического воздействия модифицированных образцов TiNi-Si.

Характер изменения величин $E_{\text{ст}}$ (табл. 1), не согласующийся с возрастанием степени окисленности поверхности TiNi-ЭП по сравнению с исходными образцами TiNi-МШ, может быть объяснен на основе данных РЭМ о морфологических изменениях поверхностного слоя при протекании коррозии. Формирование пятен и микротрещин на поверхности TiNi-ЭП вследствие коррозионного разрушения поверхностного защитного слоя (рис. 3) обусловлено неоднородностью топографии и состава поверхности, что при определенных условиях может приводить к локальному активированию коррозионного процесса и медленному разрушению материала под пассивирующим слоем. Из совокупности электрохимических и электронно-микроскопических данных следует, что условия обработки поверхности TiNi-ЭП способствуют формированию относительно толстого и неоднородного по морфологии и составу пассивирующего слоя, механические характеристики которого отличаются от таковых для объемной части сплава, что повышает вероятность образования трещин. Потенциалы $E_{\text{ст}}$ модифицированных образцов TiNi-Si смещены в область положительных значений относительно других образцов (табл. 1), что соответствует формированию сплошного пассивирующего слоя с более высокой трещиностойкостью (рис. 3).

Уточнение характера влияния модифицирования поверхностного слоя сплава на его электрохимическое поведение было проведено на основе сопоставления данных циклической вольтамперометрии (ЦВА) для TiNi с данными для титана (ВТ1-0) и никеля (НО). Для исходного образца TiNi-МШ в физиологическом растворе и искусственной плазме крови характерными особенностями ЦВА являются относительно узкий интервал потенциалов пассивного состояния $-(0,6...0,1)$ В и присутствие гистерезиса в интервале $E_{\text{пн}}-E_{\text{пе}}$ (рис. 4) вследствие высокой интенсивности процесса питтингообразования в условиях циклического изменения потенциалов поляризации. На ЦВА образцов сплава с модифицированной поверхностью TiNi-Si фиксируется увеличение интервала E сохранения пассивного состояния $-(0,8...0,9)$ В, что согласуется с данными о снижении содержания Ni (табл. 1) и возрастанием степени окисленности поверхностного слоя TiNi при последовательном применении методов химической, электрохимической и ионно-лучевой обработки. В отличие от TiNi-МШ на ЦВА модифицированных образцов не проявляется гистерезис в анодной области потенциалов (рис. 4) по причине значительной толщины поверхностного пассивирующего слоя,

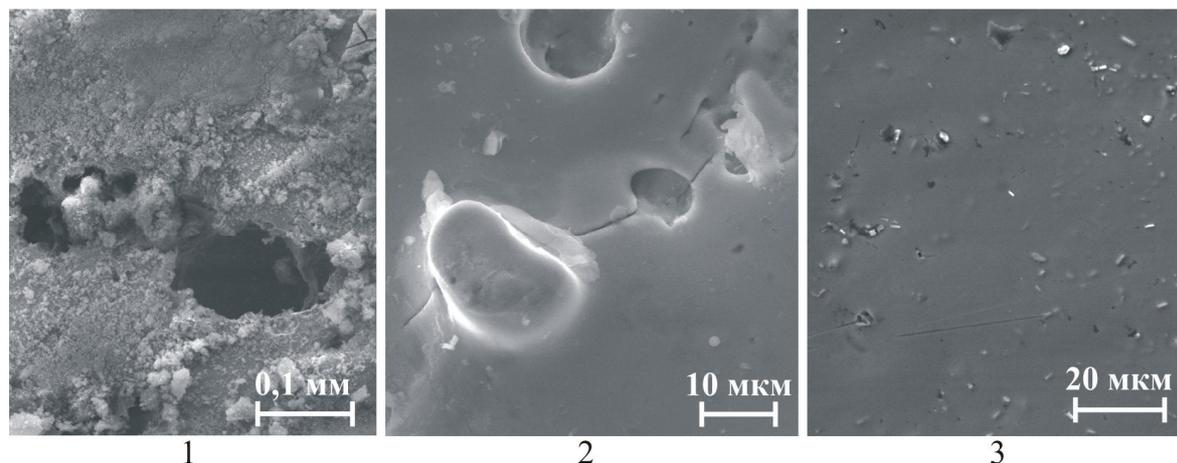


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов TiNi после коррозии в искусственной плазме крови (потенциостатическая выдержка при $E_{\text{пл}}$, $\tau=30$ мин, $t=37$ °С, атмосфера N_2): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si

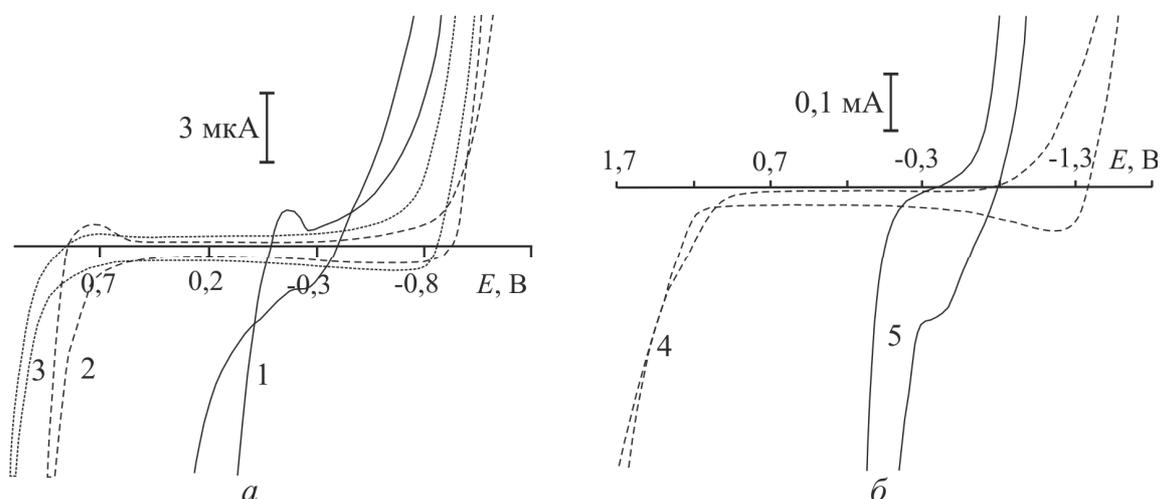


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов из никелида титана (а), титана и никеля (б) в искусственной плазме крови ($t=37$ °С, атмосфера N_2 , $w=10$ мВ/с): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si; 4) Ti (BT1-0); 5) Ni (НО)

не подвергающегося пробою при высоких анодных потенциалах и разрушению в виде питтинга. В данном случае протекание анодного процесса можно отнести к окислению воды с выделением кислорода.

Пониженная устойчивость образцов TiNi-ЭП к формированию микротрещин в поверхностном слое вследствие локальной неоднородности его структуры может быть определена по данным ЦВА в области $E_{\text{пл}}$ в условиях анодно-катодной развертки потенциалов (рис. 4): при $E \approx 0,7$ В на катодном участке фиксируется максимум тока, связанный с протеканием процесса восстановления производных Ni^{+3} , образующихся при высоких положительных потенциалах. Причиной данного эффекта является нарушение сплошности пассивирующего слоя, приводящее к непосредственному контакту приповерхностной области сплава с большей кон-

центрацией никеля с раствором. С увеличением интервала потенциалов анодной поляризации в условиях ЦВА величина катодного тока при $E \approx 0,7$ В возрастает, что свидетельствует о существенном снижении защитной функции пассивирующего слоя за счет коррозионного растрескивания при циклическом изменении внешнего потенциала. Приповерхностный слой с более высоким содержанием Ni подвергается пассивированию в меньшей степени, в связи с чем происходит увеличение скорости выделения никеля в раствор в процессе коррозионного разрушения образца. Для ЦВА образцов TiNi-Si, как и для электродов из титана, указанный максимум не характерен (рис. 4) вследствие большей устойчивости образцов к модифицированной поверхности к коррозионному растрескиванию, что согласуется с данными РЭМ (рис. 3).

Анализ результатов изучения электрохимического поведения Ni и Ti в исследуемых хлоридсодержащих средах и сопоставление их с данными для TiNi свидетельствует о том, что величина $E_{пп}$ обратно пропорциональна содержанию Ni в поверхностных слоях сплава. Действительно, коррозионные характеристики электродов из TiNi-МШ и никеля принимают близкие значения (рис. 4). Пассивирование поверхности никеля в условиях ЦВА приводит к незначительному снижению величины тока выделения водорода в области $E < -0,6$ В за счет формирования оксидного слоя, но при этом потенциал перепассивации в хлорид-содержащих средах практически не изменяется вследствие активирующего влияния ионов Cl^- на процесс анодного окисления металла. В отличие от никеля титан в условиях ЦВА быстро переходит в пассивное состояние при формировании поверхностного электрохимически неактивного оксида, способствующего существенному повышению значения $E_{пп}$, превышающему $E_{пп}$ образцов TiNi-Si (рис. 4).

С целью обоснования результатов электрохимического исследования были проведены термодинамические расчеты зависимостей равновесных активностей окисленных форм для системы Ti-Ni-Si-Cl⁻-H₂O от потенциала при физиологическом значении pH=7,3 (рис. 5). Из анализа полученных зависимостей $lg a = f(E)$ следует, что в области потенциалов, близких к $E_{ст} \approx -(0,1...0,3)$ В (н.в.э.), при взаимодействии TiNi с хлоридсодержащим раствором титан переходит преимущественно в нерастворимые оксиды и гидроксиды, тогда как никель образует растворимые ионные формы (Ni^{2+} ; гидросокомплексы). Значительно большие величины равновесных активностей окисленных форм титана объясняются большей реакционной способностью титана по отношению к реакциям окисления. Данное заключение согласуется с экспериментальными данными о составе пассивирующих слоев на поверхности TiNi, состоящих преимущественно из оксидов Ti.

При более положительных потенциалах $E > E_{ст}$ происходит существенное увеличение доли растворимых форм никеля по сравнению с титаном (рис. 5), что позволяет соотнести эффект пробоя защитного оксидного слоя, фиксируемый для TiNi-МШ, с селективным растворением никеля. При высоких положительных потенциалах $E > E_{пп}$ для никеля характерен переход в высшие степени окисления (рис. 5), появление которых зафиксировано на экспериментальных ЦВА по току катодного восстановления при $E \approx 0,7$ В (рис. 4).

Из диаграммы (рис. 5) следует, что кремний в составе поверхностного слоя в области $E_{ст}$ не участвует в окислительно-восстановительных процессах и при данном pH не образует растворимых форм. При $E > E_{ст}$ возможно образование малорастворимого соединения Ni_2SiO_4 , что может являться одной из причин стабилизации пассивного со-

стояния TiNi-Si в области положительных потенциалов, повышающего его коррозионную устойчивость.

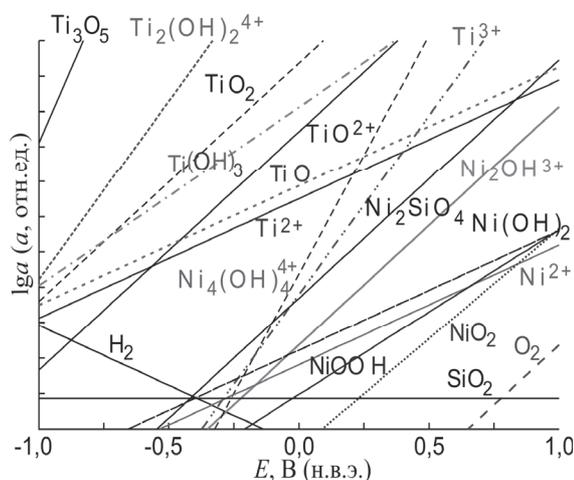


Рис. 5. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей окисленных форм от потенциала (н.в.э.) для системы Ti-Ni-Si-Cl⁻-H₂O ($lg a_{Ti} = lg a_{Ni} = lg a_{Si} = 0$; $c_{Cl^-}^0 = 0,15$ M; $I = 0,15$ M; $t = 25$ °C; $pH = 7,3$)

Выводы

1. В результате модифицирования кремнием поверхностных слоев никелида титана в приповерхностном слое глубиной 10...80 нм формируется кремнийсодержащий слой с максимальной концентрацией Si до 30 ат. % на глубине 30...35 нм. Ионно-лучевая обработка приводит к формированию морфологически и структурно однородного поверхностного слоя TiNi с дифференцированными по элементному составу внешним O-Ti (соотношение близко к TiO₂) и приповерхностным Ni-Si-Ti-O подслоями.
2. Потенциал перепассивации $E_{пп}$ TiNi-Si в физиологическом растворе и искусственной плазме крови в среднем составляет 0,9 В (нас. х.с.э.), что превышает $E_{пп}$ образцов TiNi, обработанных с использованием механических, химических и электрохимических методов. Повышение коррозионной стойкости TiNi-Si обусловлено уменьшением содержания никеля в поверхностном слое и повышением его структурной однородности.
3. Существенное увеличение защитной функции модифицированных кремнием поверхностных слоев TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 742 с.
2. Вредные вещества в промышленности: справочник. Т.3. / под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
3. Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – V. 4. – № 3. – P. 447–467.
4. Sun Z.L., Wataha J.C., Hanks C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 1997. – V. 34. – № 1. – P. 29–37.
5. Zheng C.Y., Niea F.L., Zheng Y.F., et al. Enhanced corrosion resistance and cellular behavior of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with a novel SrO–SiO₂–TiO₂ sol–gel coating // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – № 13. – P. 5913–5918.
6. Trépanier C., Leung T., Tabrizian M., et al. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 1999. – V. 48. – № 2. – P. 165–171.
7. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2006. – V. 77B. – № 2. – P. 249–256.
8. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2004. – V. 69B. – № 2. – P. 223–231.
9. Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood // *J. Biomed. Mater. Res. A*. – 2006. – V. 76A. – № 2. – P. 356–365.
10. Мейснер Л.Л., Никонова И.В., Раздорский В.В., Котенко М.В. Коррозионная стойкость и биосовместимость никелида титана с обогащенными титаном наноразмерными поверхностными слоями, сформированными ионно- и электронно-лучевыми методами // *Перспективные материалы*. – 2009. – № 2. – С. 32–44.
11. Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIIID for the medical application of NiTi shape memory alloy // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2011. – V. 96B. – № 2. – P. 249–260.
12. Milosev I., Kapun B. The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation // *Mater. Sci. Eng.* – 2012. – V. 32. – № 5. – P. 1087–1096.
13. Shabalovskaya S., Rondelli G., Undisz A., et al. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – № 22. – P. 3662–3671.
14. Barcos R., Conde A., de Damborenea J., Puertolas J. Effect of nitrogen ion implantation on in vitro corrosion behaviour of NiTi // *Revista De Metalurgia*. – 2008. – V. 44. – № 4. – P. 326–334.
15. Lotkov A.I., Meisner L.L., Matveeva V.A., et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. Special issue on «Modification, synthesis, and analysis of advanced materials using ion beam techniques» // *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Hindawi Publ. Corp. – 2012. – V. 2012. – Article ID 706094. – 16 p. doi:10.1155/2012/706094.
16. Zhao T., Li Y., Zhao X., et al. Ni ion release, osteoblast-material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2012. – V. 100 B. – № 3. – P. 646–659.
17. ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.
18. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTeq: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.

Поступила 28.08.2012 г.

УДК 546.62:546.72:546.74:66.094.3–926–217:542.943:543.573

РАЗМЕРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

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

С использованием дифференциально-термического анализа исследованы закономерности окисления порошков Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с различной дисперсностью при нагревании в воздухе. Показано, что при переходе от микронного к субмикронному и нанодисперсному размерному диапазону закономерности процесса окисления металлических частиц в большей степени определяются величиной кривизны поверхности раздела металл/оксид и характеристиками оксида (состав, структура, морфология, термическая устойчивость). На основе совокупности результатов дискриминации формально-кинетических моделей и электронно-микроскопических данных установлено, что возрастание величины отношения молярных объемов оксида и металла приводит к снижению влияния диффузионных ограничений на скорость окисления и к нивелированию размерной зависимости кинетических констант процесса для частиц субмикронного и нанодисперсного диапазона. Оценены температурные интервалы, в которых процесс окисления высокодисперсных образцов может рассматриваться в квазиизотермическом приближении, показано влияние скорости нагревания на особенности протекания процесса. По результатам моделирования кинетических зависимостей с учетом вида функции распределения частиц по диаметру показана возможность определения размерного диапазона частиц, подвергающихся полному окислению при определенной температуре.

Ключевые слова:

Неблагородные металлы; частицы; микронный, субмикронный и наноразмерный диапазоны; термогравиметрия; окисление; влияние размеров частиц на кинетику и механизм процесса окисления.

Key words:

Base metals; micron, submicron and nanosized particles; thermogravimetry; oxidation in air; size dependence of oxidation kinetics and mechanism.

Введение

Уменьшение размеров частиц металлов от микронного до субмикронного и наноразмерного диапазона приводит к изменению их электрофизических, магнитных, оптических, физико-химических характеристик. Проявление размерной зависимости свойств малых металлических частиц позволяет на их основе создавать новые материалы для энергетики, микро- и нанoeлектроники, медицины. Наночастицы металлов имеют повышенную (по сравнению с массивным состоянием) реакционную способность, в связи с чем становится актуальной проблема прогнозирования стабильности структуры и свойств наноматериалов, их устойчивости к процессам окисления, коррозии и др. Исследования в этом направлении находятся на этапе накопления экспериментальных данных, поэтому установление влияния размерных и структурных факторов на закономерности протекания процессов окисления металлов представляет несомненный фундаментальный и прикладной интерес.

Литературные данные по исследованию влияния размеров частиц металлов на закономерности их взаимодействия с кислородом немногочисленны и зачастую противоречивы [1–15]. Больше число работ посвящено изучению кинетики и механизма окисления нанопорошков Al в связи с перспективой их использования в составе высокоэнергетических топлив [1–7]. Вместе с тем, данные различных авторов о макрокинетическом режиме протекания процесса при температурах $t < t_{\text{пл}}$ Al не согласуются между собой; ряд математических моделей процесса окисления наночастиц Al недостаточно обоснованы экспериментально. В ряде работ

по изучению кинетики окисления нанопорошков Ni [8–12] и Fe [13] использованы неизотермические методы, в связи с чем полученные значения E_a зависят не только от размера частиц, но и от степени превращения и температуры. При изучении процесса окисления наночастиц металлов в составе стабилизирующих матриц [14, 15] проявляется неопределенность при оценке вклада адсорбционных и диффузионных факторов, локального разогревания частиц, диффузии кислорода из матриц с широким интервалом нестехиометрии состава в поверхностные слои металлических частиц. Важным условием установления размерной зависимости кинетических констант является использование образцов с узким интервалом распределения частиц по размерам.

Следует отметить ряд особенностей механизма взаимодействия благородных металлов с кислородом. Стадия отвода продуктов реакции отсутствует, что зачастую определяет протекание процесса в диффузионной области. Стадии хемосорбции и атомизации кислорода при относительно высоких парциальных давлениях P_{O_2} , как правило, не являются лимитирующими вследствие отсутствия выраженной зависимости скорости процесса окисления от P_{O_2} [16]. По сравнению с адсорбцией стадии формирования и роста новой конденсированной фазы (зародышеобразование) продукта реакции в реакционной зоне или диффузии в оксидной пленке, играющей роль барьера между реагентами металл/газ, протекают с меньшими на несколько порядков скоростями. Кроме того, оценки констант равновесия адсорбции–десорбции в системе металл/кислород неоднозначны: десорбция кислорода с чистой поверхности металла не происходит

даже при температурах жидкого азота и P_{O_2} порядка 10^{-3} Па вследствие образования фазы оксида, последующее равновесие устанавливается уже в системе металл/оксид/кислород. С другой стороны, в зависимости от диффузионных характеристик поверхностного оксида величина P_{O_2} влияет на скорость процесса окисления только в области низких P_{O_2} (для Cu при ~ 100 Па является функцией $\sim P_{O_2}^{1/7}$, для Ni $\sim P_{O_2}^{1/6}$) [16]. В зависимости от толщины оксидного слоя лимитирующей стадией процесса окисления может являться миграция катионов металла в электростатическом поле двойного электрического слоя (модель Кабреры–Мотта для слоев толщиной менее ~ 5 нм [7, 8]) или термически индуцированная диффузия ионов и вакансий в твердой фазе при установлении градиента концентраций в системе металл/оксид/газ (теория Вагнера) [16]. В связи с этим величины E_a диффузионно-контролируемых процессов окисления могут существенно отклоняться от условной границы ~ 40 кДж/моль, принятой в кинетике гомогенных реакций. Кроме перечисленных факторов механизм процесса в большой степени зависит от фазового состава, морфологии, дефектности структуры поверхностного оксида, его термической устойчивости.

Анализ совокупности приведенных данных позволяет ограничить условия корректного определения вклада размерного и структурного факторов на закономерности протекания процесса окисления частиц металлов: 1) исследование процесса в отсутствие стабилизирующих матриц; 2) использование образцов частиц с предварительно сформированным при низких P_{O_2} тонким оксидным слоем, предотвращающим неконтролируемое разогревание и спекание частиц в начальный период взаимодействия; 3) проведение процесса окисления при относительно высоких P_{O_2} (атмосфера воздуха).

В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния размеров и структуры частиц порошков благородных металлов на закономерности их окисления при нагревании в воздухе.

Материалы и методы исследования

В работе использованы порошки металлов Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с размером частиц от микронного до субмикронного и наноразмерного (электровзрывные порошки – ЭП) диапазона. Образцы ЭП с контролируемым распределением частиц по размерам были получены при помощи электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде аргона при напряжениях 14...30 кВ и при давлении газа 0,15...0,50 МПа. Формирование оксидной пленки на поверхности частиц ЭП проводили при низких P_{O_2} путем напуска воздуха в камеру накопителя установки ЭВП в течение 2...3 суток. Исследованные ЭП были получены с использованием оборудования ряда лабораторий Института физики высоких технологий (НИИ высоких напряжений) Томского политехнического университета и ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск).

Дисперсный состав, морфологию и структуру частиц порошков определяли при помощи методов динамического рассеяния света в среде этиленгликоля (Microsizer-201, Nanosizer ZS с He-Ne лазером, $\lambda=632,8$ нм), растровой (РЭМ, Quanta 200 3D) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, JEOL JEM-3010). Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлуоресцентного (Quant'X) анализа. Фазовый состав и параметры структуры (среднечисловые/среднеобъемные размеры областей когерентного рассеяния $D_{окр}$, микроискажения $\Delta d/d$, среднеквадратичные статические смещения u) определяли по данным рентгеноструктурного анализа (РСА, Shimadzu XRD 6000, $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Разделение исходных полидисперсных ЭП на фракции проводили при помощи седиментации в органических жидкостях с различной вязкостью (пропанол, ацетон).

Параметры процесса окисления порошков при нагревании в сухом воздухе определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600 (Научно-аналитический центр ТПУ). Нагрев навесок ($m_0=3...8$ мг) порошков проводили до $t=1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 3...30 К/мин, а также в изотермических условиях. Объемную скорость потока воздуха через рабочую зону печи изменяли в интервале 50...200 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 К.

Результаты и их обсуждение

Исследованные образцы грубодисперсных и ЭП металлов Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W представляют собой полидисперсные системы. Частицы микронных промышленных порошков Al (АСД-1, 5...90 мкм; АСД-4, 8...15 мкм; АСД-6, 1...7 мкм), Fe (ПЖВ, 40...100 мкм), Ni (ПНЭ, 8...30 мкм) имеют эллипсоидную форму, частицы Cu (ПМС, 30...80 мкм) – дендритную, частицы Mo (ПМ 99,9; 3...5 мкм) и W (ПВ2, 3...6 мкм) – равноосную. ЭП состоят из сферических частиц диаметром $d=0,03...5$ мкм, образующих агрегаты размерами до 20 мкм. Усредненные характеристики поверхностного оксидного слоя и структуры металлического ядра частиц ЭП в соответствии с данными ПЭМ и РСА приведены в табл. 1.

Анализ параметров структуры металлического ядра частиц ЭП показал, что параметр решетки практически не зависит от диаметра частиц и близок к стандартной величине для частиц наноразмерной и микронной фракций ЭП. Основной особенностью структуры частиц ЭП, по сравнению с грубодисперсными порошками, являются повышенные значения среднеквадратичных статических смещений (табл. 1). Наиболее окисленными среди изученных образцов являются ЭП Cu, тол-

Таблица 1. Характеристики поверхностного оксидного слоя и параметры структуры металлического ядра частиц электровзрывных порошков металлов

ЭП	Толщина оксидного слоя, нм	Состав внутренней/внешней части оксидного слоя	$D_{окр}$, нм (числ./объёмн.)	$\Delta d/d$, %	$u \cdot 10^2$, нм
Al	3,5	γ -, η - Al_2O_3/α - $Al(OH)_3$	25/48	0,08	2,5
Fe	7,0	$FeO/Fe_3O_4, Fe_2O_3$	23/39	0,08	2,9
Ni	4,0	NiO (кубич.)	20/42	0,07	2,7
Cu	15,0	Cu_2O	34/45	0,09	4,0
Mo	6,5	κ - Mo_7O_{47}/ξ - Mo_9O_{26}, α - MoO_3	30/75	0,05	0,9

щина поверхностного оксидного слоя свежеполученных образцов превышает таковую для порошков других металлов.

Оценку влияния размерных и структурных факторов на закономерности процесса окисления порошков металлов проводили на основе совокупности кинетических и структурных данных. Обработку результатов исследования кинетики процесса проводили с использованием формально-кинетических моделей зависимости степени превращения от времени $\alpha=f(\tau)$, учитывающих различную природу лимитирующей стадии процесса окисления (табл. 2).

Таблица 2. Формально-кинетические модели процесса окисления металлов [16, 17]

№	Уравнение	Лимитирующая стадия
<i>Диффузионный режим</i>		
1	$\alpha^2 = k_{пар} \tau$	Диффузия ионов (вакансий) через сплошной оксидный слой (модели 1) Вагнера, 2) Яндера)
2	$1 - (1 - \alpha)^{3/2} = k_{пар} \tau$	
3	$\alpha^2 = k_{губ} \tau$	Диффузия ионов (вакансий) через многофазный оксидный слой; процесс окисления может сопровождаться рекристаллизацией оксида, растворением кислорода в металле
4	$\alpha = f(\ln \tau),$ $1/\alpha = f(\ln \tau)$	Миграция катионов металла через тонкий (2...5 нм) оксидный слой («слои побегалости») в электростатическом поле двойного электрического слоя (модель Кабреры-Мотта)
<i>Кинетический режим</i>		
5	$3(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) = k_{лин} \tau$	Химическая реакция на поверхности раздела металл/газ (геометрическая модель сокращающегося объёма)
6	$\alpha = 1 - \exp(-k_{лин} \tau)$	Химическая реакция на поверхности раздела металл/газ (реакция псевдо-первого порядка)
<i>Зародышеобразование</i>		
7	$\alpha = 1 - \exp(-k \tau^n),$ $k_{зар} = n k^{1/n}$	Одностадийное образование и независимый рост зародышей (уравнение Авраами-Ерофеева)
8	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = k_{зар} \tau$	Разветвленный цепной механизм зародышеобразования (уравнение Праута-Томпкинса)
9	$d\alpha/d\tau = k_{зар} \tau^n$	Формирование зародышей в несколько стадий

Из результатов анализа влияния размеров частиц металлов на кинетические параметры процесса окисления следует, что исследованные образцы

порошков можно условно разделить на несколько групп: 1) Ni – при переходе от микронных ($d_{cp} \approx 30$ мкм) к нанопорошкам (НП) ($d_{cp} \approx 50$ нм) вид функции $\alpha=f(\tau)$ в широком интервале $\alpha \leq 0,45$ практически не зависит от дисперсности образцов; максимальная скорость прироста массы v_{max} увеличивается в 2,5...2,7 раза; 2) Cu, Fe – уменьшение размера частиц от микронного (50...70 мкм) до наноразмерного диапазона (30...120 нм) приводит к изменению вида функции $\alpha=f(\tau)$ в интервале $0,05 < \alpha < 0,3$ и сопровождается возрастанием v_{max} в 5...7 раз; 3) Al – уменьшение размера частиц от микронного (3...5 мкм) до наноразмерного диапазона (30...120 нм) приводит к изменению вида функции $\alpha=f(\tau)$ при $\alpha < 0,4$, возрастанию v_{max} более чем на порядок; температура максимальной скорости процесса t_{max} понижается более чем на 400 градусов; 4) Mo, W – при уменьшении размера частиц от микронного (3...5 мкм) до наноразмерного диапазона (50...120 нм) вид зависимости $\alpha=f(\tau)$ существенно не изменяется, значение v_{max} в среднем уменьшается в 1,5...1,7 раза. Рассмотрим более детально закономерности процесса окисления в соответствии с приведенной систематизацией.

Никель. Из анализа данных ТГ в условиях линейного нагрева следует, что при уменьшении размеров частиц Ni от $d_{cp} \approx 30$ мкм до 50 нм происходит уменьшение температуры начала окисления $t_{н.о}$ от 500 до 280 °С, температуры максимума скорости t_{max} от 810 до 395 °С и возрастанию величины v_{max} от $4,7 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Полное окисление грубодисперсного образца в этих условиях достигается при ~1200 °С, нанодисперсного с $d_{cp} \approx 50$ нм – при ~800 °С. В изотермических условиях в области температур $t \geq 500$ °С окисление микронного порошка ПНЭ протекает в соответствии с параболической зависимостью $\alpha=f(\tau)$, ур. (1) (табл. 1), что свидетельствует о диффузионном режиме взаимодействия.

В отличие от грубодисперсного образца окисление НП Ni протекает при более низких температурах (рис. 1), в интервале 300...400 °С процесс описывается ур. (1) (рис. 1) вплоть до достижения $\alpha \approx 0,45$, при более высоких α зависимость $\alpha=f(\tau)$ описывается ур. (3). Повышение температуры изотермической выдержки НП Ni приводит к зависимости v_{max} и α_{max} от скорости нагревания: внесение НП в предварительно разогретую печь термоанализатора сопровождается скачкообразным возрастанием α (рис. 1). Анализ результатов, получен-

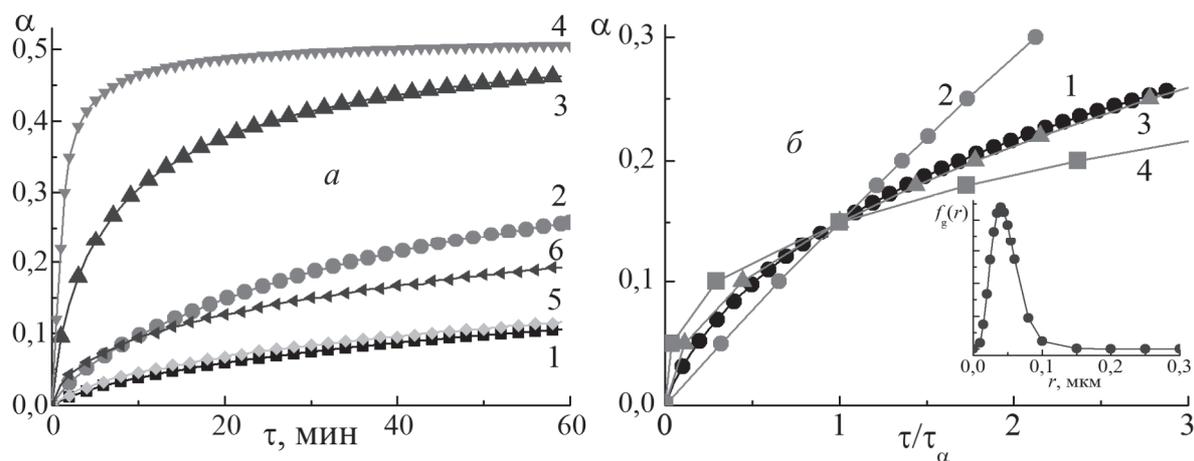


Рис. 1. (а) Зависимости степени превращения от времени при окислении в воздухе электровзрывного порошка Ni (1–4) и грубодисперсного образца ПНЭ (5, 6) и (б) результаты аппроксимации экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$ для ЭП Ni (при 330 °С): а) при температурах 1) 300, 2) 330, 3) 370, 4) 400, 5) 550, 6) 600 °С; б) 1) эксперимент; 2) ур. (5); 3) ур. (1); 4) ур. (3) (табл. 2); на врезке – вид функции распределения образца ЭП Ni

ных в изотермических условиях показал, что соотношение субмикронной и нанодисперсной фракций в исследованных высокодисперсных образцах порошков Ni не оказывает существенного влияния на кинетические параметры процесса окисления при $t < 400$ °С.

Из результатов аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$ с использованием моделей (табл. 2) следует, что в начальный период процесс протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме (линейно-параболическая зависимость $\alpha=f(\tau)$ при низких $\alpha \approx 0,05 \dots 0,08$). При этом происходит увеличение толщины защитного оксидного слоя, в результате формирования которого процесс при $\alpha \geq 0,1$ протекает в диффузионном режиме и соответствует модели Вагнера, ур. (1), независимо от дисперсного состава образцов. С учетом установления диффузионного режима окисления ЭП Ni с образованием оксида NiO, обладающего *p*-типом проводимости, лимитирующей стадией механизма реакции окисления металла может являться объемная (энергия активации $E_a = 150 \dots 254$ кДж/моль) или зернограничная ($E_a = 80 \dots 100$ кДж/моль) диффузия катионов в направлении поверхности раздела фаз оксид/газ (катионных вакансий – в обратном направлении) [16].

Сопоставление экспериментальных величин E_a для ПНЭ и НП (100 и 118 кДж/моль, соответственно) позволяет полагать, что для исследованных образцов большее влияние на скорость диффузии оказывает зернограничная диффузия катионов. Образование продукта реакции NiO с узкой областью гомогенности, низкая величина отношения молярных объемов $V_M(\text{NiO})/V_M(\text{Ni}) = 1,52$ и близкие скорости диффузии катионов и вакансий в оксидном слое способствуют формированию сплошной защитной оболочки на поверхности частиц (рис. 2). Скачкообразный характер окисления высокодисперсных образцов Ni при быстром на-

гревании их до ~ 400 °С и выше (рис. 1) можно объяснить уменьшением роли диффузионного торможения вследствие недостаточной толщины защитного оксидного слоя, однородность которого по структуре при большой величине кривизны поверхности субмикронных и наночастиц Ni достигается только в условиях медленного окисления при более низких температурах.

Медь. Характерной особенностью окисления субмикронных и нанодисперсных образцов Cu в условиях линейного нагрева является увеличение массы навесок в две стадии с максимумами скорости в области ~ 200 и 320 °С, что связано с последовательным образованием оксидов Cu_2O и CuO. Величина $v_{\max,1}$ при переходе от грубодисперсного образца (1) к субмикронному (5) (табл. 3) возрастает в 4...6 раз, величина $\Delta m/m_0$ за счет окисления в интервале $150 \dots 200$ °С составляет 8...9 %. Влияние дисперсности образцов порошков Cu на кинетику окисления исследовали в интервале $150 \dots 180$ °С с учетом образования Cu_2O в качестве продукта окисления (рис. 2). На рис. 3 приведены зависимости $\alpha=f(\tau)$ для процесса окисления образцов с различным распределением частиц по размерам при 180 °С. Из полученных данных следует, что уменьшение d приводит к появлению на кинетических кривых линейного участка возрастания скорости процесса в интервале $\alpha = 0,25 \dots 0,35$, при больших α зависимость выходит на насыщение. В соответствии с результатами аппроксимации (рис. 3) линейные участки $\alpha=f(\tau)$ описываются уравнениями первого порядка, ур. (5, 6), что свидетельствует о возможном кинетическом режиме процесса при данных условиях.

Замедление процесса окисления при $\alpha > 0,35$, по всей вероятности, связано с полным окислением частиц мелкой фракции в окрестности максимума распределения. По аналогии с НП Ni, при $t > 200$ °С возрастание температуры образцов НП Cu до температуры нагревателя приводит к полному

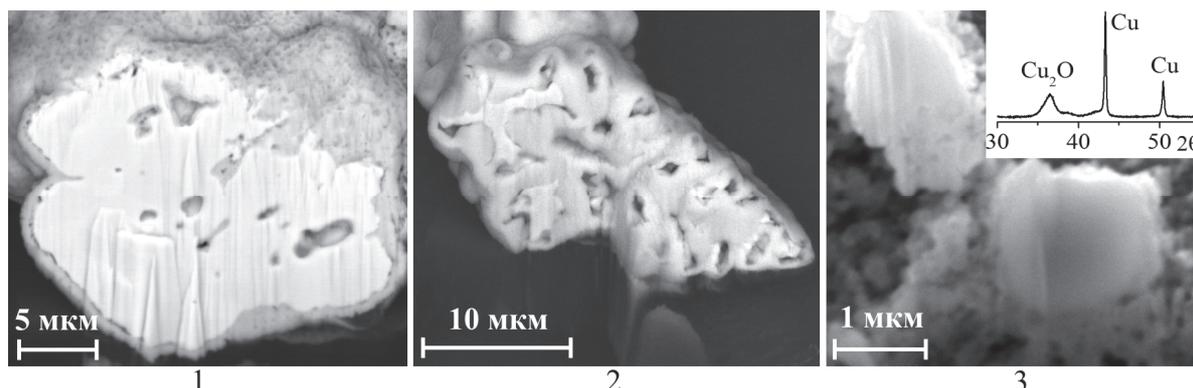


Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза частиц грубодисперсных порошков ПНЭ (1), ПМС (2) и микронной фракции ЭП Cu (3), прокаленных в атмосфере воздуха (1 ч) при температурах: 1) 600; 2) 300; 3) 180 °C (1, 2 – фазово-контрастные изображения, 3 – на врезке – рентгенодифрактограмма продукта прокаливания)

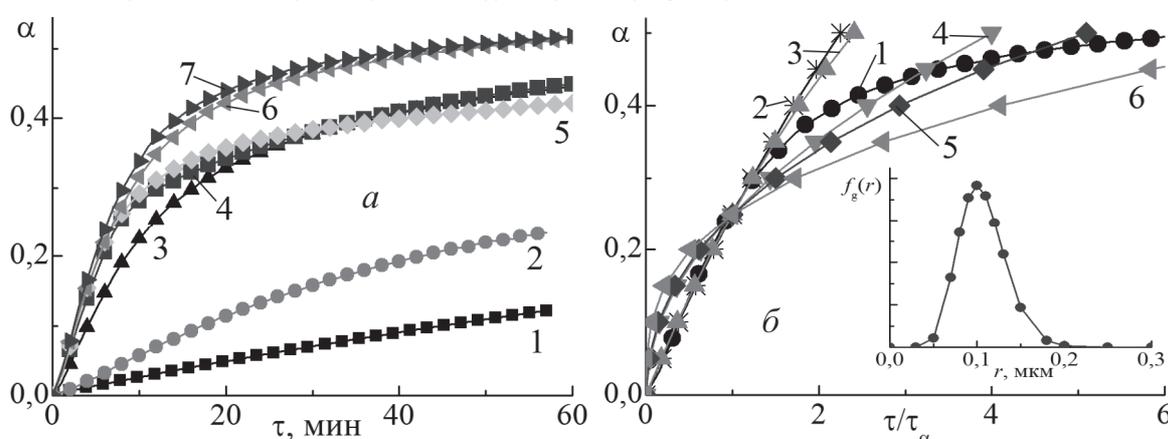


Рис. 3. (а) Зависимости степени превращения от времени при окислении в воздухе порошков Cu и (б) результаты аппроксимации экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$: а) 1) ПМС, 200 °C; 2–7) ЭП Cu, 180 °C: 2) $d=2...4$ мкм; 3) $d=0,8...1,0$ мкм; 4) $d=0,07...1,0$ мкм; 5) $d=0,07...0,65$ мкм; 6) $d=0,4...0,8$ мкм; 7) $d=0,15...0,6$ мкм; б) ЭП Cu, $d=0,15...0,6$ мкм, 180 °C: 1) эксперимент; 2) ур. (5); 3) ур. (6); 4) ур. (1); 5) ур. (2); 6) ур. (3); на врезке – вид функции распределения образца Cu

окислению порошков. Окисление грубодисперсного образца ПМС при $t \leq 200$ °C сопровождается линейным возрастанием массы до $\alpha \approx 0,05...0,06$, в интервале 200...250 °C процесс описывается параболическими зависимостями, ур. (1, 2), при более высоких температурах – кубической, ур. (3), что соответствует диффузионному режиму реакции. Величины E_a процесса окисления порошков Cu в интервале 150...200 °C приведены в табл. 3. Из результатов соотнесения E_a и параметров дисперсности порошков Cu следует, что переход от микронного к субмикронному размерному диапазону, а также уменьшение ширины распределения частиц приводит к немонотонному понижению E_a вследствие изменения макрокинетического режима (табл. 3).

Исследование структурных особенностей формирования оксидного слоя на поверхности частиц Cu показало (рис. 2), что диффузионно-контролируемый процесс окисления образца ПМС, в отличие от образцов Ni, сопровождается образованием пор и полостей на границе металл/оксид вследствие различной скорости диффузии катионов металла и вакансий (эффект Киркендалла [16]). Очевидно, что нарушение сплошности контакта между

металлом и оксидным слоем в областях коалесценции катионных вакансий приводит к возрастанию диффузионного торможения процесса и переходу вида зависимости $\alpha=f(\tau)$ при $t > 250$ °C от параболической к кубической. В случае высокодисперсных образцов Cu в продвижении реакционного фронта процесса окисления наблюдаются принципиальные отличия: образование оксида не приводит к формированию сплошного поверхностного оксидного слоя и увеличению его толщины, а сопровождается диспергированием с образованием отдельных кристаллитов (рис. 2). Причиной такого эффекта, по-видимому, является существенное возрастание величины кривизны поверхности частиц диаметром порядка единиц микрометра. При этом окисление сопровождается значительным сокращением объема металлического ядра частиц (и площади поверхности раздела металл/оксид), что не позволяет сформироваться плотному оксидному слою. В связи с тем, что эффект диспергирования оксида проявляется при окислении частиц мелкой фракции в широком интервале d , экспериментально фиксируемая зависимость $k=f(d)$ для частиц Cu выходит на предел в размерном диапазоне $d < 1$ мкм (табл. 3).

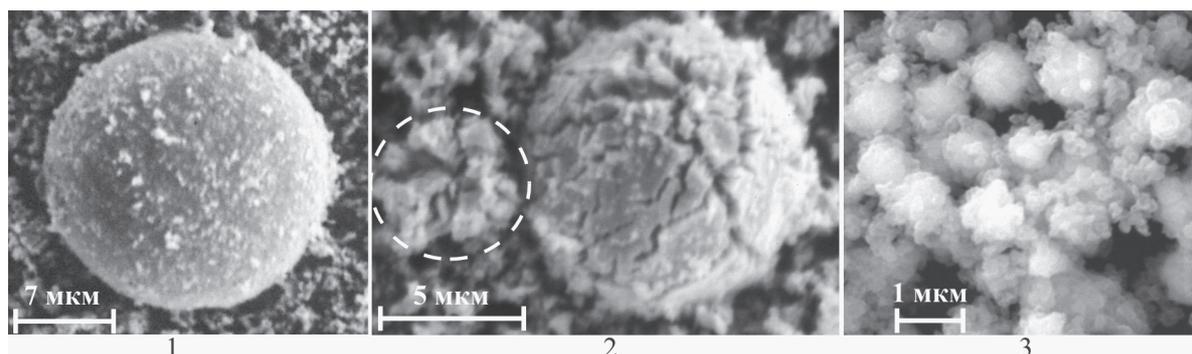


Рис. 4. Микрофотографии частиц микронных фракций ЭП Fe (1, 2; $d=5...20$ мкм) и Cu (3; $d=0,8...1,0$ мкм), прокаленных в атмосфере воздуха (1 ч) при температурах: 1, 2) 370; 3) 180 °С

Таблица 3. Кинетические параметры процесса окисления порошков Cu и Al

Образец	Cu				Al				
	Интервал d , мкм	d_{cp} , мкм	$k_{прн} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$ (180 °С)	E_a , кДж/моль	Образец	Интервал d , мкм	d_{cp} , мкм	$k_{прн} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$ (500 °С)	E_a , кДж/моль
1	25...70	45	0,1	168	1	1...7	3	0,14	260
2	2...4	2	0,6	138	2	1...4	1	2,0	135
3	0,07...1,0	0,25	3,3	109	3	0,05...1,1	0,12	3,0	98
4	0,07...0,65	0,25	3,2	112	4	0,05...0,9	0,12	3,7	93
5	0,15...0,6	0,20	3,9	103	5	0,05...0,2	0,10	4,6	90

Характер влияния размерного фактора на кинетику процесса окисления порошков Fe, Mo и W аналогичен таковому для порошков Cu. Отличия заключаются в возрастании эффекта дезинтеграции поверхностного оксидного слоя (рис. 4), приводящего к большему нивелированию размерной зависимости кинетических параметров: скорость окисления высокодисперсных образцов в более широком размерном диапазоне $d < 1...3$ мкм практически не зависит от их дисперсного состава. Влияние кривизны поверхности раздела металл/оксид на морфологию оксида при прочих равных условиях проявляется в интенсивном трещинообразовании и отслаивании поверхностного слоя в ходе процесса (рис. 4) за счет большего, чем для системы Cu_2O/Cu ($V_M(Cu_2O)/V_M(Cu)=1,65$), отношения молярных объемов: $V_M(Fe_3O_4)/V_M(Fe)=2,1$; $V_M(WO_3)/V_M(W)=3,3$. В связи с этим величины E_a процесса окисления для образцов НП Fe с различным интервалом распределения по диаметру близки и в среднем составляют 100 кДж/моль (при $t < 350$ °С). Окисление грубодисперсного образца ПЖВ протекает в диффузионном режиме и в интервале 400...600 °С описывается зависимостью $\alpha^2=f(\tau)$, $E_a=144$ кДж/моль. Лимитирующей стадией процесса является диффузия катионов в прилегающем к металлу промежуточном слое FeO ($E_a \approx 110...124$ кДж/моль [16]).

Алюминий. Интенсивное окисление субмикронных и нанопорошков Al, в отличие от микронных порошков АСД-1, АСД-4 и АСД-6, проте-

кает в интервале 400...550 °С (ниже $t_{пл}$ массивного Al). На рис. 5 представлены зависимости $\alpha=f(\tau)$ АСД-6 и субмикронных образцов (ЭП Al). Из полученных данных следует, что окисление АСД-6 при $t < t_{пл}$ протекает медленно, при достижении $\alpha \approx 0,02...0,03$ прироста массы образца практически не происходит. В соответствии с результатами аппроксимации окисление АСД-6 на начальной стадии подчиняется линейной зависимости $\alpha=f(\tau)$ (ур. (5, 6); ур. (7) при $n=1$), дальнейшее нагревание приводит к формированию защитного оксидного слоя и замедлению процесса (рис. 5). В аналогичных условиях окисление НП Al описывается линейной зависимостью $\alpha=f(\tau)$ без индукционного периода, которая при увеличении продолжительности изотермической выдержки не выходит на насыщение (рис. 5). Это позволяет утверждать об отсутствии защитной функции образующегося в ходе реакции оксида, формирующегося на поверхности наночастиц Al в данной области температур.

Анализ результатов ПЭМ структуры промежуточных продуктов окисления образцов Al показал, что протекание процесса окисления, соответствующего линейным участкам $\alpha=f(\tau)$ как для АСД-6, так и для ЭП Al обусловлено локальным отслаиванием и разрывом оксидной пленки, вследствие которого на незащищенных участках поверхности металлического ядра частиц протекает реакция Al с кислородом (рис. 6). В случае АСД-6 взаимодействие приводит к восстановлению сплошного защитного слоя, что позволяет объяснить наличие участка замедления процесса окисления на кинетических кривых при $\alpha > 0,02...0,03$ (рис. 5).

Отличие механизма процесса для НП Al проявляется в более сложном влиянии размерного фактора: неравномерное развитие фронта окисления приводит к локальному образованию оксида (а не увеличению толщины оксидной оболочки), изменению формы частицы с последующим отслаиванием и разрывом оболочки (рис. 6). Этот эффект проявляется для частиц Al в широком диапазоне d , что обуславливает близкие значения эффективных k и E_a для образцов с различным интервалом распе-

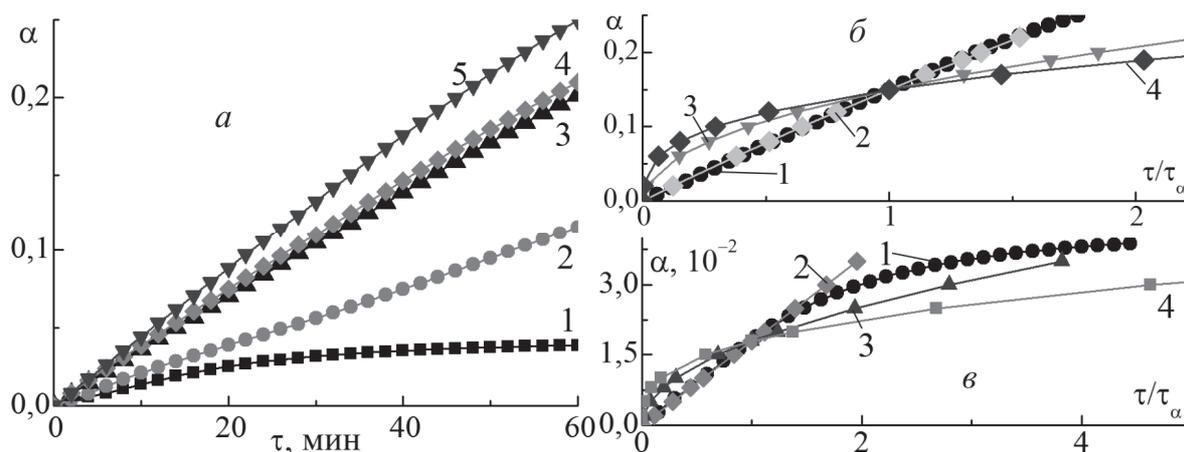


Рис. 5. (а) Зависимости степени превращения от времени при окислении в воздухе порошков Al и (б, в) результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$: а) 1) АСД-6, 550 °С; 2-5) ЭП Al, 500 °С: 2) $d=1...4$ мкм; 3) $d=0,05...0,9$ мкм; 4) $d=0,05...1,1$ мкм; 5) $d=0,05...0,2$ мкм; б) ЭП Al, $d=0,05...0,2$ мкм, 500 °С и в) АСД-6, 550 °С: 1) эксперимент; 2) ур. (5); 3) ур. (1); 4) ур. (3)

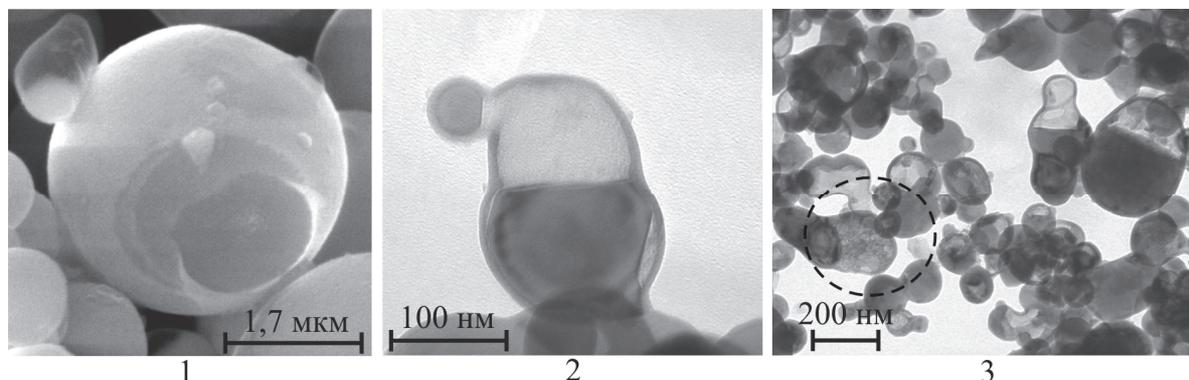


Рис. 6. Микрофотографии частиц АСД-6 (1) и ЭП Al (2, 3), прокаленных в атмосфере воздуха (1 ч) при температурах: 1) 630; 2) 450; 3) 530 °С

деления частиц (табл. 3, рис. 5). Сопоставление данных ПЭМ (рис. 6) с результатами дискриминации кинетических моделей (рис. 5) позволяет полагать, что скорость процесса окисления субмикронных порошков Al в интервале 400...500 °С определяется скоростью роста зародышей фазы оксида (ур. (7) при $n=1$).

Вследствие высокой скорости окисления ЭП Al и значительного тепловыделения ($\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -837,8$ кДж/моль металла) при протекании реакции возможно проявление разогревания высокодисперсных образцов выше температуры нагревателя. Результаты дифференцирования зависимостей ТГ и температуры рабочей термопары по T нагревателя показали, что переход от микронных к субмикронным образцам сопровождается разогреванием последних в области $t \approx 510...520$ °С. При этом происходит плавление металла и разрыв оксидных оболочек при T нагревателя ниже $t_{\text{пл}}$ массивного Al (рис. 6). Дальнейшее окисление жидкого Al фиксируется на термограммах в виде скачкообразного возрастания (более чем на порядок) производной $dt/dT=f(\tau)$. Вследствие проявления этого эффекта величины k и E_a , определяемые

с использованием как изотермических, так и неизотермических данных в области $t > 500$ °С для ЭП Al являются завышенными. В значительно меньшей степени эффект перехода процесса из квазиизотермического режима в неизотермический проявляется при окислении ЭП Fe (при $t > 330$ °С). Необходимо отметить, что в соответствии с результатами аппроксимации процессы окисления исследованных образцов не связаны с миграцией ионов в электростатическом поле тонких оксидных слоев, ур. (4).

Моделирование размерной зависимости кинетических параметров. С целью обоснования влияния размера частиц металлов на величины k и E_a было проведено расчетное моделирование вида зависимости $\alpha=f(\tau)$ с использованием функции распределения частиц по диаметру. На основании экспериментально обоснованных данных о равномерном продвижении реакционного фронта и формировании оксидного слоя с низким диффузионным сопротивлением, ур. (5), для процесса окисления субмикронных образцов Si в интервале 150...180 °С проведены расчеты степени превращения образца с использованием системы уравнений [17]:

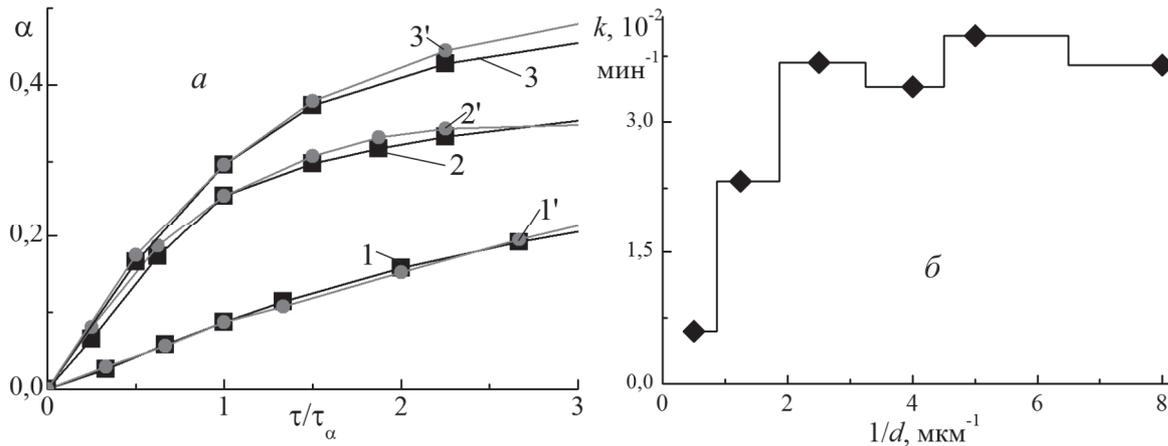


Рис. 7. (а) Экспериментальные (1-3) и расчетные (1'-3') зависимости $\alpha=f(\tau)$ и (б) расчетная зависимость $k=f(d_{\text{cp}})$ процесса окисления образцов ЭП Cu с различной дисперсностью при 180 °С: 1, 1') $d=2...4$ мкм; 2, 2') $d=0,07...0,65$ мкм; 3, 3') $d=0,15...0,6$ мкм

$$\alpha = 1 - \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_g(r) \left(1 - \frac{(kr_g \tau)^3}{r^3} + \frac{3(kr_g \tau)^2}{r^2} - \frac{3kr_g \tau}{r} \right) dr,$$

$$f_g(r) = \frac{r^n}{n!r_g^{n+1}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{r_g}\right),$$

где $f_g(r)$ – функция (массовая) распределения частиц, мкм^{-1} ; r_g – радиус частиц, составляющих среднемассовый максимум, мкм ; r – радиус частиц в интервале распределения, мкм ; $n \geq 1$ – функция интервала распределения; r_{\min} и r_{\max} – радиусы наиболее мелких и крупных частиц, мкм ; k – эффективная константа скорости реакции, мин^{-1} .

Варьирование пределов интегрирования в приведенном выше уравнении с учетом функции, аппроксимирующей экспериментальное распределение частиц образцов по диаметру, позволило оценить интервал d частиц, подвергающихся полному окислению при определенных температурах, и величину d_{cp} фракции частиц, составляющих среднечисловой максимум. Из анализа расчетных и экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$ (рис. 7) следует, что возрастание эффективной величины k при увеличении дисперсности в ряду образцов Cu № 2–5 (табл. 3) соответствует уменьшению ширины интервала d , преимущественно окисляющихся при заданной температуре: при 180 °С частицы образца № 2 окисляются относительно равномерно во всем диапазоне диаметра; в ряду образцов № 3–5 преимущественному окислению подвергаются частицы в интервалах $d=0,6...1$; $0,14...0,36$ и $0,1...0,4$ мкм; значения d_{cp} составляют 0,8; 0,25 и 0,2 мкм, соответственно. На основе расчетных значений d_{cp} получена зависимость $k=f(d_{\text{cp}})$ (рис. 7), из которой следует, что существенное увеличение k при данной t происходит при переходе от частиц микронного диапазона с $d \approx 2...4$ мкм к частицам диапазона $d < 0,7$ мкм. Дальнейшее уменьшение d частиц Cu не оказывает существенного влияния на величину k , что также позволяет объяснить ха-

рактер размерной зависимости величин E_a (табл. 3). Расчет зависимостей $k=f(d_{\text{cp}})$ процесса окисления образцов Al при 400...500 °С приводит к аналогичным результатам. Совокупность полученных кинетических и электронно-микроскопических данных свидетельствует о нивелирующем влиянии структуры оксидного слоя, определяющем сходство закономерностей процесса окисления частиц микронного и субмикронного диапазона в относительно широких интервалах распределения.

Выводы

1. На основе результатов исследования закономерностей окисления порошков Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с различной дисперсностью при нагревании в воздухе установлено, что степень влияния размеров частиц на кинетику и механизм их окисления определяется величиной кривизны поверхности раздела металл/оксид и характеристиками оксида (составом, структурой, морфологией, термической устойчивостью). Увеличение кривизны поверхности при переходе частиц от микронного к субмикронному диапазону приводит к проявлению эффекта деструкции оксидного слоя (диспергирование, трещинообразование) в процессе окисления, являющегося причиной изменения механизма реакции.
2. В ряду порошков Ni–Cu–Fe–Mo(W) увеличение отношения молярных объемов оксид/металл (1,52; 1,65; 2,10; 3,3, соответственно), числа устойчивых фаз оксидов и изменения структурного соответствия реагента и продукта реакции приводит к изменению макрокинетического режима процесса окисления субмикронных и нанопорошков металлов от диффузионного с лимитирующей стадией диффузии катионов металла через поверхностный оксидный слой (Ni) к замедленной стадии роста зародышей фазы оксида. Связанное с этим существенное понижение E_a процесса (на ~40...70 %) происходит при переходе частиц от микронно-

го к субмикронному диапазону, дальнейшее уменьшение размеров частиц практически не оказывает влияния на величины кинетических констант.

3. Для субмикронных и нанопорошков Al установлен эффект неравномерного роста оксидного слоя при $t > 500$ °C, приводящего к разрыву ок-

сидной оболочки, возрастанию скорости окисления и тепловыделения вследствие перехода процесса в кинетический режим, что сопровождается плавлением металлического ядра частиц за счет их локального разогревания до температур, превышающих температуру нагревателя более чем на 100 градусов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТГУ, 1988. – 155 с.
2. Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation // *Combustion Theory and Modeling*. – 2006. – V. 10. – № 5. – P. 843–859.
3. Morgan A., Wolf J., Gulians E., et al. Heat release measurements on micron and nano-scale aluminum powders // *Thermochimica Acta*. – 2009. – V. 488. – № 1/2. – P. 1–9.
4. Eisenreich N., Fietzek H., del Mar Juez-Lorenzo M., et al. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29. – № 3. – P. 137–145.
5. Trunov M.A., Umbrajkar S.M., Schoenitz M., et al. Oxidation and melting of aluminum nanopowders // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – № 26. – P. 13094–13099.
6. Rai A., Lee D., Park K., Zachariah M. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. – V. 108. – № 39. – P. 14793–14795.
7. Ermoline A., Dreizin E. Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 505. – № 1/3. – P. 47–50.
8. Zhdanov V., Kasemo B. Cabrera–Mott kinetics of oxidation of nm-sized metal particles // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 452. – № 4/6. – P. 285–288.
9. Song P., Wen D., Guob Z., Korakianitis Th. Oxidation investigation of nickel nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – № 33. – P. 5057–5065.
10. Karmhag R., Niklasson G., Nygren M. Oxidation kinetics of nickel nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – № 5. – P. 3012–3017.
11. Niklasson G., Karmhag R. Oxidation kinetics of metallic nanoparticles // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 532–535. – № EX1/EX4. – P. 324–327.
12. Robinson P., Arun V., Manju S., et al. Oxidation kinetics of nickel nano-crystallites obtained by controlled thermolysis of diaquabis(ethylenediamine) nickel (II) nitrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 100. – № 2. – P. 733–740.
13. Wen D., Song P., Zhang K., Qian J. Thermal oxidation of Iron nanoparticles and its implication for chemical-looping combustion // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2011. – V. 86. – № 3. – P. 375–380.
14. Мугтасимов А.В., Песков Н.В., Панкина Г.В. и др. Кинетика низкотемпературного окисления наночастиц кобальта в пористых средах // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – № 2. – С. 266–274.
15. Qin Y., Yang Y., Scholz R., et al. Unexpected oxidation behavior of Cu nanoparticles embedded in porous alumina films produced by molecular layer deposition // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – № 6. – P. 2503–2509.
16. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
17. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.

Поступила 15.09.2012 г.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А.В. Коршунов, Е.В. Найдёнкин*, П.В. Абрамова, И.А. Шулепов

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов постоянно- и переменного тока вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение алюминия с ультрамелкозернистой структурой (размеры элементов зеренно-субзеренной структуры 0,5...4,0 мкм), полученного при помощи равноканального углового прессования. На основе результатов электрохимических исследований и данных Оже-спектроскопии показано, что вследствие увеличения диффузионной проницаемости по отношению к кислороду происходит возрастание скорости перехода пластически деформированного Al в пассивное состояние за счет формирования поверхностного оксидного слоя с большей толщиной по сравнению с исходным крупнокристаллическим образцом. Из результатов коррозионных испытаний в искусственной морской воде следует, что для Al с ультрамелкозернистой структурой характерна более высокая стойкость по отношению к питтингообразованию при потенциалах, значительно превышающих потенциал перепассивации ($E_{\text{пр}} \approx -0,7 \text{ В}$, нас. х.с.э.).

Ключевые слова:

Алюминий; интенсивная пластическая деформация; крупнозернистая и ультрамелкозернистая структура; водные растворы; электрохимическое поведение.

Key words:

Aluminum; severe plastic deformation; coarse and ultra-fine grained structure; aqueous solutions; electrochemical behavior.

Введение

Алюминий и его сплавы находят широкое применение в качестве конструкционных материалов в автомобиле- и авиастроении, машиностроении, промышленном и гражданском строительстве. В последнее время все большее внимание привлекают методы улучшения физико-механических характеристик металлов и сплавов, основанные на применении интенсивной пластической деформации. В результате деформационного воздействия на металл с крупнозернистой структурой происходит измельчение зерна, с увеличением степени деформации достигаются ультрамелкозернистая (УМЗ) и субмикроструктурная структура материала. Применение равноканального углового прессования (РКУП) позволяет повысить микротвердость УМЗ алюминия более чем в 2 раза по сравнению с металлом с крупнозернистой (КЗ) структурой, приводит к существенному возрастанию пределов прочности и текучести (в 2,4 и ~10 раз, соответственно), понижению уровня деформации до разрушения в ~2,7 раза [1].

Известно, что алюминий и его сплавы в зависимости от состава и режима обработки могут подвергаться разрушению в результате атмосферной коррозии, в особенности в условиях высокого техногенного загрязнения воздуха, при воздействии аэрозолей солей и кислот [2]. Применение деформационной обработки металлов приводит к возрастанию доли межкристаллитных границ, концентрации дефектов в теле кристаллитов, что в целом способствует повышению степени неравновесности структуры, увеличению диффузионной проницаемости металла и повышению его реакционной способности. В связи с этим исследование влияния изменения структуры Al на коррозионные характеристики металла является актуальным.

Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость алюминия в водных растворах являются предметом интенсивного изучения с периода широкого использования материалов на основе Al в различных отраслях промышленности [3–13]. Активность Al по отношению к водным растворам в значительной степени определяется pH раствора: при $\text{pH} > 10$ защитная функция поверхностного оксидного слоя нарушается и происходит химическое взаимодействие металла с раствором. В области меньших значений pH в кислородсодержащей среде Al переходит в пассивное состояние, в котором, в зависимости от чистоты металла и состава раствора, Al может находиться длительное время. В случае неоднородности поверхностного слоя металла по составу и структуре, а также в присутствии активирующих анионов (например, Cl^-) Al подвергается коррозионному разрушению (питтинг, коррозионное растрескивание, межкристаллитная и расслаивающая коррозия) [2]. Хотя изучению электрохимических и коррозионных характеристик Al посвящено большое число работ, единого мнения о влиянии пластической деформации на стабильность Al с УМЗ структурой в среде растворов нет до сих пор [14–16]. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния структуры пластически деформированного Al на его электрохимические и коррозионные свойства.

Материалы и методы исследования

В работе использовали чистый алюминий (99,99 %) с КЗ структурой. Для получения металла с УМЗ структурой заготовки исходного Al подвергали РКУП в каналах с углом пересечения 90° по маршруту V_c путем восьмикратного продавли-

вания через каналы при комнатной температуре. Для исследования структуры пластически деформированного Al от полученных заготовок отрезали образцы при помощи электроэрозионной резки, обрабатывали их поверхность при помощи механической шлифовки, электрополировки (10 мас. % HCl (35%-й раствор) + 90 % CH₃OH, U=30 В), тонкие фольги для просвечивающей микроскопии обрабатывали при помощи струйной электрополировки (25 % HNO₃ + 75 % CH₃OH при 5 °С, U=12 В). Морфологию, состав и структуру полученных образцов исследовали с использованием растровой (Quanta 200 3D) и просвечивающей (ПЭМ, Philips CM30) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА, дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu_{Kα}-излучение), Оже-спектроскопии (Шхуна-2).

Электрохимическое поведение образцов Al (исходного с КЗ структурой, УМЗ, а также КЗ, полученного после отжига пластически деформированного образца) изучали в водных растворах 0,05 М H₂SO₄, в искусственной морской воде (NaCl – 27,2; MgCl₂ – 3,8; MgSO₄ – 1,7; K₂SO₄ – 1,3 г/л) при t=23 °С с применением методов постоянно- и переменноточковой вольтамперометрии (потенциостат ПИ-50-1, полярограф ПУ-1) в условиях естественной аэрации и в атмосфере азота. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством, рабочим электродом являлся Al в виде пластинок с площадью поверхности 1...2 см². Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна абразива, обезжиривали ацетоном и спиртом, затем промывали в дистиллированной воде. Вспомогательным являлся графитовый электрод, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный (х.с.э.), относительно которого в работе приведены значения потенциалов. Для приготовления растворов использовали реагенты квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

В результате деформационного воздействия на Al с КЗ структурой в условиях РКУП происходит уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры и возрастание степени дефектности этого материала (увеличение плотности дислокаций и дислокационных стенок) (рис. 1). В соответствии с данными ПЭМ в структуре УМЗ Al преобладают равноосные субзерна с размерами в интервале 0,5...4 мкм, средний размер субзерен составляет 2,1 мкм. Для зерен с большеугловыми границами среднечисловой максимум составляет 4,4 мкм. Анализ результатов РСА показал, что параметр решетки образца Al с УМЗ структурой на ~0,034 % превышает стандартную величину (a₀=4,0494 Å). Значения среднеобъемных размеров областей когерентного рассеяния D_{окр}, микроискажений Δd/d и среднеквадратичных статических смещений u относительно КЗ составляют 70 нм,

0,07 % и 0,064 нм, соответственно. Плотность дислокаций принимает достаточно высокие значения ~3·10⁻⁹ см⁻², что характерно для структуры металлов, полученной в условиях РКУП при низких температурах.

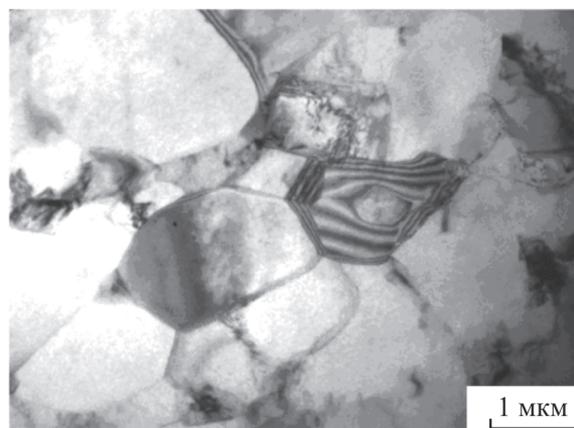


Рис. 1. Микрофотография тонкой фольги Al с ультрамелкозернистой структурой

Измерения стационарных потенциалов E_{ст} исследуемых образцов в отсутствие тока в электрохимической системе показали, что независимо от структуры Al в растворах 0,05 М H₂SO₄ и в искусственной морской воде значения E_{ст} составляют –(0,63...0,75) В. При предварительном деаэрировании растворов азотом наблюдается незначительное смещение E_{ст} в направлении отрицательных потенциалов. Напротив, перемешивание растворов способствует смещению E_{ст} в направлении положительных потенциалов, что свидетельствует о существенном влиянии условий диффузии и конвекции на протекание процесса формирования пассивирующих слоев на поверхности Al. Значительное смещение E_{ст} в область положительных потенциалов относительно стандартного потенциала алюминия свидетельствует об устойчивости образцов Al с различной структурой в исследуемых средах.

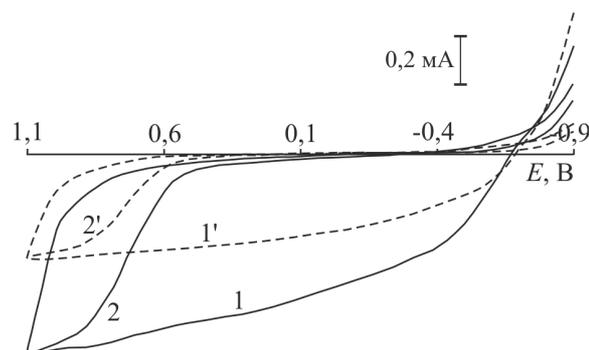


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Al с крупнозернистой структурой в 0,05 М H₂SO₄: 1, 2) атмосфера азота; 1', 2') естественная аэрация (последовательно зарегистрированные циклы)

Из результатов циклической вольтамперометрии (ЦВА) следует, что при потенциалах E > E_{ст} в растворах H₂SO₄ образцы Al переходят в пассивное состояние, которое сохраняется вплоть до высоких поло-

жительных потенциалов. Для свежеработанной поверхности электродов плотность анодного тока пассивации i_a составляет в среднем $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ в условиях свободной аэрации и $6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ в атмосфере азота. Возрастание анодного тока при удалении растворенного кислорода более характерно для образца КЗ Al, при $E \geq 0,2$ В. Увеличения i_a для УМЗ Al практически не происходит, что свидетельствует о большей интенсивности пассивирования поверхности пластически деформированного образца. Наложение повторного цикла развертки потенциалов в интервале $E = -1,0 \dots 1,0$ В без механического обновления поверхности электродов приводит к значительному уменьшению i_a до $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ в интервале потенциалов от E_{ct} до 0,5 В вследствие увеличения толщины пассивирующего оксидного слоя. Уменьшение величины i_a для электрода с УМЗ структурой проявляется в большей степени, что свидетельствует о большей толщине оксида на поверхности пластически деформированного образца.

Различия величин плотности катодного тока i_k в области $E < E_{ct}$ проявляются в большей степени: при одинаковом отрицательном потенциале плотность катодного тока для КЗ Al выше в ~ 3 раза, чем на УМЗ Al (рис. 2). Причиной такого эффекта является, по всей видимости, оксидный слой на поверхности УМЗ Al с большей толщиной и плотностью, что в совокупности с особенностями перехода в пассивное состояние в анодной области потенциалов свидетельствует о большей диффузионной проницаемости пластически деформированного металла по отношению к процессу его окисления. Значения параметров катодного процесса, которые были определены по тафелевским участкам вольтамперограмм, подтверждают различия состояния поверхностного слоя электродов с различной структурой, приводящие к различной скорости выделения водорода и различиям величин перенапряжения (таблица).

Таблица. Параметры катодного процесса на Al электродах с различной структурой в кислой среде в условиях естественной аэрации

Образец Al	Раствор	E_{ct} , В	Константы уравнения Тафеля		i_0 , A/cm^2
			a_k	b_k	
КЗ	0,05 М H_2SO_4	-0,63	1,3	0,12	$1,7 \cdot 10^{-6}$
УМЗ		-0,65	1,6	0,17	$9,3 \cdot 10^{-7}$

Характер изменения коэффициента b_k при переходе от КЗ к УМЗ структуре металла может свидетельствовать об отсутствии эффекта наводороживания пластически деформированного образца, что также согласуется с заключением о большей степени его окисленности.

Определение потенциала нулевого заряда $E_{нз}$ поверхности электродов с различной структурой по данным переменноточковой вольтамперометрии ($f = 25$ Гц, $\Delta U = 10$ мВ) показало, что величина $E_{нз}$ находится в более положительной области относительно E_{ct} и составляет для исследованных образцов в среднем $-0,3$ В (рис. 3). Анализ анодных участков вольтамперограмм (рис. 3) показал, что окисление поверхностного слоя электродов протекает с большей скоростью в случае КЗ Al (интервал между E_{ct} и $E_{нз}$). Дальнейшее увеличение анодной поляризации не приводит к существенному изменению скорости анодного процесса, возрастание i_a протекает относительно монотонно.

В отличие от КЗ Al, для электрода с УМЗ структурой не наблюдается аналогичное возрастание скорости анодного окисления в указанном интервале потенциалов, угол наклона зависимости $i_a = f(E)$ сохраняется постоянным вплоть до высоких положительных потенциалов. Следовательно, основной процесс пассивации Al с КЗ структурой протекает в относительно узком интервале потенциалов, в котором заряд поверхности электрода имеет некоторую минимальную отрицательную ве-

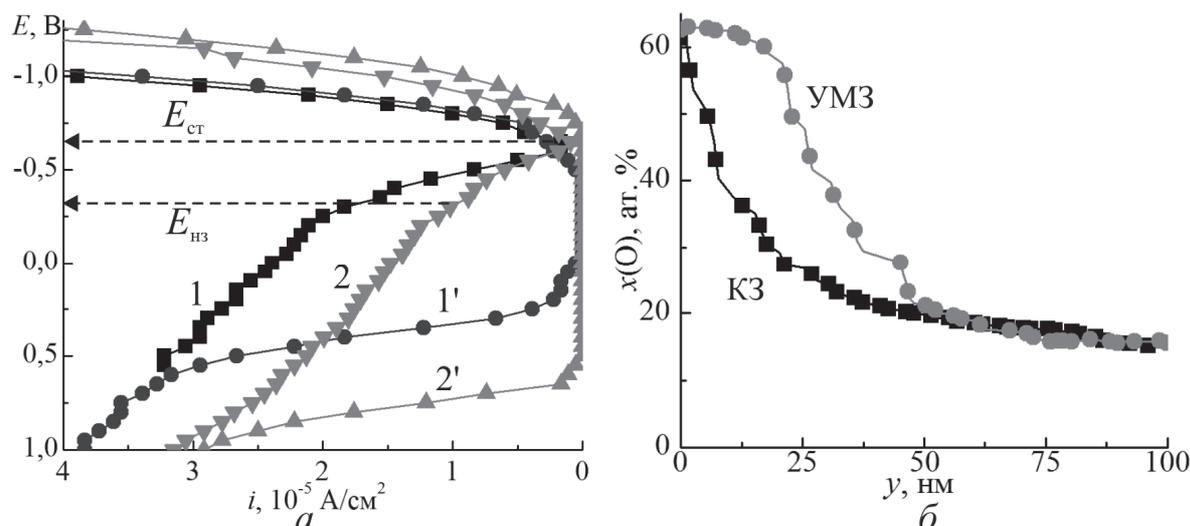


Рис. 3. (а) Анодные вольтамперограммы крупнозернистого (1, 2) и ультрамелкозернистого Al (1', 2') в 0,05 М H_2SO_4 (естественная аэрация, 1 и 2 – последовательно зарегистрированные вольтамперограммы); б) концентрационные профили кислорода в поверхностном слое образцов по данным Оже-спектроскопии

личину и в котором адсорбция катионов водорода практически не протекает, а адсорбция анионов SO_4^{2-} начинается при $E > E_{\text{нз}}$ (рис. 3). Образец УМЗ Al в этих условиях уже имеет поверхностный оксидный слой большей толщины, вследствие чего величины i_a для него ниже. Прямым доказательством заключений о различии состояния поверхности электродов с КЗ и УМЗ структурами является определение элементного состава при помощи Оже-спектроскопии (рис. 3), из результатов которой следует, что в течение времени контакта образца с воздухом при подготовке поверхности к электрохимическим измерениям формируется оксидный слой с большей толщиной, чем на КЗ образце в аналогичных условиях. Существенное возрастание интервала сохранения пассивного состояния (рис. 3), которое фиксируется для УМЗ образца при повторной регистрации ЦВА без обновления поверхности электродов, согласуется со спектральными данными. Это свидетельствует о повышении диффузионной проницаемости пластически деформированного Al за счет возрастания доли границ зерен и дефектов кристаллической структуры [1], которые способствуют окислению образцов на большую глубину по сравнению с исходным образцом с КЗ структурой.

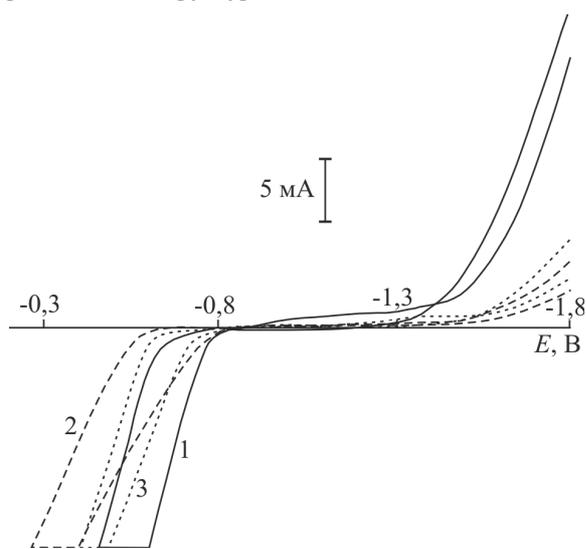


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образцов Al с различной структурой в искусственной морской воде: 1) крупнозернистый (исходный); 2) ультрамелкозернистый; 3) крупнозернистый (получен путем отжига УМЗ)

В нейтральной среде в присутствии активирующих анионов (Cl^-) электрохимическое поведение исследуемых образцов существенно отличается от такового в среде серной кислоты, при этом различия между электродами с КЗ и УМЗ структурой возрастают (рис. 4). Общей особенностью влияния Cl^- -ионов на протекание анодного процесса является наличие на ЦВА гистерезиса, обусловленного коррозионным разрушением поверхностного слоя электродов с образованием питтинга. Интервал E сохранения пассивного состояния КЗ Al суще-

ственно сужается ($-1,3 \dots -0,8$ В) и смещается в область отрицательных потенциалов. На катодном участке ЦВА в области $E = -(0,9 \dots 1,4)$ В фиксируется медленное увеличение катодного тока, свидетельствующее о возрастании роли кислородной депольяризации в нейтральных растворах, потенциалы перепассивации $E_{\text{пп}}$ и репассивации $E_{\text{ре}}$ составляют $-0,7$ и $-0,8$ В, соответственно. Для УМЗ Al область пассивного состояния соответствует интервалу $-(1,5 \dots 0,8)$ В, величина катодного тока выделения водорода при $E = -1,8$ В в ~ 4 раза меньше, чем для КЗ образца вследствие большего сопротивления поверхностного оксидного слоя (рис. 4). Потенциал $E_{\text{пп}}$ смещается в область положительных потенциалов и составляет $-0,6$ В, потенциал $E_{\text{ре}}$ не зависит от структуры электродов. Интересно отметить, что параметры электродных процессов для КЗ Al, полученного отжигом образца с ультрамелкозернистой структурой, аналогичны последнему несмотря на переход к крупнозернистой равновесной структуре в результате рекристаллизации (рис. 4). Из этого следует, что возврат к КЗ структуре вследствие роста зерен и уменьшения степени дефектности не приводит к снижению содержания кислорода, накапливающегося в УМЗ материале за счет ускоренной диффузии по зернограницным областям, ядрам дислокаций и др. При отжиге кислород распределяется по образцу этого материала на большую глубину, при этом пассивность состояния таких образцов сохраняется в большей степени, чем для КЗ образцов, не подвергавшихся деформационному воздействию.

Для подтверждения зависимости параметров электродных процессов от структуры исследованных образцов была изучена морфология коррозионного разрушения поверхностного слоя Al с КЗ (исходного) и УМЗ структурой в искусственной морской воде (рис. 5). Анализ интенсивности питтингообразования на поверхности образцов с различной структурой (при прочих равных условиях) подтвердил заключение о большей степени устойчивости пассивного состояния образца Al с УМЗ структурой в растворах за счет формирования оксидных слоев с большей толщиной, что не связано с перераспределением примесей и включений в пластически деформированном металле, как указывается в [15]. Отсутствие признаков расслаивающей и межкристаллитной коррозии позволяет полагать, что при аналогичных условиях обработки поверхности образцы Al с УМЗ структурой обладают большей коррозионной стойкостью по отношению к разрушению в хлоридсодержащих средах.

Выводы

1. На основе результатов изучения электрохимического поведения Al с ультрамелкозернистой структурой (размеры элементов зеренно-субзернистой структуры $0,5 \dots 4,0$ мкм), сформированной методом равноканального углового прессования, показано, что в растворах H_2SO_4 для пластически деформированного металла характер-

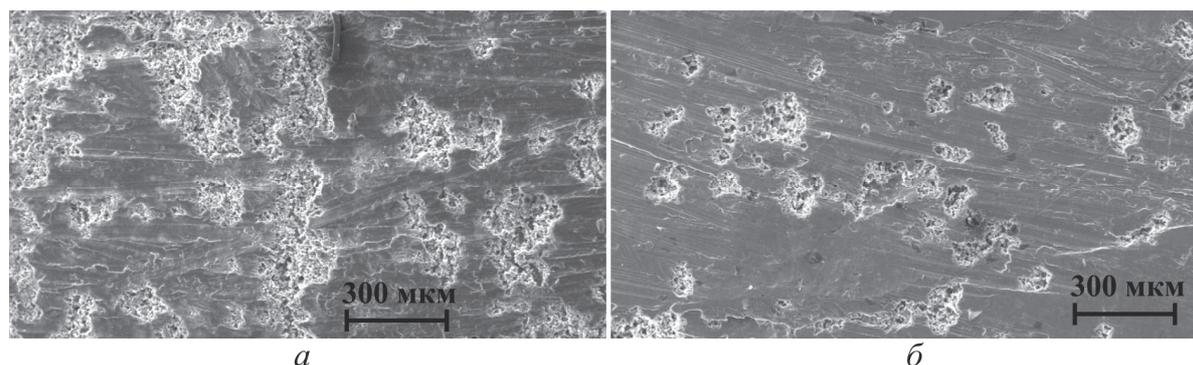


Рис. 5. Микрофотографии поверхности Al с крупнозернистой (а) и ультрамелкозернистой (б) структурой после анодной поляризации в искусственной морской воде при $E=1,0$ В

но значительное увеличение перенапряжения выделения водорода за счет формирования пассивирующего оксидного слоя с большей толщиной по сравнению с исходным крупнокристаллическим образцом.

- Из анализа совокупности данных Оже-спектроскопии, растровой микроскопии и коррозионных испытаний в искусственной морской воде

следует, что пластически деформированный Al с ультрамелкозернистой структурой сохраняет пассивное состояние до высоких положительных потенциалов и проявляет повышенную стойкость к формированию питтинга вследствие образования оксидных слоев, более стабильных по отношению к хлоридсодержащим растворам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
- Структура и коррозия металлов и сплавов / под ред. Е.А. Ульянина. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.
- Petrocelli J.V. The electrochemical behavior of aluminum: I. In solutions of cerium sulfate in sulfuric acid // *J. Electrochem. Soc.* – 1950. – V. 97. – № 1. – P. 10–19.
- Petrocelli J.V. The electrochemical behavior of aluminum: II. In solutions of iron sulfate // *J. Electrochem. Soc.* – 1951. – V. 98. – № 5. – P. 183–186.
- Petrocelli J.V. The electrochemical behavior of aluminum: III. In buffered and alkaline solutions of potassium ferricyanide and in sodium hydroxide // *J. Electrochem. Soc.* – 1952. – V. 99. – № 12. – P. 513–519.
- Aylor D.M., Moran P.J. Effect of reinforcement on the pitting behavior of aluminum-base metal matrix composites // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132. – № 6. – P. 1277–1281.
- Кuo H.-S., Tsai W.-T. Electrochemical behavior of aluminum during chemical mechanical polishing in phosphoric acid base slurry // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147. – № 1. – P. 149–154.
- Лукашук Т.С., Ларин В.И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия // *Вестник Харьковского национального университета.* – 2009. – Т. 40. – № 17. – С. 253–258.
- Wang J.B., Wang J.M., Shao H.B., et al. The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alkaline methanol–water mixed solutions // *Materials and Corrosion.* – 2009. – V. 60. – № 4. – P. 269–273.
- Abd El-Wahab E.A., Marei A.H., Khalifa O.R., Mohamed H.A. Corrosion behavior of aluminum electrode in absence and in presence of sodium chloride at different pH solutions using toluidine as inhibitor // *J. Amer. Sci.* – 2010. – V. 6. – № 8. – P. 476–486.
- Orozco-Cruz R., Gálvan-Martínez R., Martínez E., Genesca J. Effect of rotation rate in the electrochemical behavior of aluminum anodic alloys // *ECS Trans.* – 2008. – V. 15. – № 1. – P. 259–266.
- Morquecho Castillo C., Meléndez López C., Flores-Zamora M., et al. Electrochemical impedance spectroscopy behavior of nanometric Al-Cr and Cr-Al coatings by magnetron sputtering // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – № 7. – P. 1125–1133.
- Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // *Corrosion Science.* – 1999. – V. 41. – P. 1743–1767.
- Гурский Л.И., Зеленин В.А. Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами. – Минск: Наука и техника, 1982. – 192 с.
- Son I., Nakano H., Oue S., et al. Pitting corrosion resistance of ultrafine-grained aluminum processed by severe plastic deformation // *Materials Transactions.* – 2006. – V. 47. – № 4. – P. 1163–1169.
- Амирханова Н.А., Хайдаров Р.Р., Хамзина А.Р. Исследование влияния равноканального углового прессования на выходные параметры электрохимической обработки алюминиевых сплавов с ультрамелкозернистой структурой // *Башкирский химический журнал.* – 2007. – Т. 14. – № 4. – С. 130–133.

Поступила 15.09.2012 г.

УДК 666.94.015.42

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ЦЕМЕНТ-ВОДА ПРИ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИИ

В.А. Лотов

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

Показано, что использование объемных фазовых характеристик при исследовании системы цемент–вода позволяет проводить количественную оценку характеристик структуры цементного камня и графически изобразить в тройной системе координат изменение фазового состава этой системы при гидратации и твердении.

Ключевые слова:

Цемент, гидратация, твердение, объёмные доли, закон постоянства объёмного фазового состава, параметры оценки, структурообразование, кинетика, фазовая диаграмма.

Key words:

Cement, hydration, hardening, volume ratio, law of constant volumetric phase composition, evaluation parameters, structure formation, kinetics, phase diagram.

Введение

При самопроизвольном протекании процессов гидратации и твердения цемента происходит трансформация коагуляционной структуры цементного теста в высокоорганизованную кристаллизационную структуру цементного камня и переход системы цемент–вода из начального в конечное состояние сопровождается самоорганизацией структуры на протяжении всего периода взаимодействия компонентов системы [1–3], механизм которого зависит от многих факторов, и при выяснении его закономерностей необходимы новые подходы для количественной оценки образующихся структур.

До настоящего времени эту оценку, как правило, производят с помощью массовых или удельных характеристик, не дающих представления о содержании газовой фазы и свободного порового пространства на различных стадиях формирования структуры цементного камня. Малоперспективным направлением является использование таких характеристик структуры, как размеры и число частиц или пор, расстояние между ними, число частиц или пор, приходящихся на единицу площади или объема, так как система цемент–вода является динамичной, развивающейся во времени, и все первоначальные характеристики структуры непрерывно изменяются. Сравнение известных зависимостей прочности цементного камня от водоцементного отношения (В/Ц), пористости или степени заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации показывает, что эти зависимости имеют линейный [4, 5], экстремальный [6], степенной [7] или экспоненциальный [8] характер. Многофакторный эксперимент при исследовании процессов гидратации и твердения цемента приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, исследуя проблемы гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня, необходимо минимизировать количество факторов или зависимых переменных путём исключения несуществен-

ных и изменения в системе цемент–вода целесообразно оценивать во взаимосвязи с объемным содержанием фаз, учитывающим их присутствие в равной степени, независимо от времени взаимодействия и типа образующихся структур.

Метод исследования процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня с использованием фазовых характеристик является перспективным, так как предполагает изготовление экспериментальных объектов с фиксированным начальным фазовым составом, последующее изменение которого можно контролировать на любой стадии развития процессов в любой момент времени. Необходимо отметить, что контроль за изменением фазового состава значительно упрощается, если использовать при исследованиях экспериментальные объекты, содержащие в исходном состоянии только твердую и жидкую фазы.

Максимальное достижение двухфазного состояния объектов возможно при уплотнении предварительно увлажненного цемента до водонасыщенного состояния при критических давлениях, исключающих отжатие жидкой фазы из материала.

В исходном состоянии система цемент–вода состоит из трех фаз – твердой, жидкой и газообразной, причем жидкая и газообразная фазы образуют свободное поровое пространство, которое непрерывно заполняется гелеобразными продуктами гидратации, образующимися при взаимодействии твердой и жидкой фаз. Фиксируя объемные доли твердой (K_t), жидкой ($K_{ж}$) и газообразной (K_g) фаз системы в начальном, текущем и конечном состоянии, можно получить весьма полезную информацию о развитии и протекании процессов взаимодействия цемента с водой. Основанием для использования объемных фазовых характеристик в качестве контролирующих параметров является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому, независимо от вида дисперсной системы или вида образующейся структуры, вида энергетического воздей-

ствия на систему, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газовой фаз системы есть величина постоянная и равна единице:

$$K_{T1} + K_{Ж1} + K_{Г1} = K_{T2} + K_{Ж2} + K_{Г2} = 1,$$

где K_{T1} , $K_{Ж1}$, $K_{Г1}$ – объемные доли твердой, жидкой и газовой фаз в исходном состоянии системы цемент–вода; K_{T2} , $K_{Ж2}$, $K_{Г2}$ – объемные доли твердой, жидкой и газовой фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

Метод исследования процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня с использованием объемных фазовых характеристик предполагает изготовление экспериментальных образцов с фиксированным начальным фазовым составом, последующее изменение которого можно контролировать на любой стадии развития процессов и в любой момент времени.

Методика эксперимента

Целью настоящего исследования является выявление преимуществ использования объемных фазовых характеристик или их сочетаний при количественной оценке перестройки структуры в процессе гидратации и твердения цемента. В работе использовался цемент марки 400 Д20 Топкинского завода (Кемеровская обл.) с удельной поверхностью 283 м²/кг, полученный из клинкера следующего минералогического состава: С₃S – 57,32 %, С₂S – 19,48 %, С₃A – 7,21 %, С₄AF – 12,30 %. Образцы размером 25×25×25(±1) мм изготавливались методом двухстороннего прессования при критических давлениях предварительно увлажненного цемента. После извлечения образца из пресс-формы определялась его масса, объем и плотность во влажном состоянии $\rho_{вл}$. Плотность слоя сухого цемента в образце ρ_T рассчитывалась по формуле:

$$\rho_T = \frac{\rho_{вл}}{1+W}, \text{ кг/м}^3,$$

где W – абсолютное влагосодержание образца или водо-цементное отношение в образце, отн. ед.

Объемное содержание фаз в исходных образцах в отн. ед. определялось по формулам:

$$K_{T1} = \rho_T / \rho_{и}; K_{Ж1} = W \rho_T / \rho_{ж}; K_{Г1} = 1 - (K_{T1} + K_{Ж1}),$$

где $\rho_{и} = 3010 \text{ кг/м}^3$ – истинная плотность цемента; $\rho_{ж} = 1000 \text{ кг/м}^3$ – плотность воды.

Фазовый состав образцов в начальном состоянии представлен в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав образцов в начальном состоянии

В/Ц, отн. ед.	ρ_T , кг/м ³	K_{T1}	$K_{Ж1}$	$K_{Г1}$
0,108	2384	0,80	0,20	–
0,112	2235	0,75	0,25	–
0,144	2086	0,70	0,30	–
0,181	1937	0,65	0,35	–
0,221	1788	0,60	0,395	0,005
0,269	1639	0,55	0,440	0,010
0,300	1490	0,50	0,447	0,053
0,320	1415	0,475	0,453	0,072

После заданных сроков твердения 3, 7 и 28 суток в воздушно-влажных условиях определялись плотность затвердевших образцов, плотность в высушенном при 80 °С состоянии и прочность при сжатии. Полученные после разрушения кусочки образца измельчались в фарфоровой ступке (без растирания) до размера частиц менее 100 мкм, далее порошок обрабатывался абсолютным этанолом для удаления остатков свободной воды и вновь высушивался в вакуум-эксикаторе при 22...24 °С. Полученная поправка по влажности использовалась при определении плотности гидратированных образцов, не содержащих свободной воды, а сухой порошок использовался для определения истинной плотности гидратированного цемента (метод пикнометра, этанол). По полученным данным рассчитывался фазовый состав образцов (K_{T2} , $K_{Ж2}$) и некоторые другие параметры. Интенсивность протекающих процессов перестройки структуры можно оценить по величине структурно-энергетического параметра n , который определяется по формуле:

$$n = \frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} \bigg/ \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}},$$

где $(1 - K_{T1})$ и $(1 - K_{T2})$ – объемные доли порового пространства в исходных и затвердевших образцах; K_{T2} – объемная доля твердой фазы в гидратированных образцах.

Степень перестройки структуры α_n при взаимодействии цемента с водой определяется:

$$\alpha_n = \frac{n-1}{n}, \text{ отн. ед. или } n = \frac{1}{1-\alpha_n}.$$

Степень гидратации цемента α_T по твердой фазе:

$$\alpha_T = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}}, \text{ отн. ед.}$$

Степень гидратации цемента α_T по жидкой фазе:

$$\alpha_T = \frac{K_{Ж1} - K_{Ж2}}{K_{Ж1}}, \text{ отн. ед.,}$$

где $K_{Ж2} = (1 - K_{T2})(1 - \Delta K_T)$, отн. ед.

Степень заполнения N исходного порового пространства $(1 - K_{T1})$ продуктами гидратации определяется по формуле:

$$N = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{1 - K_{T1}}, \text{ отн. ед. или см}^3/\text{см}^3.$$

Все параметры, предлагаемые для оценки структурообразования при гидратации и твердении цемента, находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения K_{T1} и K_{T2} .

Результаты эксперимента и обсуждение

Изменение фазового состава образцов и основные характеристики развития процессов гидратации и твердения цемента представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что зависимость $R_{сж} = f(K_{T1})$ является практически линейной для всех сроков

твердения. Процессы гидратации и твердения цемента, сопровождающиеся изменением фазового состава, развиваются в течение длительного времени и поэтому параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно использовать для описания кинетики происходящих процессов.

Заменяя в уравнении $K\tau = \alpha / (1 - \alpha)$, (где α – степень гидратации, K – константа скорости гидратации), используем для описания кинетики гидратации, величину α на α_n , т. е. степень перестройки структуры и, подставляя вместо α_n параметр n , как наиболее чувствительный к перестройке, получим:

$$K\tau = \frac{\alpha_n}{1 - \alpha_n}, \text{ но } \alpha_n = \frac{n-1}{n},$$

следовательно $K\tau = n - 1$ или $n = 1 + K\tau$.

Таблица 2. Изменение фазового состава образцов и основных характеристик их структуры

K_{T1}	K_{T2}	N	n	α_n	α_t	$R_{сж}$, МПа
После 3 суток твердения						
0,50	0,736	0,472	2,78	0,640	0,472	11,2
0,55	0,753	0,47	2,66	0,624	0,369	20,2
0,60	0,801	0,51	2,75	0,636	0,335	29,3
0,65	0,836	0,54	2,82	0,645	0,286	38,3
0,70	0,870	0,58	3,00	0,666	0,243	47,3
После 7 суток твердения						
0,50	0,825	0,65	4,71	0,787	0,65	12,7
0,55	0,838	0,65	4,46	0,775	0,523	22,8
0,60	0,860	0,65	4,09	0,755	0,433	32,8
0,65	0,871	0,64	3,77	0,734	0,340	42,9
0,70	0,886	0,63	0,46	0,711	0,266	53,0
После 28 суток твердения						
0,50	0,835	0,67	5,06	0,802	0,67	15,9
0,55	0,865	0,70	5,24	0,809	0,573	28,6
0,60	0,865	0,68	4,66	0,785	0,442	41,4
0,65	0,882	0,68	4,35	0,770	0,357	54,1
0,70	0,910	0,70	4,33	0,769	0,300	66,8

Это уравнение справедливо для начального (до 3 сут.) периода гидратации и в общем виде его можно представить как $n = n_0 + K\tau$. С достаточной степенью приближения зависимость $n = f(\tau)$ можно представить в виде трех линейных участков ($\tau = 0-3$ сут., $\tau = 3-7$ сут., $\tau = 7-28$ сут.), продолжение которых до пересечения с ординатой n дает значение n_0 , характеризующее достигаемый уровень начальной перестройки структуры, необходимой для дальнейшего развития процессов в соответствующем временном интервале.

Кинетические зависимости интенсивности перестройки структуры в процессе гидратации и твердения цемента представлены в табл. 3, из которой следует, что каждый период гидратации характеризуется индивидуальным значением константы скорости гидратации. Увеличение содержа-

ния твёрдой фазы в исходном слое цемента K_{T1} интенсифицирует процессы гидратации только в первые трое суток, но в более поздние сроки интенсивность протекания этих процессов существенно снижается, о чём можно судить по значениям степени гидратации. Последнее объясняется ограниченной величиной исходного свободного порового пространства ($1 - K_{T1}$), в котором образовавшиеся продукты гидратации при перекристаллизации быстро твердеют и образуют достаточно прочную структуру цементного камня.

Таблица 3. Кинетика перестройки структуры цементного камня при твердении цемента

K_{T1}	Период гидратации, сутки		
	0-3	3-7	7-28
0,50	$n=1+0,590\tau$	$n=1,50+0,457\tau$	$n=4,58+0,017\tau$
0,55	$n=1+0,553\tau$	$n=1,32+0,448\tau$	$n=4,17+0,038\tau$
0,60	$n=1+0,583\tau$	$n=1,76+0,334\tau$	$n=3,90+0,027\tau$
0,65	$n=1+0,606\tau$	$n=2,00+0,252\tau$	$n=3,60+0,027\tau$
0,70	$n=1+0,790\tau$	$n=2,63+0,118\tau$	$n=2,77+0,052\tau$

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе цемент-вода графически в тройной системе координат $K_T - K_{ж} - K_T$. Пример построения фазовой диаграммы процессов гидратации и твердения (рисунок) показан для образцов цементного теста с $K_{T1} = 0,5$ (табл. 3). Исходный фазовый состав изображается точкой (1). Проводим вспомогательные горизонтальные линии $K_{T2} = \text{const}$ при $\tau = 2$ сут., $K_{T2} = 0,685$; при $\tau = 3$ сут. – $K_{T2} = 0,736$; при $\tau = 7$ сут. – $K_{T2} = 0,825$; при $\tau = 28$ сут. – $K_{T2} = 0,835$. Для дальнейшего построения используем треугольник $K_{ж}K_TB$, сторона которого $K_{ж}B$ характеризует величину начального свободного порового пространства ($K_{ж1} + K_{T1} = 1 - K_{T1} = 0,5$).

При протекании процессов гидратации и твердения величина исходного порового пространства в образце уменьшается на величину $\Delta K_T = K_{T2} - K_{T1}$, поэтому для т. (а) значение $\Delta K_T = 0,685 - 0,5 = 0,185$, ($N = 0,37$), для т. (б) $\Delta K_T = 0,736 - 0,5 = 0,236$ (3 сут.), ($N = 0,472$), для т. (с) $\Delta K_T = 0,825 - 0,5 = 0,325$ (7 сут.), ($N = 0,65$), для т. (д) $\Delta K_T = 0,835 - 0,5 = 0,335$ (28 сут.), ($N = 0,67$). Пересечение вспомогательной линии, соединяющей вершину треугольника K_T с точкой (а) и линии $K_{T2} = 0,685$, дает точку (5); линии bK_T и $K_{T2} = 0,736$ – т. (7); линии cK_T и $K_{T2} = 0,825$ – т. (8); линии dK_T и $K_{T2} = 0,835$ – т. (9). Соединив точки (7-9) прямой и продолжив ее до пересечения с линией $K_{T2} = 0,685$, получим т. (6). Линия, соединяющая точки (1) и (5), характеризует изменение фазового состава цементного камня на ранних стадиях гидратации и твердения, а линия, соединяющая точки (6-9), показывает изменение фазового состава в более поздние сроки. Аналогично ведется построение фазовых диаграмм и для других значений K_{T1} .

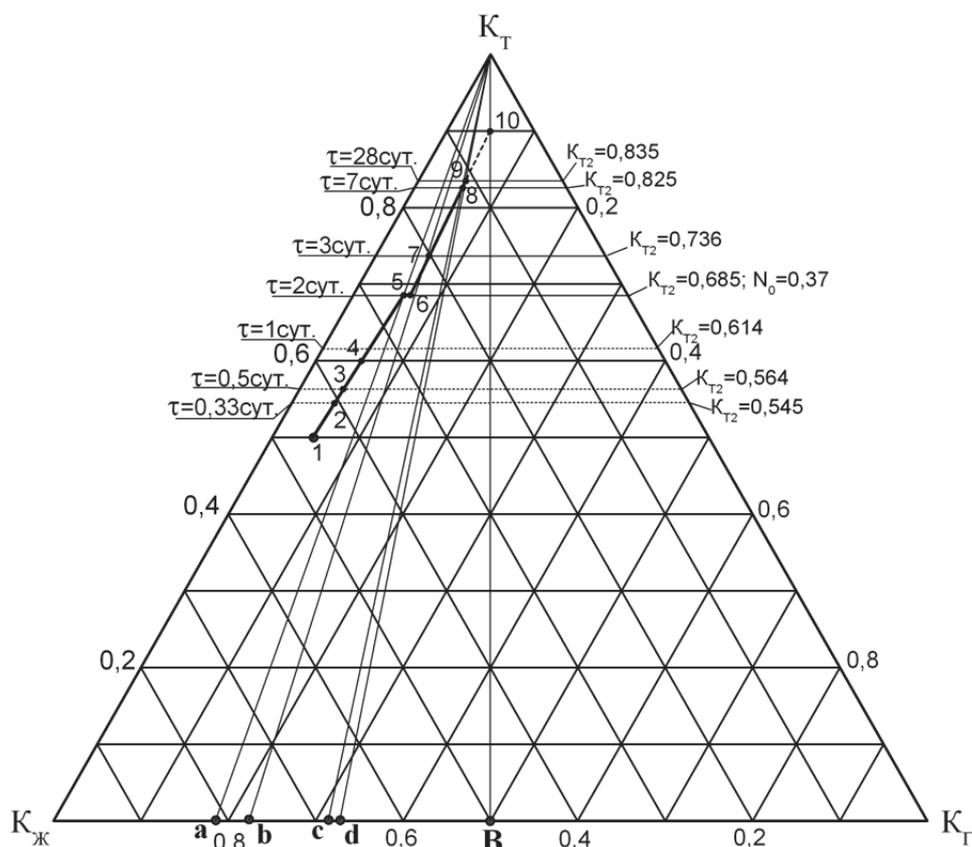


Рисунок. Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения цемента. Линии: 1 – 5 – 6 – 10 – изменение фазового состава системы цемент-вода; $K_{ж}$ – B – свободное поровое пространство системы в начальном состоянии; $K_{ж1}+K_{Г1}=0,5$; $K_{Г1}=0,5$; $N=1,0$. Точки: 1 – начальный фазовый состав; a – $\Delta K_1=K_{T2}-K_{Г1}=0,185$, ($N=0,37$); b – $\Delta K_1=0,236$, ($N=0,472$); c – $\Delta K_1=0,325$, ($N=0,65$); d – $\Delta K_1=0,335$, ($N=0,67$)

Выводы

Показано, что использование объемных фазовых характеристик системы цемент-вода позволяет проводить количественную оценку изменения структуры цементного камня, происходящей при

взаимодействии цемента с водой, в том числе под влиянием внешних энергетических воздействий, а построение фазовой диаграммы этого процесса открывает новые подходы при выяснении механизмов гидратации и твердения цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркави М.С., Сычев М.М. Кинетические и термодинамические закономерности образования диссипативной структуры при твердении вяжущих // Цемент. – 1990. – № 8. – С. 2–3.
2. Сычев М.М. Образование структур твердения и характер процессов гидратации // Цемент. – 1989. – № 2. – С. 19–20.
3. Гаркави М.С. Энтропийный анализ процесса твердения цемента // В сб.: Гидратация и твердение вяжущих. – Уфа, 1978. – С. 225–229.
4. Волженский А.В., Борисенко Т.А. Влияние концентрации цемента в исходной системе на свойства камня, образующегося при автоклавной обработке // Цемент. – 1988. – № 4. – С. 29–30.
5. Бабков В.В., Полак А.Ф., Комохов П.Г. Аспекты долговечности цементного камня // Цемент. – 1988. – № 3. – С. 14–16.
6. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1978. – 309 с.
7. Попович С. Нарастание прочности портландцементного теста // В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 2. – С. 306–310.
8. Рой Д.М., Гоуда Г.Р. Оптимизация прочности цементного теста. // В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 2. – С. 310–315.

Поступила 24.09.2012 г.

УДК 54.057

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОВОЛОКОН $AlOOH$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский

Томский политехнический университет
E-mail: lab024@yandex.ru

Изучены основные свойства модифицированных ионами марганца волокон $AlOOH$. Исследован способ введения модифицирующего компонента в объём нановолокна в процессе его синтеза. Показано, что присутствие ионов марганца (II) в растворе влияет как на ход реакции взаимодействия алюминия с жидкой водой, так и на строение нановолокон. С увеличением концентрации марганца в растворе увеличивается степень аморфности модифицированных образцов, уменьшается площадь удельной поверхности и увеличивается содержание металлического алюминия. Наличие ионов марганца в объёме модифицированных нановолокон связано с механизмом сокристаллизации в процессе их роста.

Ключевые слова:

Нанопорошок Al, нановолокна $AlOOH$, синтез, модифицирование, свойства наночастиц.

Key words:

Aluminum nanopowder, nanofibers $AlOOH$, synthesis, modification, properties nanoparticles.

Наноразмерные частицы все шире используются в медицине, электронике, триботехнике, катализе [1–4]. Например, многокомпонентные наночастицы служат основой при создании лекарственных препаратов нового поколения, построенных на новых принципах, и выполняют роль не только носителя лекарств, но и функциональной части лекарственного препарата [5]. Нановолокна оксидгидроксида алюминия ($AlOOH$) используют для изготовления перевязочных материалов, обладающих высокой эффективностью при лечении ран и ожогов [6]. На основе этих волокон разработаны сорбенты для очистки воды от микроорганизмов и вирусов [7], новые фильтрующие материалы [8]. Известно, что область применения наночастиц определяется их свойствами [9, 10], поэтому, придание наночастицам новых функциональных свойств является актуальным направлением научных исследований.

Целью настоящей работы является поиск способа модифицирования нановолокон $AlOOH$ ионами марганца и изучение основных свойств модифицированных волокон.

Выбор ионов марганца для модифицирования нановолокон обусловлен его широким использованием в качестве катализатора в процессах синтеза органических веществ, как окислитель двухвалентного железа и органических примесей в технологиях очистки воды и др. [2, 3].

Методика эксперимента

Для выращивания нановолокон использовали порошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона и пассивированные кислородом воздуха [11] (лаборатория 12 Института физики и высоких технологий ТПУ). Порошки представляют собой набор полидисперсных частиц сферической формы рис. 1. Распределение частиц по размерам подчиняется нормально-логарифмическому закону. Наличие некоторого количества частиц размером до 2 мкм свя-

зано с неоднородностью взрыва концов отрезка проволоки в местах контакта с электродами. Площадь удельной поверхности этих порошков изменяется в диапазоне 5...25 м²/г. Фазовый состав порошков представлен фазой металлического алюминия (85...97 мас. %) и различными оксидами алюминия, образующимися на поверхности частиц в процессе их пассивации.

Выращивание нановолокон проводили по методике, изложенной в работе [12]. Согласно этой работе, необходимым условием образования нановолокнистой структуры является наличие на поверхности нанопорошка алюминия пористой оксидной пленки. Для выполнения этого условия электрический взрыв алюминиевой проволоки проводили в среде аргона с небольшими добавками кислорода. Полученные таким способом нанопорошки были использованы для проведения синтеза нановолокон.

Навеску нанопорошка алюминия весом 0,075 г смешивали с 250 мл дистиллированной воды. Для модификации, растущих волокон ионами марганца, в воду добавляли соль $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.

Приготовленная суспензия для гомогенизации обрабатывалась ультразвуком мощностью 45 Вт/л и частотой 35 кГц в течение 5 мин., затем нагревалась до температуры 60 °С и выдерживалась при этой температуре в течение 12 ч до завершения химической реакции. Образовавшийся продукт отфильтровывался, сушился при температуре 60 °С до постоянной массы. Для исследований были получены три образца. Образец 1 – исходный, не модифицированный марганцем. Образцы 2 и 3 модифицированные, начальное содержание марганца в растворе $6 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ М соответственно.

Для определения содержания марганца в модифицированных образцах был выполнен элементный анализ с помощью рентгеновской энергодисперсионной приставки к микроскопу JEM-2100F.

Кроме того, количественную оценку содержания марганца в модифицированных нановолокон-

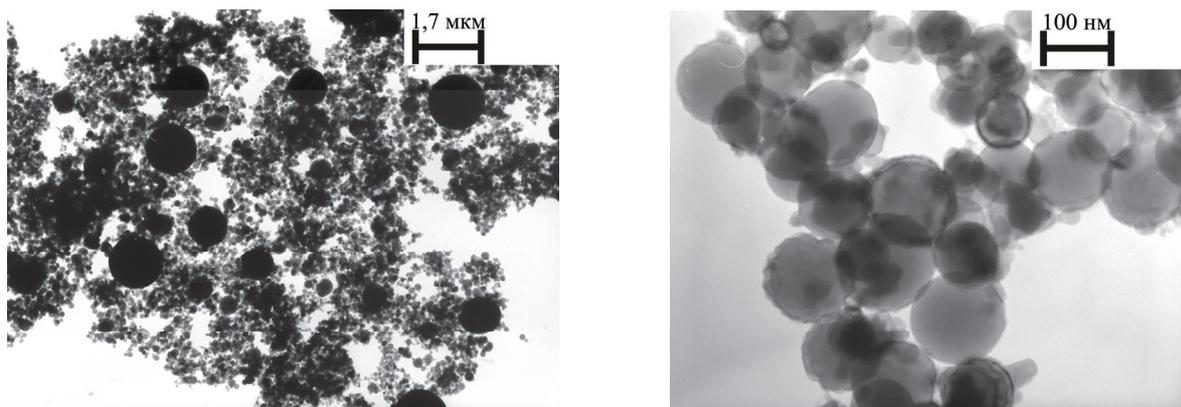


Рис. 1. Микрофотографии порошка алюминия, использованного для синтеза нановолокон

нах осуществляли с помощью химического анализа в соответствии с ГОСТ 4974-72. Для удаления части химически несвязанных ионов марганца с поверхности исследуемых образцов, их промывали дистиллированной водой с применением ультразвукового воздействия в течение 5, 10 и 15 мин. Навески образцов 2 и 3 были одинаковы и составляли 10 мг. Отмытые образцы сушили при температуре 60 °С и растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты. После полного растворения проводили количественный химический анализ на содержание ионов марганца в растворе и из полученных данных рассчитывали содержание марганца в синтезированных нановолокнах.

Методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100F (Япония), изучали характерную форму, размеры и строение нановолокон.

Площадь удельной поверхности синтезированных нановолокон измеряли с помощью анализатора «Сорбтометр-М» методом БЭТ.

Фазовый состав исследуемых образцов контролировали с помощью рентгеновского анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Диапазон углов сканирования 2θ : от 10 до 100° и скоростью сканирования 1 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие электровзрывного алюминия с водой протекает по реакции



В соответствии с этой реакцией в составе исходного образца должны присутствовать фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , а так же фаза металлического алюминия.

На рис. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа исходного и модифицированных образцов.

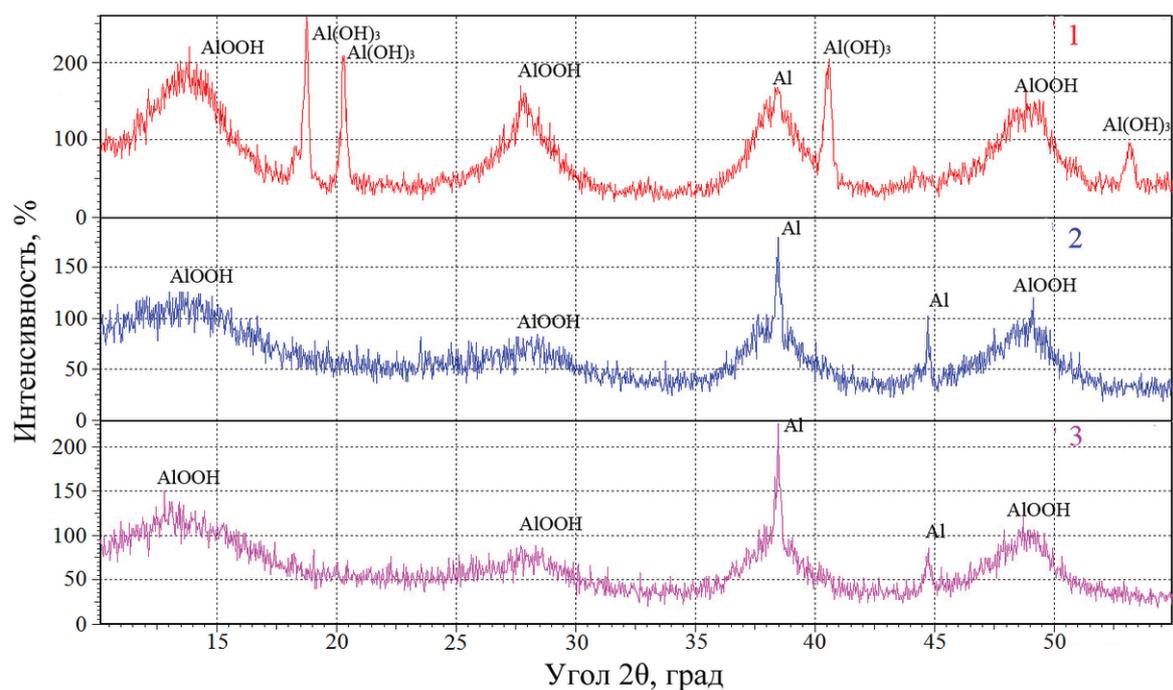


Рис. 2. Рентгенограммы нановолокон: 1) исходный, не модифицированный образец; 2 и 3) образцы модифицированные Mn^{2+}

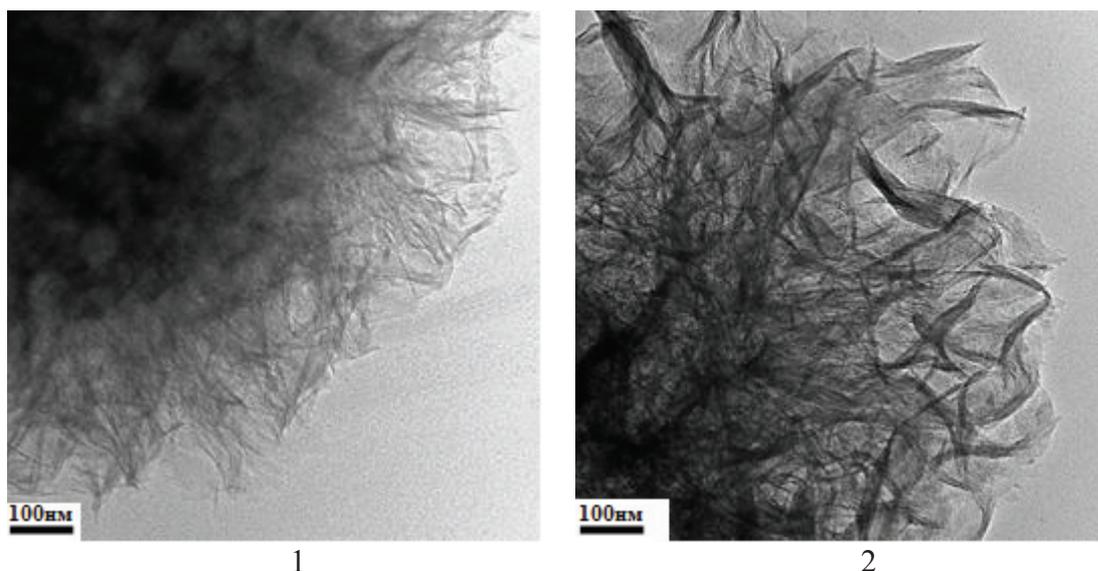


Рис. 3. Микрофотографии исходного (1) и модифицированного (2) образцов

Анализ рентгенограмм показал, что действительно в образце 1 присутствуют фазы кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$, плохо окристаллизованного AlOOH , а так же фаза металлического Al . Рентгенограммы образцов 2 и 3 практически идентичны, но в отличие от исходного образца, характеризуются значительным уширением пиков, высоким уровнем фона и содержат только две фазы: рентгеноаморфную фазу AlOOH и фазу металлического Al . И хотя, марганец рентгеновским анализом, ни в каком виде не фиксируется, присутствие ионов марганца в растворе повлияло не только на ход реакции взаимодействия алюминия с жидкой водой, стимулируя образование более высокотемпературной модификации оксигидроксида, но и на структурные характеристики синтезированного продукта, увеличив степень аморфности модифицированных образцов.

На рис. 3 показан, снятый на просвет, электронно-микроскопический снимок исходного, не модифицированного образца, и, для сравнения, снимок модифицированного образца. Так как увеличение концентрации ионов марганца в растворе не привело к видимым изменениям строения модифицированных нановолокон, мы приводим фотографию только одного образца.

Не смотря на принципиальную схожесть микрофотографий можно отметить, что архитектура этих образцов различается. Модифицированный

образец сконструирован из более крупных элементов, но тем не менее, по данным рентгеновского анализа он более аморфный.

Химический анализ присутствия марганца в модифицированных волокнах и их элементный анализ, бесспорно, подтверждают наличие марганца в объеме исследуемых образцов.

С увеличением концентрации ионов Mn^{2+} в растворе увеличивается и их концентрация в модифицированных образцах. При этом происходит снижение площади удельной поверхности модифицированных нановолокон на фоне повышения их рентгеноаморфности. Уменьшается содержание кислорода и увеличивается доля не прореагировавшего алюминия. Кроме того, есть критическая концентрация, выше которой процесс образования волокон прекращается.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что присутствие ионов марганца (II) в объеме модифицированных нановолокон, связано с механизмом сокристаллизации в процессе их роста. Механизм сокристаллизации можно представить следующими стадиями: окисление исследуемого нанопорошка алюминия жидкой водой с образованием иона AlO^+ , его взаимодействием с ионами OH^- с образованием нановолокон. Присутствие ионов марганца в водном растворе ограничивает взаимодействие иона AlO^+ с ионами OH^- , что связано с конкурирующей реакцией взаимо-

Таблица. Свойства исследуемых образцов

Образцы	Содержание Mn^{2+} в исходном растворе, М	Содержание марганца (II) в нановолокнах AlOOH				Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
		Элементный анализ, %			Химический анализ	
		O	Al	Mn		
1	–	$52,30 \pm 0,02$	$47,70 \pm 0,02$	–		154 ± 6 %
2	$6 \cdot 10^{-4}$	$33,78 \pm 0,20$	$53,43 \pm 0,06$	$12,43 \pm 0,22$	$0,03 \pm 0,009$	120 ± 6 %
3	$8 \cdot 10^{-4}$	$18,77 \pm 0,04$	$51,47 \pm 0,02$	$29,76 \pm 0,19$	$0,07 \pm 0,017$	117 ± 6 %

действия Mn^{2+} с теми же ионами OH^- с образованием $Mn(OH)_2$. Ионы Mn^{2+} , участвуя в процессе формирования нановолокон, равномерно встраиваются в структуру на, деформируют их кристаллическую решётку, и как следствие увеличивают долю аморфной фазы.

Вместе с тем, нановолокна $AlOOH$ являются одномерными нанообъектами, поэтому ионы Mn^{2+} хотя и локализуются в объеме модифицированных нановолокон $AlOOH$, но могут участвовать и в процессах на поверхности нановолокна. Если это так, то интересно исследовать поведение модифицированных нановолокон в низкотемпературном катализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИ-СиС, 2003. – 182 с.
2. Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. – Кишинев: Штиинца, 1976. – 103 с.
3. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты): пат. 2185238 Рос. Федерация. № 2001104753/04; заявл. 19.02.01; опубл. 20.07.02, Бюл. № 15. – 21 с.
4. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 4. – С. 10–14.
5. Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л., Митькина В.А. Магнитный носитель для доксорубина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 50–54.
6. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 102–107.

Выводы

1. Изучены свойства модифицированных ионами марганца волокон $AlOOH$. Показана возможность их модифицирования ионами марганца (II) в процессе синтеза.
2. Установлено, что концентрация ионов марганца влияет не только на свойства модифицированных волокон $AlOOH$, но и оказывает влияние на механизм формирования новой фазы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» 3.3734.2011.

В работе использованы результаты, полученные на оборудовании центра коллективного пользования «Нано-центр ТПУ».

7. Способ получения фильтрующего материала: пат. 2342972 Рос. Федерация. № 2007138281/15; заявл. 15.10.07; опубл. 10.01.09, Бюл. № 17. – 5 с.
8. Яворовский Н.А., Шиян Л.Н., Савельев Г.Г., Галанов А.И. Модифицирование полимерных мембран нановолокнами оксигидроксида алюминия // Нанотехника. – 2008. – № 3 (15). – С. 40–44.
9. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 35–40.
10. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИ-СиС, 2003. – 182 с.
11. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1996. – Т. 39. – № 4. – С. 114–135.
12. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Лобанова Г.Л. Получение нановолокон оксигидроксида алюминия из порошков металлического алюминия // Перспективные материалы. – 2008. – № 4. – С. 74–80.

Поступила 05.06.2012 г.

УДК 542.06;544.77

УДАЛЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно*

Томский политехнический университет

E-mail: lab024@yandex.ru

*ООО «Газпром трансгаз Томск»

E-mail: Voida@gtp.gazprom.ru

Разработан метод разрушения устойчивого коллоида, состоящего из гидроксида железа (III), соединений кремния и органических веществ гумусового происхождения, путем временного снижения pH раствора до значения 4,5. Указанное значение pH достигается растворением CO₂ в воде с образованием угольной кислоты в неравновесных условиях. Гидроксид железа (III), образующийся после разрушения коллоида удаляется на фильтрах, а углекислый газ возвращается в цикл. Предложен механизм деградации коллоидов железа, представленный химическими реакциями, протекание которых подтверждено расчетами констант равновесия и энергии Гиббса.

Ключевые слова:

Коллоиды железа, подземные воды, углекислый газ, снижение pH, модельный раствор.

Key words:

Iron colloids, groundwater, carbon dioxide, pH decrease, model solution.

В России пятая часть населения не имеет доступа к централизованным источникам водоснабжения, и потребляют воду без предварительной очистки [1, 2]. Например, в Западно-Сибирском регионе, активно развивающимся в промышленном отношении, поверхностные воды являются экологически незащищенными от антропогенного воздействия. Единственным доступным источником водоснабжения являются подземные воды, содержащие повышенную концентрацию ионов железа. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири. Кроме ионов железа в подземных водах содержатся соединения кремния и органические вещества гумусового происхождения, способствующие образованию коллоидной системы, обладающей устойчивостью к физико-химическим воздействиям, что снижает эффективность работы установок водоподготовки [3]. Классическая технология, включающая аэрацию, отстаивание и фильтрование, малоэффективна и наибольшая степень очистки воды достигается при использовании ультра- и нанофильтрационных мембран [4], что приводит к увлечению стоимости технологий водоподготовки.

Целью данной работы является разработка метода удаления коллоидов железа из подземных вод, ориентированного на возможность практической реализации.

Методика эксперимента

Объектами исследований в данной работе являлись как природные коллоидные растворы железа, так и модельные растворы, синтезированные в лабораторных условиях. Для синтеза коллоидных растворов, содержащих ионы железа (III), кремния и органические вещества гумусового происхождения в мольном соотношении 1:7:2, использовали

методику, описанную в работе [3]. Для оценки устойчивости коллоидных растворов железа в процессе снижения pH измеряли концентрацию железа, кремния и органических веществ.

Содержание железа и кремния в растворе определяли на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP-OES фирмы Varian. Диапазон определения концентраций составляет от десятых долей до десятков процентов.

Содержание органических веществ измеряли с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820». Метод основан на сжигании образца до углекислого газа при температуре 680 °С в присутствии катализатора. Концентрация общего органического углерода в образце пропорциональна площади под кривой зависимости интенсивности сигнала от времени.

Контроль pH раствора осуществляли с помощью многофункционального аппарата WTW Multi-line P4.

Изменение pH коллоидных растворов осуществляли путем ввода CO₂. Блок-схема экспериментальной установки показана на рисунке.

Для более эффективного растворения CO₂ в воде, процесс смешения проводили с помощью эжектора под давлением 3·10⁵ Па. Образующаяся угольная кислота приводит к деградации коллоидов железа, коагуляции и формированию осадка в виде Fe(OH)₃, который удаляется на фильтре. Для восстановления pH раствора до нормативных значений в экспериментальной установке предусмотрено удаление CO₂. Для повышения эффективности использования CO₂ возможен возврат CO₂ в цикл. В этом случае достигаются 2 цели: снижение временной кислотности обработанной воды до нормативных значений и многократное использование CO₂. Концентрацию углекислого газа в растворе контролировали согласно методике ОСТ 34-70-953.21-91.

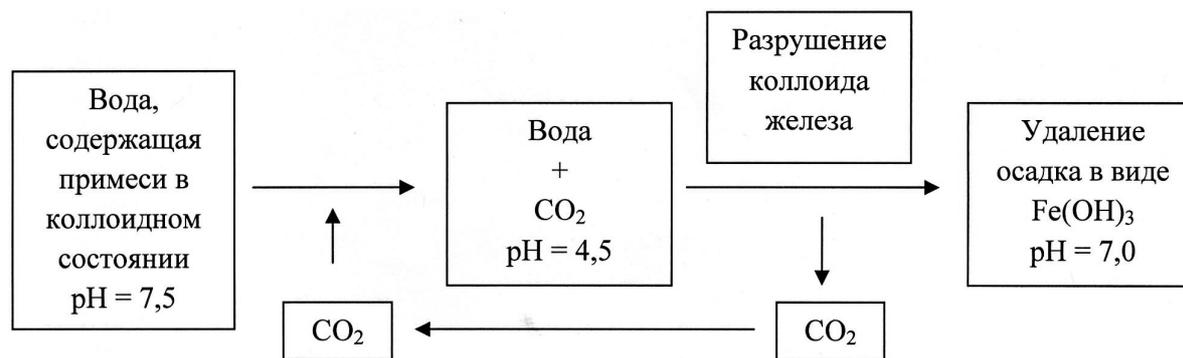


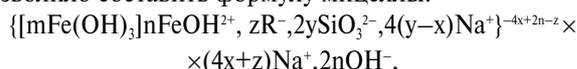
Рисунок. Блок-схема удаления коллоидов железа из раствора с использованием CO_2

Результаты и их обсуждение

В работе [4] установлены факторы, влияющие на устойчивость коллоидной системы, состоящей из гидроксида железа (III), соединений кремния и органических веществ гумусового происхождения. Основными факторами являются: 1 – соотношение компонент коллоидной системы; 2 – присутствие электролита; 3 – pH среды; 4 – значение электрокинетического потенциала. Для определения электрокинетического потенциала коллоидной системы использовали уравнение Гельмгольца–Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon H}, \quad (1)$$

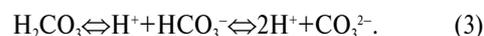
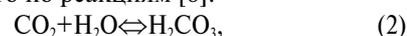
где η – вязкость среды; ε – диэлектрическая проницаемость среды; U – линейная скорость перемещения частиц; H – потенциал внешнего электрического поля. По значению линейной скорости перемещения частиц определяли значение дзета-потенциала, которое составило $-(21...32)$ мВ, что позволило составить формулу мицеллы:



где $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – ядро мицеллы; FeOH^{2+} , R^- , SiO_3^{2-} – потенциалопределяющие ионы; Na^+ и OH^- – противоионы. С учетом значения дзета-потенциала и на основании предложенной формулы мицеллы можно предположить, что наличие положительно заряженных ионов в растворе будет нейтрализовать заряд коллоидной частицы и согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [5] привести к сжатию двойного электрического слоя с последующей деструкцией коллоида.

Из перечисленных факторов [4], влияющих на устойчивость коллоидной системы, в работе рассматривается один – изменение pH среды. Известны различные способы обработки воды, приводящие к снижению pH раствора, такие как введение реагентов [6], использование импульсного электрического разряда [7]. Данные методы требуют дополнительных стадий удаления реагентов или являются достаточно энергозатратными. В настоящей работе проводили исследования по снижению pH раствора с использованием диоксида углерода.

Обработку скважинной воды углекислым газом можно отнести к реагентным способам очистки, однако, поглощение CO_2 водой наблюдается и в природе для создания углекислотного равновесия, осуществляемого по реакциям [8]:



Количественное соотношение отдельных форм углекислотных соединений (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) в воде, как это видно из уравнений, зависит от концентрации водородных ионов. Используя закон действующих масс, можно подсчитать соотношение отдельных форм углекислотных соединений при различных значениях pH среды:

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_1 = 3,04 \cdot 10^{-7} \quad (4)$$

и

$$[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11} \quad (5)$$

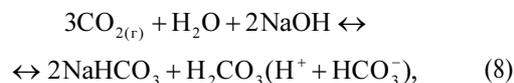
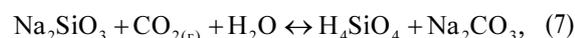
Расчетные соотношения форм углекислотных соединений от pH среды приведены в табл. 1.

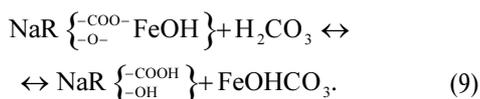
Таблица 1. Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от pH воды, мол. %

Формы	pH				
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22
$[\text{HCO}_3^-]$	0,3	3,0	23,3	74,98	96,7
$[\text{CO}_3^{2-}]$	–	–	–	0,03	0,08

Можно предположить, что при содержании угольной кислоты в воде на уровне 98 %, pH раствора будет соответствовать значению 4,5, что приведет к необратимым реакциям с образованием осадка.

Процесс удаления коллоидов железа в работе представлен двумя стадиями. Первая стадия связана с поглощением CO_2 раствором, образованием угольной кислоты, разрушением коллоидной частицы и описывается реакциями (6)–(9).





Рассчитанные значения констант равновесия и энергия Гиббса для реакций (6)–(8) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы равновесия и энергия Гиббса для реакций (6)–(8)

Реакция	K^0	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
6	$10^{5,41}$	-28,7
7	$10^{16,71}$	-88,6
8	$10^{6,60}$	-35,0

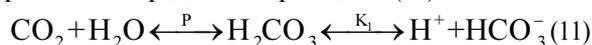
Из табл. 2 видно, что реакция (8) вносит основной вклад в образование гидрокарбонатного буфера. Согласно уравнению Хендерсона–Хассельбальха [8]: $\text{pH} = 6,4 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$ и для раствора pH определяется отношением $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_2]$. При соотношении $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_2]$ равном 1:100 значение водородного показателя раствора соответствует величине 4,5. Следовательно, основной задачей настоящей работы является создание условий для максимального поглощения CO_2 исследуемым раствором с образованием гидрокарбонатного буфера с pH 4,5.

Смещение равновесия и деструкцию коллоидной системы можно описать реакцией (9), в которой происходит разделение коллоидной системы на гумат натрия и основной карбонат железа.

В виду отсутствия литературных данных о термодинамических константах веществ, образующихся по реакции (9), расчет проводили с помощью константы гидролиза, ионное произведение воды и константы диссоциации. Константу равновесия для реакции (9) можно записать следующим образом:

$$K_9^0 = \frac{[\text{NaRCOOHON}][\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{NaRCOOOFeOH}][\text{H}^+]^2}. \quad (10)$$

При подаче CO_2 в исследуемый раствор и образования H_2CO_3 устанавливается равновесие, которое можно представить реакцией (11):



Используя уравнение (11), выражаем концентрацию $[\text{H}^+]$ через константу диссоциации H_2CO_3 (K_1) по первой ступени и, подставив ее в ур. (10), получаем следующее выражение для константы равновесия реакции (9):

$$K_9^0 = \frac{[\text{NaRCOOHON}][\text{FeOH}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{NaRCOOOFeOH}]K_1^2 P_{\text{CO}_2}^2 K_{\text{растCO}_2}^2}. \quad (12)$$

Концентрации $[\text{FeOH}^{2+}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$, входящие в уравнение (12), можно выразить через соответствующие константы гидролиза и ионное произведение воды:

$$K_9^0 = \frac{\left\{ \begin{matrix} [\text{NaRCOOHON}] \times \\ \times [\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]^2 \end{matrix} \right\} K_{r(\text{Fe}^{3+})} K_{r(\text{CO}_3^{2-})}^2}{[\text{NaRCOOOFeOH}]K_1^2 P_{\text{CO}_2}^2 K_{\text{растCO}_2}^2 K_w^2}, \quad (13)$$

где K_9^0 – константа равновесия реакции (9).

Константа равновесия для реакции (9) рассчитана по уравнению (13) значительно отличается от констант равновесия реакций (6), (7), (9) и составляет $3,4 \cdot 10^{21}$. используя константу равновесия K_9^0 для реакции (9), была рассчитана энергия Гиббса, значение которой равно -52 кДж. Полученное значение энергии Гиббса подтверждает вероятность протекания реакции (9), показывающей деструкцию коллоидной частицы железа.

Механизм разрушения коллоидного железа, представленный реакциями (6)–(9), был подтвержден экспериментальными результатами по изменению концентрации ионов железа в растворе (табл. 3).

Таблица 3. Экспериментальные результаты оценки степени удаления коллоидного железа от концентрации CO_2 в растворе

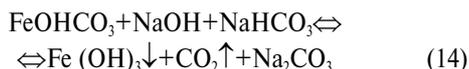
Вводимая концентрация CO_2 в раствор, мг/л	Концентрация CO_2 в растворе, мг/л	pH раствора после обработки CO_2	Концентрация железа после обработки, мг/л	Степень очистки по Fe, %
393	198	5,3	0,84	44,4
600	280	4,8	0,68	54,9
1178	356	4,6	0,24	84,8
1300	386	4,2	0,15	90,0

Из данных табл. 3 следует, что по мере увеличения концентрации CO_2 в растворе и достижения pH, равном 4,2, степень очистки от железа достигает 90 %, что соответствует концентрации 0,15 мг/л. Степень очистки 90 % была достигнута при лабораторных испытаниях, когда температура воды, содержащая коллоидное железо, составляла 25 °C. В реальных условиях температура скважинной воды не превышает 7 °C, поэтому растворимость диоксида углерода увеличивается, что приведет к увеличению степени очистки. Зависимость растворимости диоксида углерода в воде от температуры представлена в табл. 4.

Таблица 4. Зависимость растворимости диоксида углерода в воде от температуры

t, °C	1,5	10	20	30	40
C, мг/кг	1,52	1,26	0,76	0,57	0,44

Вторая стадия заключается в десорбции CO_2 из раствора, восстановлении pH раствора и возврате CO_2 в цикл. Этот процесс можно описать следующим уравнением реакции:



Рассчитанная константа равновесия для реакции (14) составляет $10^{32,14}$ и значение энергии Гиббса соответствует $\Delta_r G^0 = -17,05$ кДж, что подтверждает необратимость протекания данной реакции.

Химические процессы, связанные с реакциями (6), (9), (10) и (11), значения констант равновесия и энергии Гиббса, явились основанием для моделирования структуры и процесса разрушения коллоидов железа. Значение рН растворов и энергии Гиббса, рассчитанных на основе экспериментальных результатов, позволяют моделировать процесс разрушения коллоидов в природных водах с целью получения качественной питьевой воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин В.Ф. Проблемы водоснабжения и водоотведения в Российской Федерации и пути их решения // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – № 5. – С. 10–13.
2. Храменков С.В. Задачи развития водной отрасли для обеспечения населения России чистой водой // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – № 5. – С. 15–22.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А., Савельев Г.Г., Метревели Г., Делай М. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 28–33.
4. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Клупфель А. Изучение процессов ультра- и нанофильтрации коллоидных ра-

Выводы

1. Изучены стадии процесса очистки воды, содержащей коллоидное железо и органические вещества гумусового происхождения, на основе чего разработан метод удаления коллоидного железа из подземных вод с использованием экологически безопасного диоксида углерода.
2. Рассчитаны константы равновесия и энергии Гиббса процессов, протекающих при деструкции коллоидов железа, предложен механизм деструкции, связанный с влиянием ионов водорода на двойной электрический слой коллоидной частицы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» 3.3734.2011 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 11.519.11.5025 от 12.03.2012 г.).

створов железа // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 27–30.

5. Шелудко А. Коллоидная химия. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
6. Способ очистки воды от гумусовых веществ и железа: пат. 2158231 Рос. Федерация. № 9811867/12; заявл. 01.10.98; опубл. 27.10.00, Бюл. № 21. – 5 с.
7. Яворовский Н.А., Соколов В.Д., Сколупович Ю.Л., Ли И.С. Очистка воды с применением электроразрядной обработки // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 1. – С. 12–14.
8. Шиян Л.Н. Свойства и химия воды. Водоподготовка. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 72 с.

Поступила 03.04.2012 г.

УДК 546.719

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ РЕНИЯ С ИОНИТА AMBERSEP 920U ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

А.Ю. Калинин, Г.Г. Андреев

Томский политехнический университет

E-mail: ampiko@mail.ru

Рассмотрена возможность элюирования рения с ионита Ambersep 920U растворами веществ, применяемых в технологии производства урана. Определены количественные характеристики процесса десорбции перренат-иона растворами гидроксида натрия, серной кислоты и нитрата аммония. В статическом режиме исследовано равновесие и кинетика десорбции рения. Установлено, что определяющей стадией процесса является внутренняя диффузия, рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии рения в анионите.

Ключевые слова:

Десорбция рения, характеристики, анионит, диффузия, механизм кинетики.

Key words:

Rhenium desorption, characteristics, anion diffusion, kinetics mechanism.

Уникальные свойства рения и его растущее потребление в мировом хозяйстве в условиях развития авиа-ракетно-космической техники, производства катализаторов, жаропрочных сплавов определяют актуальность проблемы. Необходимость в удовлетворении потребности в этом чрезвычайно редком металле обуславливает поиск научных решений для его извлечения из дополнительных источников.

В настоящий момент основным сырьем для производства рения служат молибденовые концентраты медно-порфировых месторождений, на долю которых приходится около 80 % мирового производства рения [1], а основным процессом его извлечения является сорбция на ионообменных смолах.

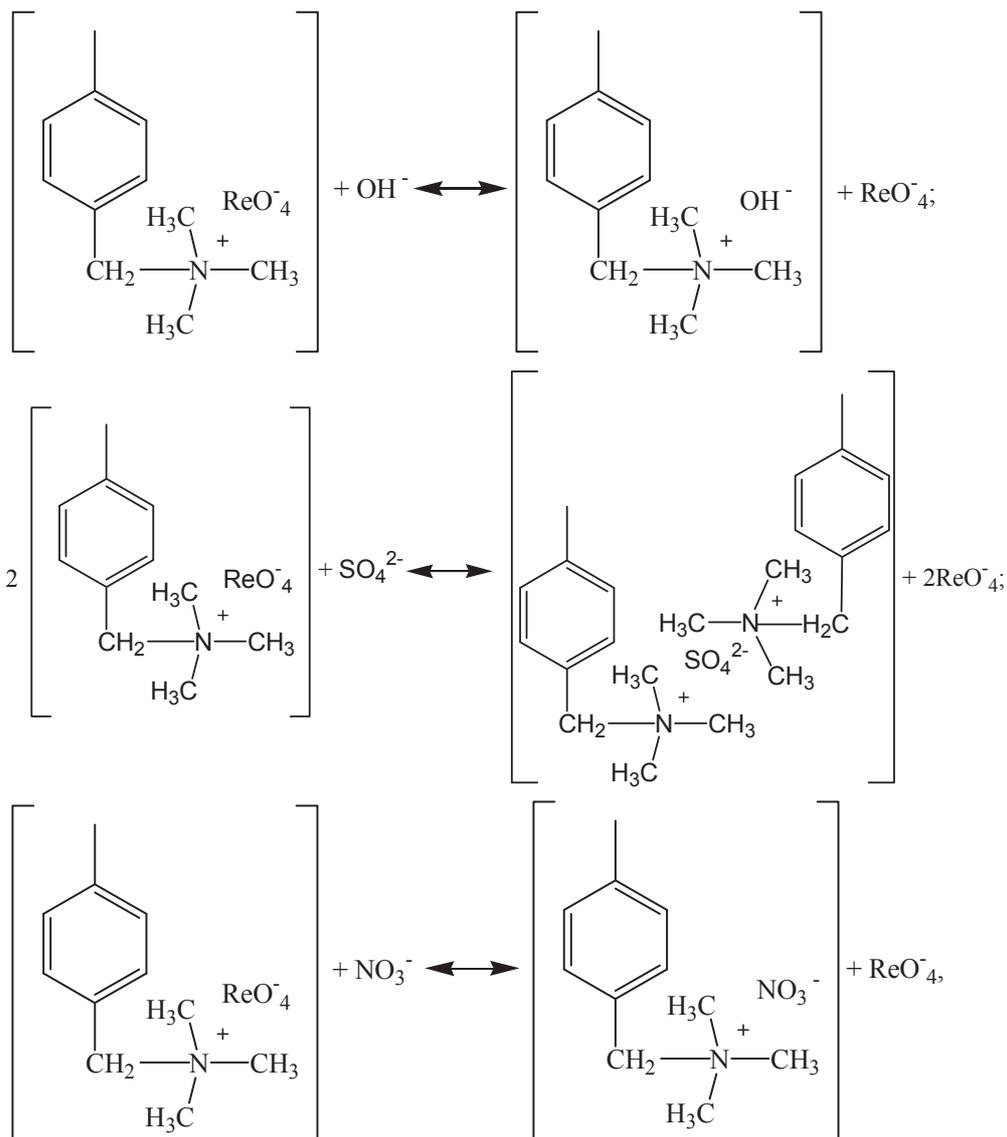
Поиск дополнительных источников и технологий получения рения на ионообменных смолах связаны с возможностью его попутного извлечения из растворов подземного выщелачивания урана. Рений в виде перренат-иона сорбируется на анионитах из растворов, содержащих 0,1...1 мг/дм³ Re [2]. Для разработки эффективной технологии попутного извлечения рения следует учитывать современное состояние технологий и оборудования, используемых при переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания урана. Немаловажен при этом выбор новых сорбентов, применяемых в подобных производствах. К современным анионообменным смолам относится макропористый сильноосновной анионит Ambersep 920U на основе поперечно сшитого полистирола, который эффективно используется на уранодобывающих предприятиях Чу-Сарысуйской, Сырдарьинской провинций (Республика Казахстан). В литературе [3, 4] имеются данные

по исследованию равновесных и кинетических характеристик ионита Ambersep 920U при сорбции перренат-аниона из сернокислых растворов.

Целью работы явилось исследование равновесия и кинетики десорбции перренат-аниона с ионита Ambersep 920U и выбор наиболее эффективного элюента из числа веществ, используемых в перерабатываемых комплексах производства урана для попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана.

Экспериментальная часть

Основные характеристики использованного ионита представлены в табл. 1. Сорбент Ambersep 920U имеет гранулы сферической формы, в экспериментах использовали зерна с радиусом $4,0 \cdot 10^{-4}$ м. Опыты вели в термостатированном реакторе, снабженном обратным холодильником и пропеллерной мешалкой. Изотермы десорбции перренат-аниона получали в статических условиях при действии растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³, серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ и нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³. Все реактивы квалификации «ч.д.а.». Интервал концентраций рения в ионите составил 84,7...0,2 мг/г. Десорбцию растворами серной кислоты и нитрата аммония проводили при 298 К, а растворами гидроксида натрия – при 333 К. Соотношения фаз Т:Ж (сорбент:раствор, г:см³) составляло 0,85:400, время контакта выбирали равным 20...24 ч. После этого раствор отделяли от сорбента, и водную фазу анализировали на содержание рения. Процесс десорбции растворами вышеуказанных веществ описывается следующими уравнениями химических реакций:



где радикал представляет собой полистирольную матрицу с функциональными группами в виде четвертичных аммониевых оснований.

Для анализа содержания рения в полученных растворах его предварительно экстрагировали ацетоном, после чего определяли его концентрацию по методу с тиомочевинной [5] с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2-УХЛ4,2.

Таблица 1. Характеристика ионита Ambersep 920U

Внешний вид	Общая обменная емкость (по SO_4^{2-}), г-экв/дм ³	Средний размер гранул, мм	Коэффициент неоднородности гранул	Удельный объем набухшего ионита, см ³ /г	Механическая прочность (по ОСТ 95.291-86), %
Зерна сферической формы	$\geq 1,0$	0,75...0,95	$\leq 1,5$	$\leq 3,1$	99,0

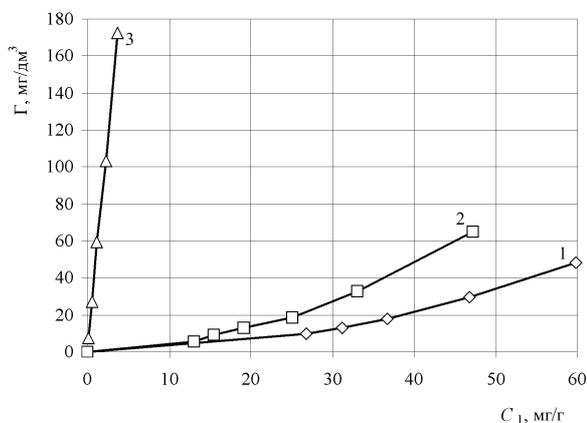


Рис. 1. Изотермы десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3)

Изотермы десорбции (рис. 1) строили в координатах $\Gamma=f(C_1)$, при этом величина Γ отвечает уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_1)m}{V}, \quad (1)$$

где Γ – количество рения в десорбате, мг/дм³; C_0 и C_1 – начальная и равновесная концентрации рения в ионите, мг/г; V – объем раствора, дм³; m – масса навески сорбента, г.

Полученные данные свидетельствуют о возможности проведения эффективной десорбции рения с исследуемого анионита с помощью сернокислых растворов нитрата аммония. Были рассчитаны степень десорбции α и коэффициент распределения K_p , табл. 2. Вид изотерм десорбции перренат-иона растворами серной кислоты и гидроксида натрия свидетельствует о малой эффективности таких элюентов для извлечения рения в области исследованных концентраций на ионите.

Таблица 2. Характеристики десорбции рения с анионита Ambersep 920U

Элюент/Концентрация, г/дм ³	C_0 , мг/г	C_1 , мг/г	α , %	K_p , г/дм ³
NaOH/50	84,7	59,9	29,3	0,8
H ₂ SO ₄ /100	84,7	47,2	44,3	1,4
NH ₄ NO ₃ , H ₂ SO ₄ /250, 25	84,7	3,7	95,6	46,6

Для описания изотермы десорбции, имеющей линейную форму в исследованном диапазоне концентраций рения, использовали уравнение Генри (2). Константа Генри при элюировании нитратными растворами в области равновесных концентраций рения на сорбенте 84,7...0,2 мг/г составила 46,3 г/дм³.

$$\Gamma = KC_1, \quad (2)$$

K – константа Генри, г/дм³.

Для описания нелинейной изотермы десорбции рения растворами серной кислоты и гидроксида натрия использовали уравнение Фрейндлиха [6]:

$$\Gamma = kC_1^n, \quad (3)$$

k, n – эмпирические коэффициенты.

Для описания изотермы по уравнению Фрейндлиха, равенство (3) было приведено к линейной форме согласно уравнению:

$$\lg \Gamma = \lg k + n \lg C_1,$$

Тангенс угла наклона изотермы в координатах уравнения Фрейндлиха (рис. 2) позволяет определить константу n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – $\lg k$.

Высокое значение коэффициента корреляции при линейаризации изотерм десорбции позволяет использовать данный вид математической обработки для описания ионообменных процессов элюирования перренат-иона с анионита растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Эмпирические коэффициенты n и k , найденные из уравнения Фрейндлиха (рис. 2), имеют значения соответственно 1,81 и 0,06 (а), 1,98 и 0,01 (б).

Для исследования кинетики десорбции использовали метод ограниченного объема [8]. Процесс осуществляли в определенном объеме раствора известного состава при перемешивании. В этом случае концентрация десорбируемого иона меняется в процессе эксперимента. За счет перемешивания достигается равномерное распределение концентрации ионов во всем объеме раствора. В эксперименте применяли установку, состоящую из термостатированного реактора, снабженного обратным холодильником, и пропеллерной мешалки. Опыт проводили при соотношении фаз Т:Ж (сорбент:раствор, г:см³) 0,85...400, в реактор с десорбирующим раствором помещали приготовленный сорбент с заданной концентрацией рения. Через определенную время из раствора отбиралась проба, рений экстрагировали ацетоном, после чего проводился анализ по вышеуказанной методике. Объем растворов, отбираемых для анализа в процессе эксперимента, в сумме не превышал 6 % от исходного объема раствора, взятого для опыта.

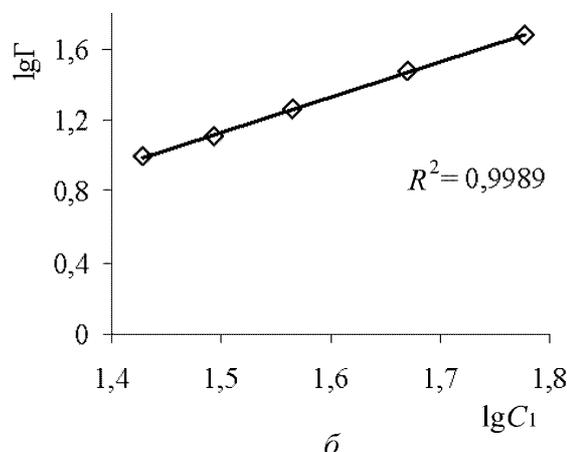
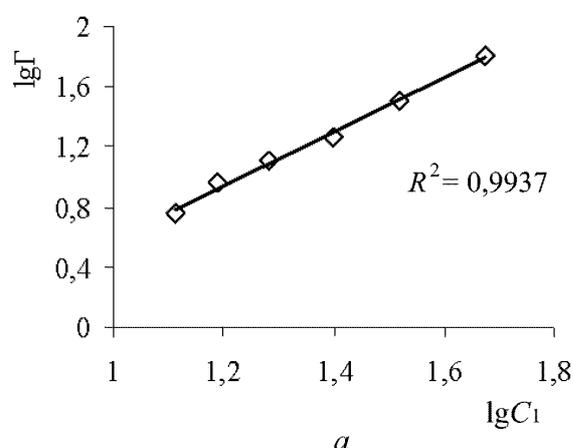


Рис. 2. Изотермы десорбции перренат-аниона с ионита Ambersep 920U раствором серной кислоты $C_{H_2SO_4}=100$ г/дм³ (а), раствором гидроксида натрия $C_{NaOH}=50$ г/дм³ (б) в координатах уравнения Фрейндлиха

Для получения интегральных зависимостей десорбции рения (рис. 3) в координатах $\Gamma=f(t)$ использовали сорбент с исходной концентрацией рения 84,7 мг/г. При элюирования сернокислыми и нитратными растворами процесс проводили при температуре 298 К, в случае десорбции раствором щелочи процесс вели при 333 К.

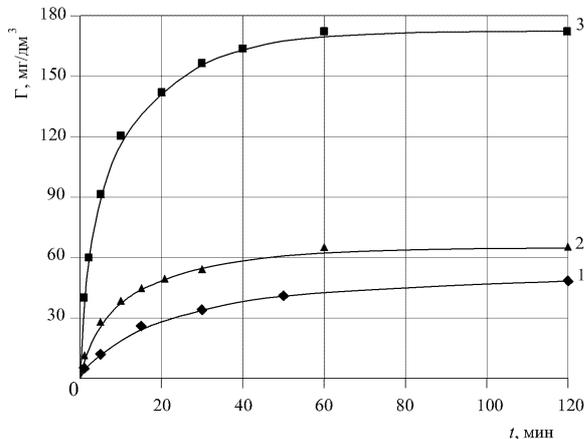


Рис. 3. Зависимость концентрации перренат-аниона от времени при десорбции с анионита Ambersep 920U растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3). Температура: 1) 333; 2) 298; 3) 298 К

Равновесие в системе устанавливается в течение 120 мин для всех экспериментов, при этом основная диффузия перренат-ионов в раствор происходит в первые 30 мин. эксперимента.

Для описания кинетики десорбции использовано уравнение для решения задач с краевыми условиями III рода при диффузии вещества из шара радиуса R [7]:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (4)$$

где B_n , μ_n — функции параметра Bi ; F — степень достижения равновесия; Fo — критерий гомохронности Фурье;

Критерий Bi является мерой степени влияния пограничного слоя на диффузию и определяется отношением размера исследуемого тела к толщине эквивалентного диффузионного пограничного слоя. Критерии Bi и его функции табулированы [8]. При $Bi \rightarrow 0$ принимаются некоторые упрощения [7], поэтому для (4) справедливо простое экспоненциальное выражение:

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{\psi\beta t}{KR}\right), \quad (5)$$

где ψ — целые числа, характеризующие объект (3 — для шара); β — коэффициент массопередачи, м/с; R — радиус исследуемого тела, м; t — время, с.

В этом случае кинетическая зависимость в координатах $[\ln(1-F), t]$, будет описываться прямой, исходящей из начала координат. Выражение (5) яв-

ляется уравнением кинетики для случая, когда определяющим фактором является стадия внешнего массопереноса.

При $Bi > 0,1$ кинетическая кривая в координатах $[\ln(1-F), t]$ не может быть представлена в виде прямой, за исключением ее участка, соответствующего большим значениям Fo . Это говорит о том, что ряды в выражениях для определения F при достаточно больших значениях Fo сходятся настолько быстро, что с приемлемой для обычных целей точностью сумма членов ряда может быть ограничена ее первым членом. Тогда

$$F = 1 - B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo),$$

Получаемая прямая не исходит из начала координат, а отсекает на оси ординат отрезок, равный $\ln B_1$. На рис. 4, а, приведены графики зависимостей функции $\ln(1-F)$ от времени при десорбции рения.

При низких степенях достижения равновесия зависимость $f(t)=\ln(1-F)$ отклоняется от прямой, а при высоких приобретает линейный характер. Выход на прямую означает переход процесса от неупорядоченного режима, в котором начальное распределение вещества обуславливает распределение концентрации в теле, к регулярному режиму, скорость которого определяется размерами зерна ионита и его диффузионными параметрами [9]. По рис. 4, а, определены значения $\ln B_1$, а по соответствующим значениям B_1 найдены критерии Bi (приведенные в табл. 3). Полученные значения указывают о внутридиффузионном характере процесса. На рис. 4, б, представлены зависимости F от $t^{0.5}$. При невысоких значениях F график представляет собой прямую линию, что характерно для внутридиффузионной кинетики.

В нестационарных задачах определение коэффициента внутренней диффузии проводят путем отождествления экспериментальной кинетической кривой с теоретической кинетической кривой для выбранной модели тела. Для оценки величины коэффициента внутренней диффузии в ограниченных телах (шар, цилиндр, пластина, параллелепипед) используют то обстоятельство, что кинетические кривые для тела данной формы в безразмерных координатах (F, Fo) передаются одной кривой [7]. Для определения коэффициентов внутренней диффузии отождествляли экспериментальную кинетическую кривую с теоретической кривой для выбранной модели тела. Степень завершенности процесса F для диффузии из шара (зерна ионита) в хорошо перемешиваемый объем определяется как [7]:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)e^{-q_n^2 Fo}}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2}, \quad (6)$$

где q_n — корни уравнения:

$$\text{tg} q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2},$$

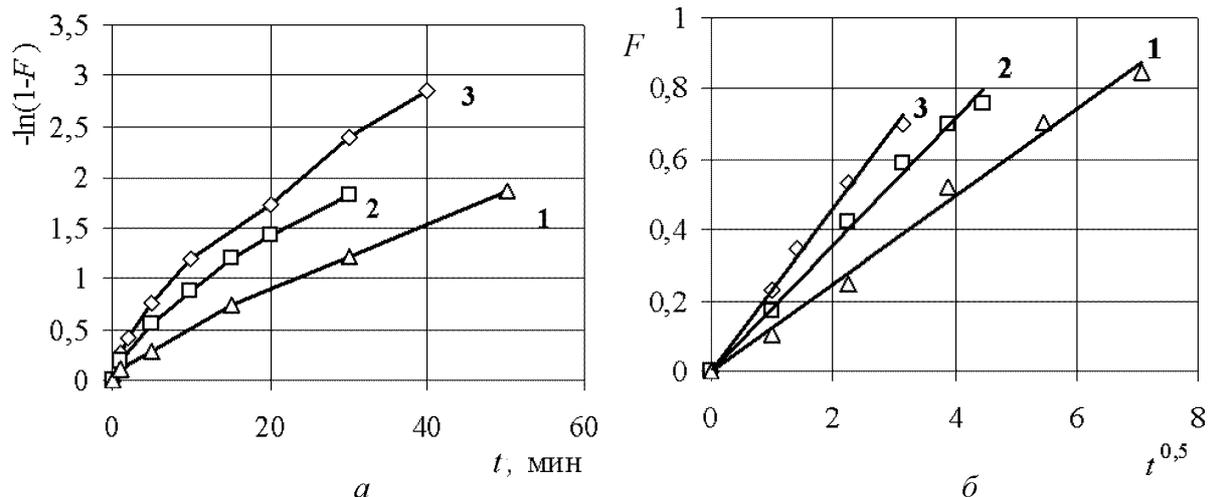


Рис. 4. Зависимость концентрации перренат-аниона от времени при десорбции с анионита Ambersep 920U в координатах а) функции $\ln(1-F)$ от времени и б) степени достижения равновесия F от корня квадратного от времени растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3). Температура: 1) 333; 2) 298; 3) 298 К

α – отношение количества вещества в сорбенте к количеству вещества в растворе.

Критерии гомохронности Фурье можно определить из равенства:

$$Fo = \frac{\bar{D}t}{R^2},$$

Зависимость (6) и значения q_n табулированы. Зависимости критерия Фурье Fo от времени представлены на рис. 5.

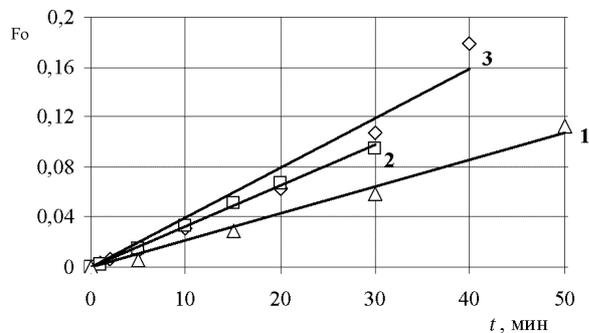


Рис. 5. Зависимость критерия Fo от времени при десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3). Температура: 1) 333; 2) 298; 3) 298 К

Коэффициенты внутренней диффузии определяли по времени полупревращения и по тангенсу угла наклона зависимостей Fo от времени. Полученные результаты представлены табл. 3.

Порядок коэффициентов диффузии рения в анионите Ambersep 920U характерен для гелевой диффузии неорганических ионов на синтетических органических анионитах [10].

Таблица 3. Параметры десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U. Концентрация рения в сорбенте 84,7 мг/дм³; соотношение фаз Т:Ж=0,85:400, г:см³

Элюент/ Концентрация, г/дм ³	Время полупревращения, $t_{0,5}$, с	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{12}$, м ² /с (по $t_{0,5}$)	Коэффициент диффузии, $\bar{D} \cdot 10^{12}$, м ² /с (по зависимости Fo от t)	Bi
NaOH/50	900	5,0	5,6	4,0
H ₂ SO ₄ /100	450	7,7	8,8	21,0
NH ₄ NO ₃ , H ₂ SO ₄ /250, 25	283	8,0	9,1	∞

Заключение

Исследованы характеристики равновесной десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U с применением в качестве элюентов веществ, используемых в технологии переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана. Изотерма десорбции перренат-иона раствором нитрата аммония линейна в интервале концентраций рения на сорбенте 84,7...0,2 мг/г и описывается уравнением Генри с константой 46,3 г/дм³. При десорбции перренат-иона растворами гидроксида натрия и серной кислоты в интервале концентраций рения 84,7...54,3 мг/г изотермы имеют вогнутую к оси абсцисс форму и описываются уравнением Фрейндлиха.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика процесса десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U. Показано, что лимитирующей стадией десорбции является диффузия перренат-ионов в зерне ионита. Рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии.

Установлено, что для десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U в целях его попутного извлечения в качестве элюента можно эффективно использовать сернокислые растворы нитрата аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. – М.: Юникорн-издат, 2007. – 480 с.
2. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование сорбции рения ионитом Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана // Химия и химическая технология в XXI веке: Тез. докл. XII Всеросс. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск, 2011. – Т. 2. – С. 117–118.
3. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование сорбционных характеристик анионита Ambersep 920U при сорбции рения из сернокислотных растворов // Естественные и технические науки. – 2011. – № 5. – С. 366–373.
4. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Кинетика сорбции рения ионитом Ambersep 920U из сернокислотных растворов // Естественные и технические науки. – 2011. – № 5. – С. 374–380.
5. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 315 с.
6. Иониты в цветной металлургии / под ред. К.Б. Лебедева. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1966. – 599 с.
9. Гельферих Ф. Иониты. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 490 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.653.1

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов

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

Изучен фазовый состав прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока. Установлено, что независимо от способа синтеза прекурсором оксида алюминия является оксигидроксид алюминия, а оксида меди – основной карбонат меди, основной карбонат меди-алюминия (карбонатный способ) или оксид меди (I) (оксидный способ).

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, оксид меди, оксид алюминия, фазовый состав, ИК-спектроскопия.

Key words:

Alternating current electrolysis, copper oxide, aluminium oxide, phase composition, IR-spectroscopy.

Введение

Одним из способов синтеза оксидов металлов является электролиз под действием переменного тока. Неравновесные условия протекания электрохимических процессов делают этот способ перспективным для синтеза наноразмерных энергосыщенных оксидов металлов.

Использование переменного тока позволяет проводить совместное электрохимическое окисление двух металлов разной природы. При этом взаимное влияние металлов в процессе синтеза может повлиять на состав продукта электролиза.

С учетом этого цель данной работы состояла в исследовании фазового состава наноразмерных продуктов электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока.

Экспериментальная часть

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы под действием переменного тока промышленной частоты проводился в соответствии с методикой, изложенной в [1]. В качестве растворимых электродов использовались медная и алюминиевая пластины.

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, в следующих условиях: $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $I=25$ мкА, $U=35$ кВ, скорость съемки – $4\theta/\text{мин}$, область сканирования углов $10..70^\circ$. Для проведения термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов использовался прибор SDT Q600 (НАЦ НИ ТПУ), нагрев проводился в атмосфере воздуха от 20 до 700°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. ИК-спектры получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 (НАЦ НИ ТПУ).

Результаты и их обсуждение

Установлено, что медь-алюминиевая оксидная система может быть получена из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия двумя способами – карбонатным и оксидным, блок-схема которых представлена на рис. 1:

1. Карбонатный – с отмывкой продуктов электролиза от ионов электролита декантацией с последующей сушкой в среде воздуха.
2. Оксидный – с экспресс-отмывкой, например, центрифугированием, и сушкой при остаточном давлении.

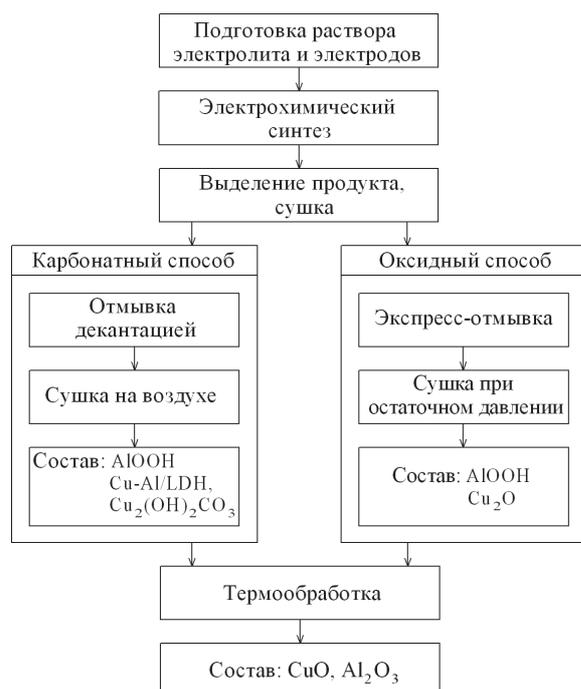


Рис. 1. Блок-схема синтеза медь-алюминиевой оксидной системы

Рентгенограммы сухих продуктов представлены на рис. 2.

Согласно результатам рентгенофазового анализа продукт, подвергнутый обработке оксидным способом, состоит из оксида меди (I) и слабоокристаллизованного оксигидроксида алюминия – бемита (рис. 2, кривая 1).

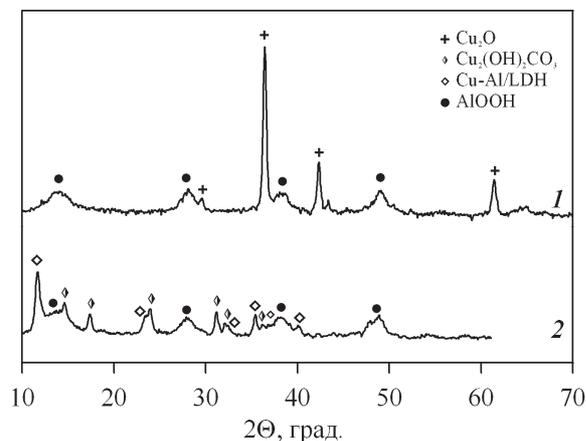


Рис. 2. Рентгенограммы прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами

Электрохимическое окисление меди протекает в две стадии ($\text{Cu}^0 - \bar{e} = \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^+ - \bar{e} = \text{Cu}^{2+}$) и лимитируется первой из них [2]. Поскольку процесс проводится в растворах хлорида натрия, ионы меди (I) связываются в хлоридные комплексы, потенциалы образования которых являются менее положительными [3]. Связывание ионов меди (I) и их отвод из реакционной зоны препятствует второй стадии

окисления. В результате при диффузии от поверхности металла в раствор хлоридные комплексы меди гидролизуются с образованием кислородных комплексов меди (I).

Образующийся оксид меди (I) имеет желтую окраску. Как известно для оксида меди (I) более характерна красная окраска. Желтая окраска полученного оксида является следствием «голубого сдвига», характерного для наноматериалов, и заключающегося в смещении края полосы поглощения веществом в коротковолновую область вследствие увеличения ширины запрещенной зоны [4].

При карбонатном способе продукт синтеза состоит из слабоокристаллизованного бемита, гидрата двойного основного карбоната меди-алюминия $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (Cu-Al/LDH). Также при высоком содержании меди в состав образца входит основной карбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (рис. 2, кривая 2). Основные карбонаты образуются за счет оксида углерода (IV) воздуха. Содержание диоксида углерода в воздухе не велико – 0,03...0,04 % [5]. Тем не менее, парциальное давление такого количества газа достигает минимального давления, при котором возможно образование основных карбонатов меди [6]. Таким образом, возможно образование карбонатов меди за счет оксида углерода, содержащегося в воздухе. Стабильность основных карбонатов меди обусловлена тем, что они являются труднорастворимыми соединениями с произведениями растворимости $1,7 \cdot 10^{-34}$ (малахит) и $1,1 \cdot 10^{-46}$ (азурит) [7].

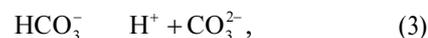
Для алюминия не характерно образование карбонатов, поскольку, основные карбонаты алюминия являются неустойчивыми.

Диоксид углерода мало растворим в воде, и имеет еще меньшую растворимость в водных растворах, в частности хлорида натрия [8].

Константа равновесия реакции

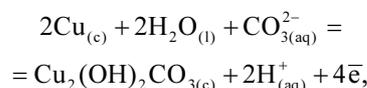


составляет $1,7 \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует о том, что подавляющее количество диоксида углерода растворено в воде или водном растворе. То небольшое количество угольной кислоты, которое образовалось, диссоциирует в две ступени:

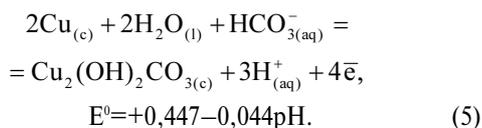


константы ионизации которых составляют $4,5 \cdot 10^{-7}$ и $4,8 \cdot 10^{-11}$ [7], соответственно. Реакции (1)–(3) находятся в равновесии, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье в более кислой среде преобладает растворенный газообразный CO_2 , в более щелочной – CO_3^{2-} , а в нейтральной – HCO_3^- .

Возможны электрохимические реакции окисления меди с участием CO_3^{2-} и HCO_3^- [6]:

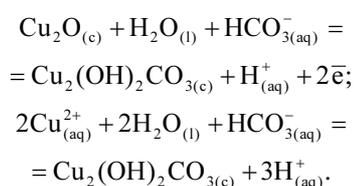


$$E^0 = +0,310 - 0,0296pH; \quad (4)$$



Несмотря на то, что электродные потенциалы реакций (4, 5) в нейтральной среде имеют существенно менее положительные значения ($E_4^0 = 0,10$ В, $E_5^0 = 0,139$ В), чем потенциалы реакций окисления меди ($\text{Cu}^0 - \text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, $E^0 = 0,52$ В; $\text{Cu}^+ - \text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, $E^0 = 0,153$ В [5]), эти реакции не протекают из-за малой растворимости CO_2 в растворе соли.

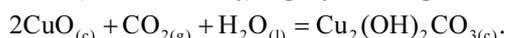
При длительном контакте продукта электролиза с раствором в случае его отмывки от ионов электролита декантацией протекают реакции, приведенные ниже:



Возможны аналогичные реакции с участием ионов CO_3^{2-} , однако ими можно пренебречь, поскольку в нейтральной среде доля указанных ионов не велика.

По мере удаления хлорида натрия из системы повышается растворимость оксида углерода (IV) и смещается вправо равновесие реакции (1). Это является причиной увеличения содержания ионов HCO_3^- в растворе и, как следствие, интенсификации процесса образования основного карбоната меди.

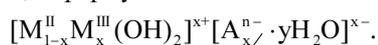
Поскольку только малая доля диоксида углерода растворяется в воде, основная часть основного карбоната, по-видимому, образуется по реакции



Образование оксида меди (II) не наблюдали, поэтому, вероятно, правильное в приведенном выше уравнении заменить оксид на гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Существование основного карбоната меди наряду с гидратом основного карбоната меди-алюминия обусловлено нестабильностью Cu-Al/LDH , в составе которого содержится значительное количество меди.

Гидрат основного карбоната меди-алюминия может быть отнесен к структурам типа гидроталькита с общей формулой



Изоморфное замещение части ионов M^{II} ионами M^{III} в октаэдрических позициях гидроксидных слоев структуры типа брусита обуславливает некоторый их положительный заряд, нейтрализуемый анионами, расположенными между слоями. Стабильность таких структур определяется двумя условиями [9, 10], согласно которым радиусы ионов:

- отличаются не более чем на 30 %;
- имеют размеры не более 0,07 нм.

Для соединения, содержащего медь и алюминий, оба условия не выполняются: радиусы ионов существенно отличаются ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,073$ нм, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,054$ нм), а размеры иона меди не укладываются в указанный диапазон. Тем не менее, вследствие эффекта Яна-Теллера происходит искажение октаэдрического окружения иона и возникает возможность образования структур типа гидроталькита [11]. Указанное искажение является причиной того, что слои в структуре гидроталькита становятся волнистыми. Это в свою очередь предопределяет пониженную стойкость подобного соединения и возможность его существования только при небольшом содержании ионов меди. При высоком содержании меди стабильной структурой является структура основного карбоната меди.

Несмотря на то, что изначально в системе содержится значительное количество хлор-ионов, продукт окисления взаимодействует с оксидом углерода (IV) так, что между слоями структуры типа гидроталькита располагаются карбонат-ионы, а не хлор-ионы. Причина этого состоит в следующем. Стабильность структур типа гидроталькита определяется электростатическим взаимодействием между положительно заряженными слоями и отрицательными анионами между слоями. Сила такого взаимодействия зависит, в том числе, от заряда аниона. Кроме того, перераспределение заряда между тремя атомами кислорода группы CO_3^{2-} дополнительно стабилизирует систему.

Образование основных карбонатов, обнаруженное рентгенофазовым анализом, подтверждается результатами ИК-спектроскопии, представленными на рис. 3.

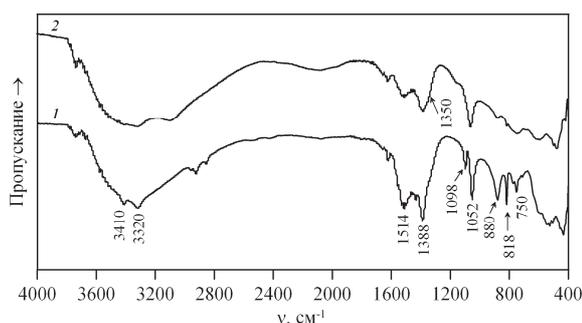


Рис. 3. ИК-спектры прекурсора оксида меди (1) и медь-алюминиевой оксидной системы, полученной карбонатным способом (2), в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %

Полосы поглощения группами, входящими в состав бемита, перекрывают полосы поглощения карбонат-ионами. Для более достоверной идентификации полос поглощения карбонат-ионов помимо ИК-спектра прекурсора медь-алюминиевой оксидной системы был получен ИК-спектр продукта окисления меди в отсутствие алюминия, в состав которого входят оксиды меди (I) и (II), а также основной карбонат меди. О том, что в со-

ставе образца содержится основной карбонат меди, свидетельствует ряд полос поглощения – 3410, 3320, 1514, 1388, 1098, 1052, 880, 820, 750 см⁻¹. Также наблюдаются полосы валентных колебаний группы CO₃²⁻ основного карбоната меди-алюминия при меньших значениях волнового числа (1350 см⁻¹) вследствие ее взаимодействия с каркасом структуры [10, 12].

Двойной основной карбонат меди-алюминия положительно сказывается на свойствах полученной при его термообработке оксидной системы, поскольку приводит к разложению данного соединения с образованием промежуточных стехиометрических и нестехиометрических смешанных оксидов металлов, обладающих высокой термической стабильностью и большой удельной поверхностью, мезопорами регулярной геометрии, узким распределением частиц по размерам [9, 10]. Также показано [13], что оксидные системы на основе меди, полученные из Cu-Al/LDH, обладают высокой стабильностью активности в ряде таких каталитических процессов, как синтез метанола и других спиртов, паровая конверсия оксида углерода (II), синтез диметилового эфира из синтез-газа, восстановление NO_x и SO_x.

Для получения представления о термической стойкости соединений, входящих в состав продуктов синтеза, проведен ДТА-ДТГ-анализ (рис. 4).

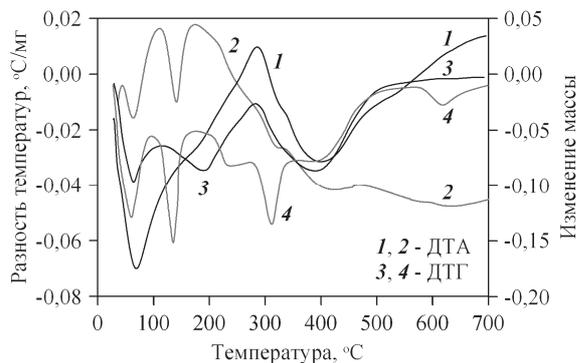
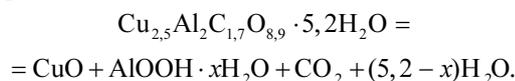


Рис. 4. Результаты ДТА-ДТГ-анализа продуктов электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока, полученных оксидным (1, 3) и карбонатным (2, 4) способами в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %

По результатам термического анализа указанных образцов (рис. 4), а также с учетом литературных данных, термические превращения фаз, входящих в состав продуктов, полученных карбонатным способом, могут быть описаны следующим образом.

В интервале температур до 100 °С удаляется физически связанная вода. Под воздействием более

высоких температур происходит разложение основного карбоната меди-алюминия до оксида меди (II), бемита, оксида углерода (IV) и паров воды по реакции:



Этот процесс проявляется в виде эндоэффекта с максимумом при ~140 °С и соответствующего ему пика потери массы. Литературные данные свидетельствуют о протекании процесса разложения данного соединения при более высоких температурах.

Пики потери массы, малый при температуре около 240 °С и более значительный при ~320 °С, а также небольшие эндоэффекты при указанных температурах обусловлены разложением основного карбоната меди [14, 15]:

- первый этап – дегидратация по реакции

$$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 = \text{CuO} \cdot \text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O};$$
- второй этап – диссоциация по реакции

$$\text{CuO} \cdot \text{CuCO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2.$$

Указанные температуры также ниже, чем имеющиеся в литературе (300...450 °С) для данного процесса [14].

Протеканию процессов при более низких температурах способствует повышенная реакционная способность продукта, полученного в неравновесных условиях.

Дегидратация бемита до оксида алюминия (AlOOH=Al₂O₃+H₂O) происходит в широком интервале температур 350...500 °С.

Под воздействием более высоких температур кристаллизуются образующиеся нелетучие оксиды меди и алюминия, и протекает твердофазная реакция образования шпинели: CuO+Al₂O₃=CuAl₂O₄.

Оксид меди (I), входящий в состав образца, полученного оксидным способом, окисляется при температурах 230...320 °С.

Выводы

Установлено, что медь-алюминиевая оксидная система может быть получена из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия двумя способами – карбонатным и оксидным. В первом случае прекурсорами оксида меди являются основной карбонат меди и основной карбонат меди-алюминия, во втором – оксид меди (I). Показано, что как для разложения основного карбоната меди, так и для окисления оксида меди (I) требуются более низкие температуры, чем сообщается в литературе для данных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
3. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. – 1962. – Т. 31. – № 3. – С. 322–335.
4. Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н., Ларичев Т.А., Рябова М.И., Ларичева В.С. Фотокаталитические свойства оксида меди (I) // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 172–174.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
6. Vink B.W. Stability Relation of Malachite and Azurite // Mineralogical Magazine. – 1986. – V. 50. – № 355. – P. 41–47.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
8. Rumpf B., Nicolaisen H., Öcal C., Maurer G. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Chloride: Experimental Results and Correlation // J. Sol. Chem. – 1994. – V. 23. – № 3. – P. 431–448.
9. Bergaya F., Lagaly G., Theng B.K.G. Handbook of Clay Science. – 2006. – 1246 p.
10. Handbook of Layered Materials / Ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 646 p.
11. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. – N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – 499 p.
12. Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Klopogge J.T. Raman Spectroscopic Study of Azurite and Malachite at 298 and 77 K // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – V. 33. – № 4. – P. 252–259.
13. Structure and Bonding. V. 119. Layered Double Hydroxides / Ed. X. Duan, D.G. Evans. – Springer, 2005. – 234 p.
14. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
15. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengaliev M.R., Becturganov N.S. Thermodynamic Properties of Copper Carbonates-Malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and Azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ // Phys. Chem. Minerals. – 1992. – V. 19. – № 5. – P. 322–333.

Поступила 26.06.2012 г.

УДК 546.62'41

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Л.А. Селюнина, Т.М. Наливайко, К.П. Машкова, А.С. Арустамян, Л.Н. Мишенина

Томский государственный университет
E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Золь-гель методом получен алюминат кальция. Исследовано влияние способа обработки прекурсора, скорости охлаждения готового продукта, введения фторида лития, как легкоплавкой добавки, на морфологию поверхности алюмината кальция. При помощи газодсорбционного анализатора TristarII оценена величина удельной поверхности CaAl_2O_4 .

Ключевые слова:

Алюминат кальция, золь-гель, морфология поверхности.

Key words:

Calcium aluminate, sol-gel, morphology of surface.

Неорганические соединения с общей формулой MAl_2O_4 (где М – Ca, Sr, Ba) привлекают пристальное внимание исследователей, что обусловлено возможностью их применения в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов [1]. Алюминаты щелочно-земельных металлов, активированные ионами редкоземельных элементов, занимают значительное место в оптической промышленности для производства люминесцентных ламп и светодиодов. С возрастанием требований, предъявляемых мировой практикой к качеству новых материалов, весьма актуальной стоит задача оптимизации способов их получения. Одним из основных параметров, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики твердого тела, является степень сформированности его частиц и свойства поверхности.

Целью работы является исследование влияния способа обработки прекурсора, температуры охлаждения готового продукта и введения легкоплавкой добавки на формирование алюмината кальция и морфологии его поверхности при синтезе золь-гель методом.

Выбор золь-гель технологии основан на преимуществе её перед другими методами, заключающемся в возможности варьирования большого числа факторов, таких как природа и соотношение исходных компонентов, время и температура образования геля, условия обработки прекурсора, оптимальное сочетание которых способствует достижению целевых свойств. Кроме того, продукты синтеза характеризуются монофазностью и кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства [2].

Для синтеза алюмината кальция использовали: в качестве источника катионов – нонагидрат нитрата алюминия Al^{3+} и тетрагидрат нитрата кальция Ca^{2+} , в роли хелатообразующего и полимеризующего агента – моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit). Водные растворы реагентов смешивали в мольном соотношении $Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Cit=1:2:3$. Для протекания реакции поликонденсации растворы подвергали термической обработке при $130\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу. [3]. Наряду с термической обработкой для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360 и 600 Вт. С целью формирования кристаллического алюмината кальция, синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300 при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч со скоростью нагрева 5 град/мин .

Контроль за процессом гелеобразования осуществляли с помощью измерения кинематической вязкости с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра $1,47\text{ мм}$. Идентификацию полученного продукта проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$ -излучения, оценку удельной поверхности выполняли с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStarII, морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ , в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка – $5 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$; камера для образца – $30 \dots 50\text{ Па}$).

Практические исследования показали, что время созревания геля влияет на морфологию конечного продукта. Для исследования этой зависимости изучали процесс гелеобразования (рис. 1) с одновременным контролем поверхности отожженного образца. Полученные данные свидетельствуют о лучшей сформированности частиц в случае обработки прекурсора в день достижения точки гелеобразования. В целом наблюдается тенденция к уменьшению размера частиц с увеличением времени старения геля.

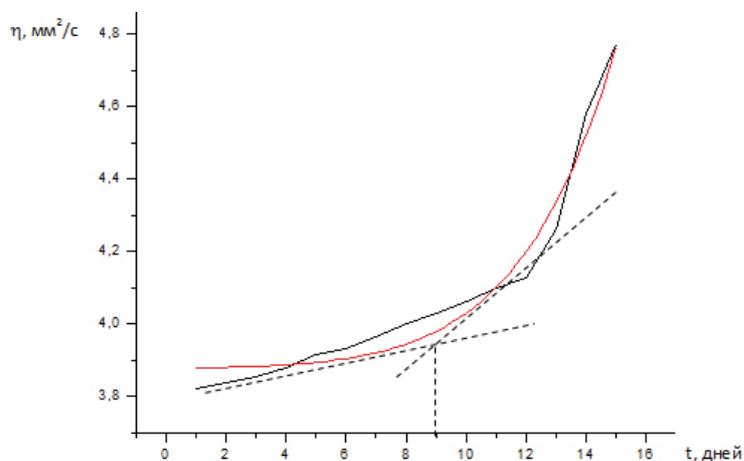


Рис. 1. Изменение вязкости η от времени t в системе $Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Cit$ с мольным соотношением 1:2:3

Благодаря хорошей проникающей способности, микроволновое излучение взаимодействует с молекулами и ионами по всему объему облучаемого объекта и позволяет удалять влагу из твердых, в том числе высокопористых образцов, тем самым изменяя их свойства [4]. Результаты оценивания влияния способа обработки прекурсора и мощности микроволнового излучения на формирование поверхности алюмината кальция показали, что образцы, полученные при термической обработке прекурсора и с использованием микроволнового излучения (частота $2450 \pm 49\text{ МГц}$, объем образца 10 мл , время воздействия 15 мин.) микроволновой мощностью 90 и 600 Вт, содержат большой разброс по размерам зерна. Гранулы образца, синтезированные путем отжига прекурсора, обработанного при микроволновом воздействии мощностью 360 Вт имеют хорошо сформированную округлую форму размером до 2 мкм . Частицы продукта, полученного только при термическом воздействии, менее сформированы (рис. 2).

Анализ дифрактограмм показал, что в продуктах, полученных при различных условиях синтеза, содержится моноалюминат кальция моноклинной модификации. Рентгенограммы образцов, полученных из прекурсоров, синтезированных с использованием термической обработки и различной мощности микроволнового воздействия, с последующим высокотемпературным отжигом, идентичны. Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в совокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта (рис. 3).

Наряду со способом обработки прекурсора, изменить морфологию поверхности алюмината кальция можно изменяя способ охлаждения готового продукта и используя отжиг с легкоплавкими веществами, такими как фторид лития и борная кислота, которые, благодаря низкой температуре плавления способствуют кристаллизации частиц

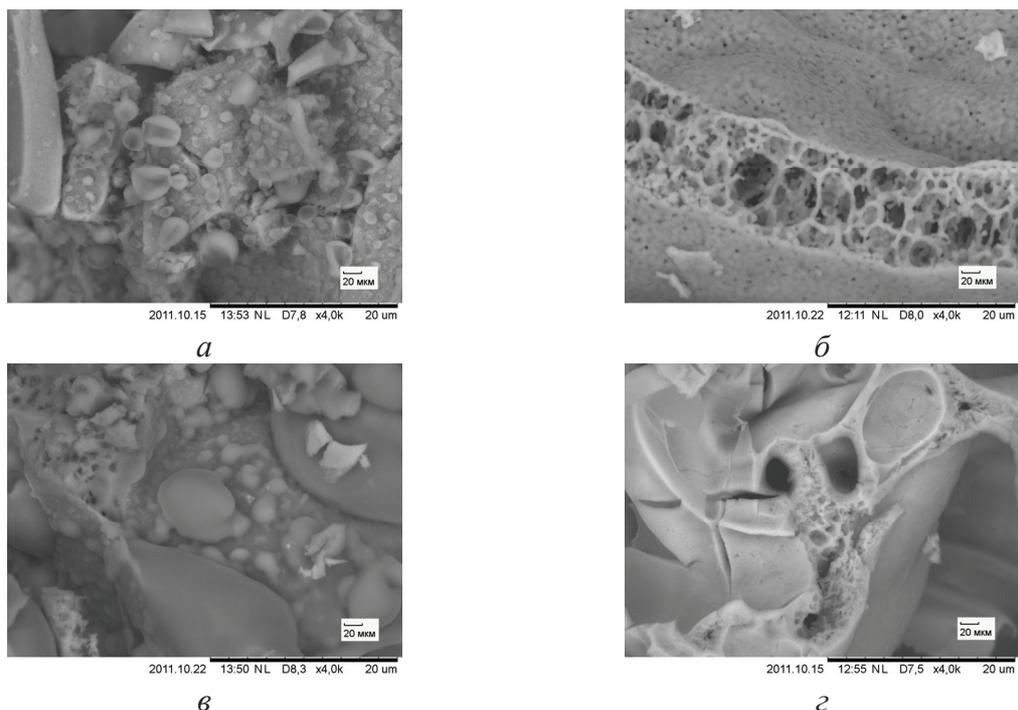


Рис. 2. Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при 15-ти минутной термообработке прекурсора микроволновым излучением мощностью: а) 90; б) 360; в) 600 Вт, а также – г) 6-ти часовой термообработке при 130 °С

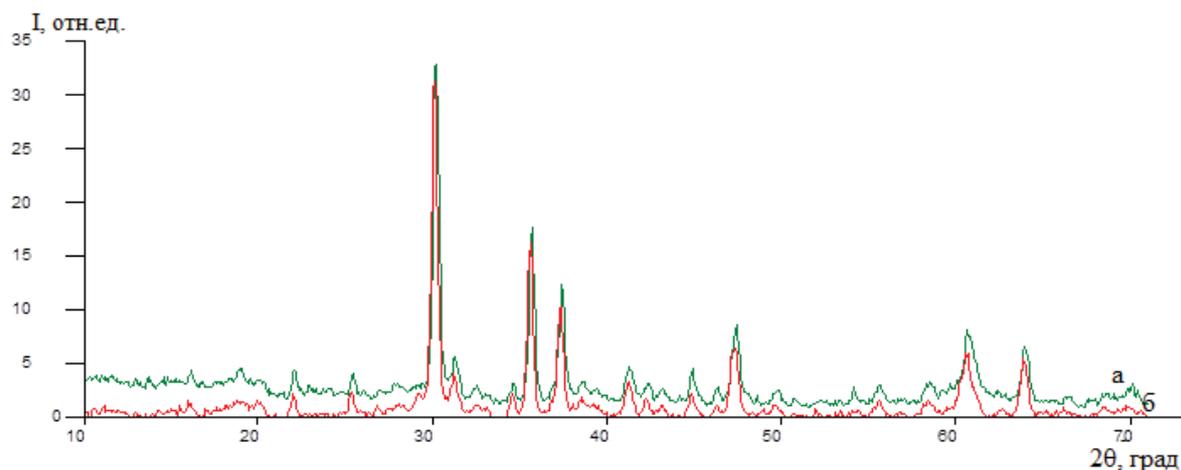


Рис. 3. Дифрактограммы порошков, полученных при: а) термообработке геля при 130 °С, б) обработке микроволновым излучением

алюмината кальция в жидкой фазе, что приводит к лучшей степени их сформированности.

Введение добавки фторида лития к готовому алюминату кальция, с последующим прокаливанием привело к лучшему формированию сферических зерен и уменьшению диапазона разброса частиц по размерам. Самые крупные частицы порядка 1 мкм наблюдаются в образце, полученном с добавлением 7 мас. % легкоплавкой добавки, введение 3 мас. % фторида лития способствует уменьшению диаметра гранул до 300 нм (рис. 4). При использовании 1 и 10 мас. % легкоплавкой добавки поверхность образца не является однородной, наблюдается большой разброс частиц по размерам

зерна. Недостаточное количество LiF не способствует рекристаллизации алюмината кальция в жидкой фазе, а его избыток приводит к образованию примесных фаз.

Исследование влияния способа охлаждения готового продукта показало, что наиболее сформированные частицы сферической формы образуются при охлаждении в муфельной печи и при 0 °С, достигаемом помещением прокаленного образца в ледяную крошку. Использование льда приводит к организации более развитой поверхности, величина площади удельной поверхности увеличивается от 1 м²/г, в случае охлаждения жидким азотом, до 75 м²/г. Это связано с переходом льда в газообраз-

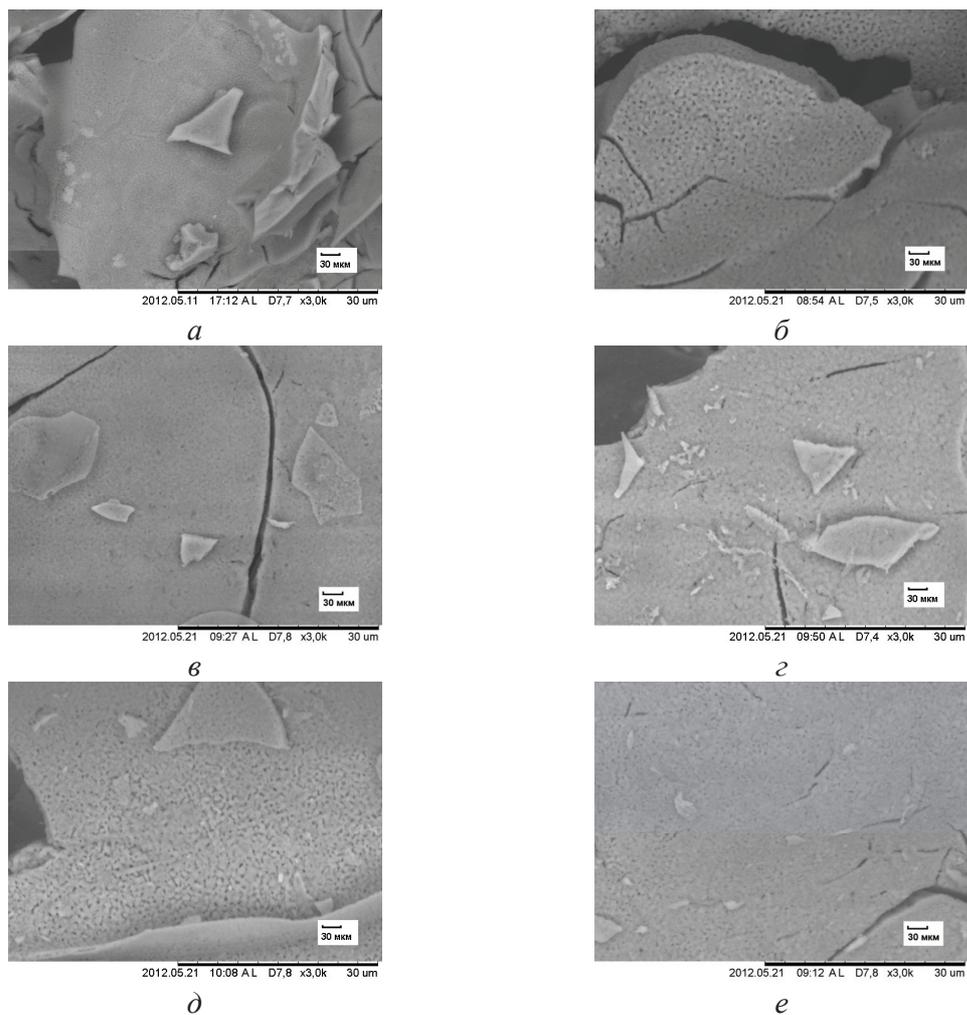


Рис. 4. Микрофотографии порошков алюмината кальция, отожженных с добавкой LiF: а) без добавки; б) 1; в) 3; г) 5; д) 7; е) 10 мас. %

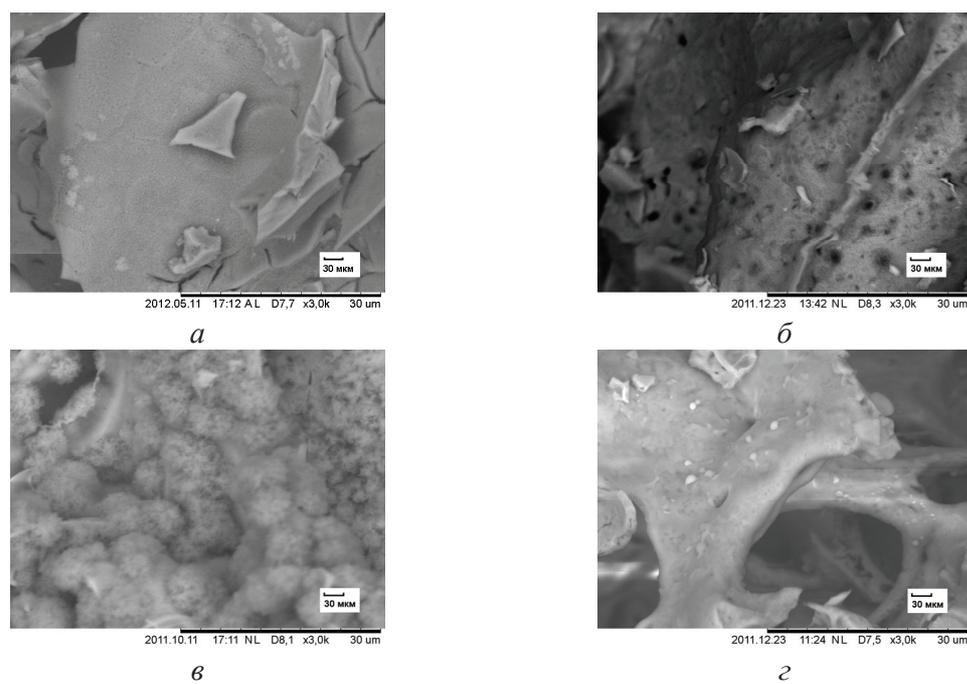


Рис. 5. Микрофотографии образцов алюмината кальция, полученных при различном способе охлаждения готового продукта: а) охлаждение в муфельной печи; б) 23 °С; в) 0 °С; г) -196 °С

ное состояние, что способствует возникновению большого количества мелких пор и увеличению площади удельной поверхности. Уменьшение температуры охлаждения приводит к уменьшению размера частиц до 100 нм (рис. 5), поскольку температура жидкого азота не позволяет образовывать агломераты частиц.

Выводы

Исследовано влияние способа обработки прекурсора, температуры охлаждения готового продукта и введения легкоплавкой добавки, на примере LiF, на формирование алюмината кальция и морфологии его поверхности при синтезе золь-гель методом.

Применение микроволнового воздействия при высушивании геля приводит к получению более сформированных частиц, по сравнению частица-

ми, синтезированными при помощи термообработки при 130 °С. Использование микроволнового излучения мощностью 360 Вт способствует образованию сферических частиц диаметром до 2 мкм.

Введение различного количества фторида лития в готовый продукт с последующим отжигом показало, что благоприятное воздействие на формирование поверхности алюмината оказывает добавление легкоплавкой добавки от 3 до 7 мас. %, при использовании 1 и 10 мас. % LiF поверхность образца не является однородной, наблюдается большой разброс частиц по размерам.

Изучение влияния температуры охлаждения алюмината кальция привело к лучшим результатам при охлаждении в муфельной печи и при использовании льда; во втором случае поверхность является более однородной, величина площади удельной поверхности увеличивается от 1 до 75 м²/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zawrah M.F., Shehata A.B., Kishar E.A., Yamani R.N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications // *Comptes Rendus Chimie*. – 2011. – V. 14. – № 6. – P. 611–618.
2. Alber K.S., Cox J.A. Electrochemistry in solid prepared by sol-gel processes // *Mikrochim. Acta*. – 1997. – № 127. – P. 131–147.
3. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Слизов Ю.Г., Козик В.В. Синтез алюминатов щелочно-земельных металлов золь-гель методом // *Ползуновский вестник*. – 2011. – Т. 1. – № 4. – С. 78–80.
4. Бердоносков С.С. Микроволновая химия // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 32–38.

Поступила 07.06.2012 г.

УДК 661.883.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОГИДРОЛИЗА ОКСОХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ В ТРЕХМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

А.Л. Казанцев, В.З. Пойлов, Б.Е. Шенфельд*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

*ФГУП УралНИИ «Экология», г. Пермь

E-mail: itilamid@rambler.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифрактометрии установлены зависимости морфологических, размерных и структурных параметров частиц диоксида циркония от условий термогидролиза.

Ключевые слова:

Термогидролиз, диоксид циркония, морфология, размер частиц, фазовый состав, температура.

Key words:

Thermohydrolysis, zirconium dioxide, morphology, size of particles, phase composition, temperature.

Диоксид циркония обладает рядом ценных свойств [1], определяющих его применение в оптике [2], микроэлектронике [3], топливных элементах [4], а также в качестве катализатора и носителя катализаторов [5]. Высокодисперсные частицы ZrO_2 получают, например, с помощью золь-гель метода [6], а также с использованием гидротермального синтеза [7], в котором прекурсорами являются различные соли циркония. Известно, что в большой степени морфология, размеры и строение частиц продукта зависит от метода и условий их получения. Определение свойств и структур высокодисперсных частиц представляет значительную проблему, а создание технологий высокодисперсных порошков невозможно без достоверных сведений об их морфологических, размерных и структурных характеристиках.

Данная работа посвящена исследованию зависимости от условий синтеза размерных, морфологических и структурных характеристик высокодисперсного оксида циркония, полученного в процессе термогидролиза систем «оксохлорид циркония-вода-органический растворитель» при их распылении и сжигании.

Для получения высокодисперсного порошка ZrO_2 использовали химически чистый восьмиводный оксохлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) производства Донецкого завода химических реактивов, который растворяли в необходимом объеме различных органических растворителей (этиловый, изопропиловый и бутиловый спирты) или в их смесях. Составы органо-минеральных растворов приведены в табл. 1.

Процесс синтеза ZrO_2 проводили путем распыления и сжигания органо-минеральных растворов в объеме реактора. Длительность процесса не превышала 1 с. Горючий органический растворитель создавал необходимый для протекания термогидролиза температурный режим. Продукты термогидролиза улавливали с помощью термостойкого тканевого фильтра. Размер и форму частиц продукта

определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа «S-3400N» фирмы «НИТАСНИ», Япония, с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы «Брукер». Одновременно со съемкой проводили количественный рентгеноспектральный анализ образцов. Фазовый состав получаемого продукта определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «XRD-7000» фирмы «Shimadzu».

Таблица 1. Составы органо-минеральных растворов, мас. %

Оксохлорид циркония	Этанол	Изопропанол	Бутанол-н	Вода	Температура термогидролиза, °С
5,74	78,36	–	–	15,90	650
5,90	26,87	61,78	–	5,45	800
5,78	39,44	–	46,78	8,00	1000
5,79	26,35	–	62,51	5,35	1150

Процесс фазовых переходов диоксида циркония изучали путем прокаливания в течение 30 мин. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в муфельной печи при различных температурах с последующим рентгенофазовым анализом получаемых продуктов.

Рентгенофазовый анализ продукта синтеза, полученного при температурах 650, 800, 1000, 1100 °С, показал (рис. 1), что структура диоксида циркония представляет собой смесь тетрагональной (P42/nmc) и моноклинной (P21/a, Baddeleyite) фаз. Судя по основным рефлексам, соответствующим разным фазам, продукт преимущественно имеет тетрагональную решетку при 650 °С. При увеличении температуры процесса до 800 °С начинает преобладать моноклинная кристаллическая решетка. При 1000 °С интенсивность стопроцентного рефлекса, соответствующего тетрагональной сингонии, становится незначительной, а при 1100 °С продукт становится практически монофазным и содержит только моноклинную фазу.

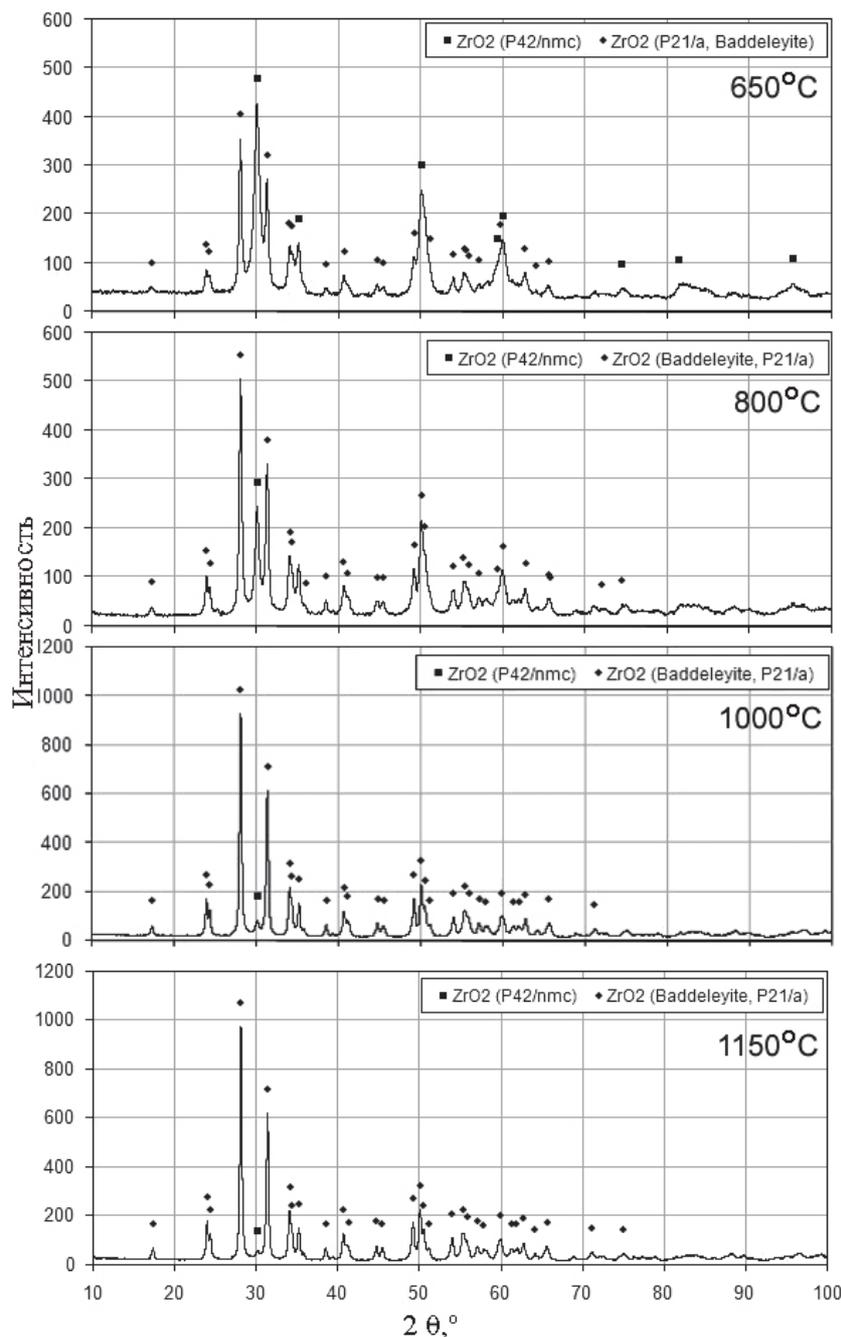


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов, полученных при синтезе в реакторе. Рефлексы, относящиеся к сингонии: \blacklozenge – моноклинной; \blacksquare – тетрагональной

Исследование фазовых переходов диоксида циркония при 500, 600, 800, 900 °С (рис. 2) показало, что тетрагональная модификация диоксида циркония образуется при 500 °С. При 600 °С в образце начинается фазовый переход тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную (появляется 100 % рефлекс соответствующий моноклинной кристаллической решетке). При 800 °С 100 % рефлекс тетрагональной кристаллической

решетки имеет незначительную интенсивность. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 900 °С выявило незначительное снижение содержания тетрагональной сингонии. Таким образом, фазовый переход образцов ZrO_2 , полученных прокаливанием оксохлорида циркония в течение 30 мин., из тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную практически заканчивается при 800 °С.

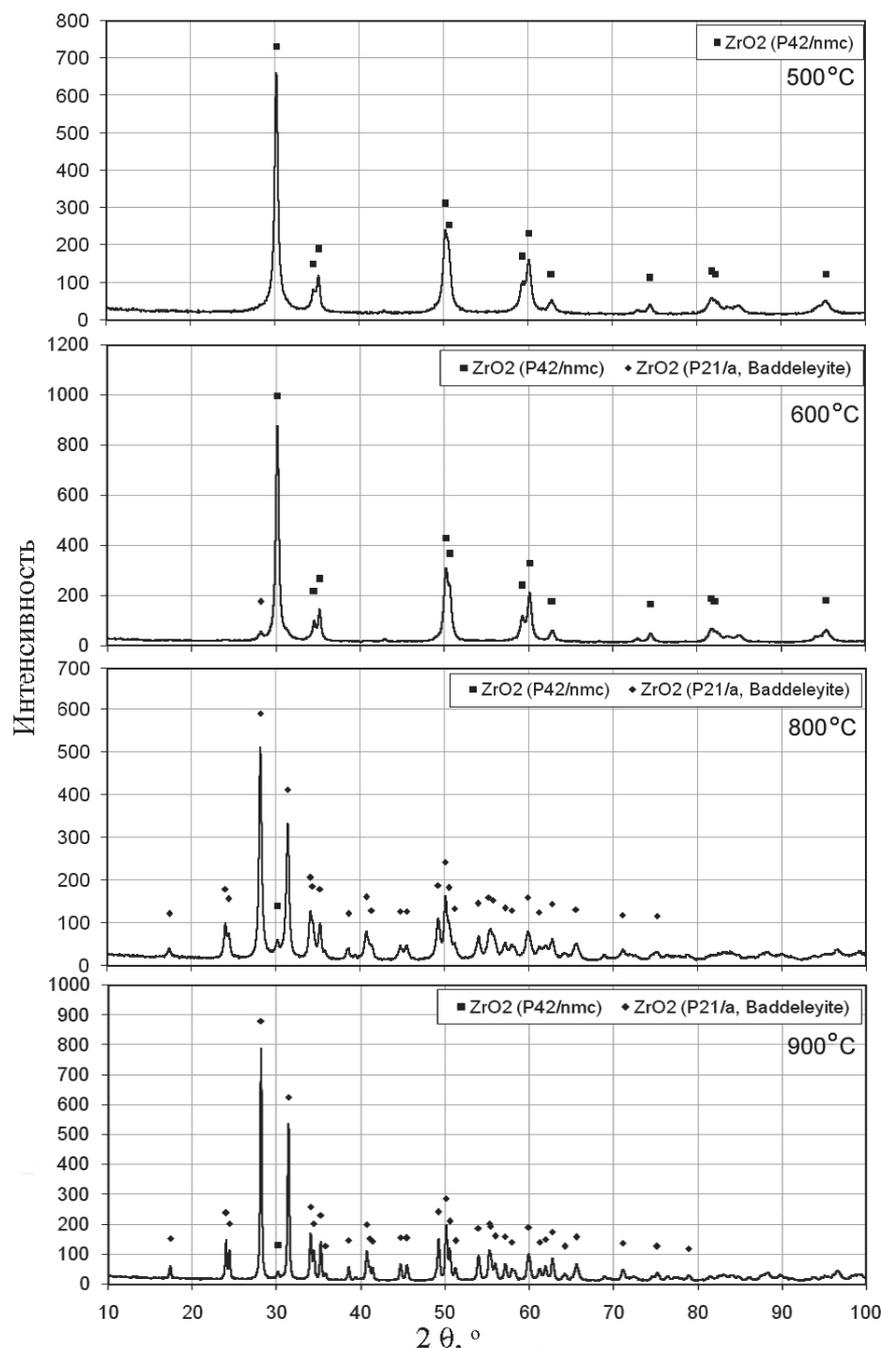


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов, полученные при прокаливании в муфельной печи. Рефлексы, относящиеся к сингонии: \blacklozenge – моноклинной; \blacksquare – тетрагональной

Различие в фазовом составе продуктов синтеза диоксида циркония и продуктов прокаливании в муфельной печи в области 800...1000 °С объясняется малым временем пребывания прекурсора в реакторе синтеза, что недостаточно для протекания фазового перехода. Для получения моноклинного продукта с моноклинной структурой в реакторе синтеза необходимо поддерживать температуру не менее 1000 °С. Данные по влиянию температуры синтеза на размеры и морфологию частиц ZrO_2 приведены в табл. 2.

На основе анализа фотографий порошка диоксида циркония (рис. 3) были оценены морфологические характеристики продукта. На рис. 3, а, изображен оксид циркония, полученный с помощью исследуемого метода при 650 °С. На снимке видны достаточно крупные сферические частицы размерами 400...1200 нм. Частицы в виде сфер образуются в результате протекания реакции термогидролиза оксохлорида циркония при распылении исходного раствора в реактор:

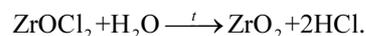


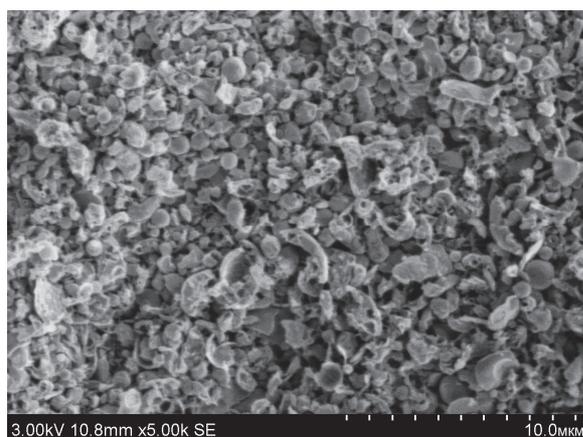
Таблица 2. Зависимость размеров и морфологии частиц ZrO_2 от температуры синтеза

Температура синтеза, °С	Размеры частиц, мкм	Морфология продукта
650	0,40...1,20	Сферы, осколки сфер
850	0,25...1,00	Сферы, осколки сфер, агломераты высокодисперсных частиц
1000	0,20	Скрученные пластинки, высокодисперсные частицы и их агломераты
1150	1,00...3,00 (ширина), 2,00...6,00 (длина)	Пластинки, скрученные пластинки, сферы

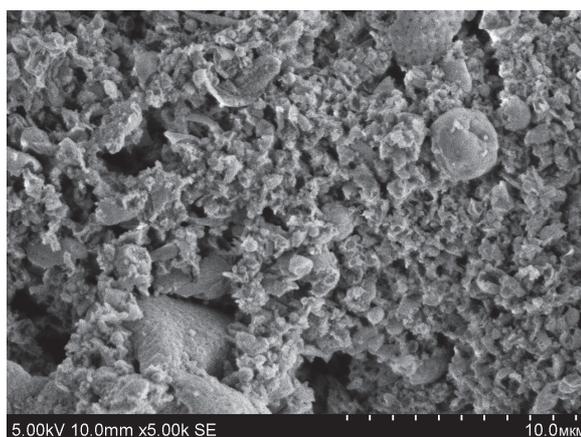
С поверхности микрокапель исходного раствора при попадании в зону высоких температур испаряется легкокипящий компонент (органический растворитель), который впоследствии сгорает и обеспечивает поддержание температуры в реакторе на необходимом уровне. Так же испаряется и вода, что создает пересыщение в микрокапле и приводит к кристаллизации промежуточных продуктов, которые в дальнейшем подвергаются гидролизу с образованием диоксида циркония в виде сфер. Наряду со сферами имеются частицы, представляющие собой фрагменты со сферической поверхностью

(осколки сфер), а также сферические частицы, имеющие сколы и трещины. Причиной разрушения может служить резкое увеличение давления газообразных продуктов (HCl и H_2O) разложения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ внутри сферических частиц. Реакционные газы и пары воды, находясь в замкнутом пространстве при воздействии высокой температуры, резко расширяются и раскалывают сферическую оболочку изнутри. Чем выше температура в реакторе, тем заметнее температурное расширение реакционных газов и паров воды, и, следовательно, тем меньше частиц сохраняют свою целостность.

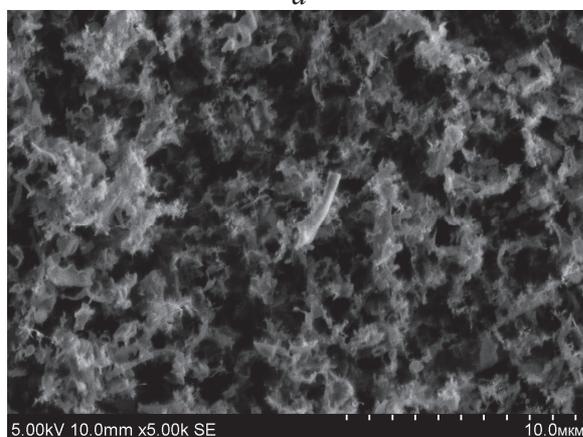
При проведении термогидролиза при температуре 850 °С продукт представляет собой смесь из фрагментов сферических частиц крупного размера более 800 нм и мелкодисперсных сфер размером менее 500 нм (рис. 3, б). В нижнем левом углу снимка (рис. 3, б) виден крупный агломерат размером около 6 мкм, поверхность которого состоит из доменов размером порядка 250 нм. Между доменами имеются поры и каналы, по которым отводятся газообразные продукты. Образование такого агломерата можно объяснить тем, что при быстром испарении растворителя из микрокапли исходного раствора образуется множество центров кристал-



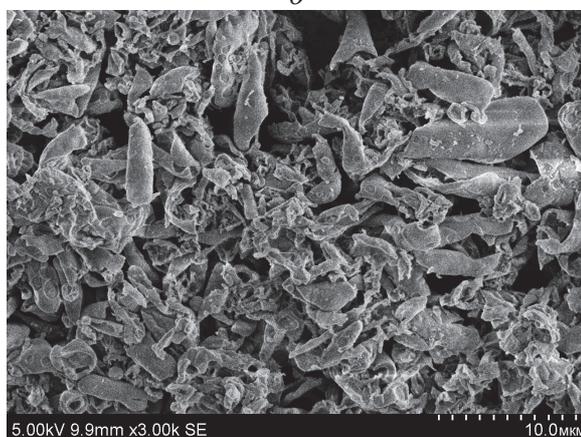
а



б



в



г

Рис. 3. Фотографии порошков диоксида циркония, полученных при: а) 650; б) 850; в) 1000; г) 1150 °С

лизации, на которых происходит дальнейший рост кристаллов (доменов). При низкой скорости удаления реакционных газов из объема домены срастаются и образуют монолитную оболочку (в данном случае газообразные продукты выделялись достаточно интенсивно и препятствовали полному срастанию доменов).

При увеличении температуры проведения термогидролиза до 1000 °С продукт состоит из осколков оболочек микросфер и агломератов высокодисперсных частиц (рис. 3, в), к которым присоединены «распушенные» нити, частицы. Также присутствуют отдельные фрагменты в виде скрученных пластинок (трубок). Количество высокодисперсных частиц в полученном продукте значительно больше, чем в продукте, полученном при более низких температурах. Таким образом, при увеличении температуры интенсифицируется процесс испарения реакционных газов и воды из микрокапель, что приводит к разрыву и диспергации капель. Уменьшение размеров микрокапель в результате диспергирования реакционными газами и парами воды приводит к образованию наноразмерных частиц (фракталов) диоксида циркония, которые впоследствии могут агломерироваться при столкновениях между собой и стенками реактора. Размер агломератов может достигать до 1 мкм, тогда как размер высокодисперсных частиц находится на уровне 200 нм.

На рис. 3, г, показан диоксид циркония, полученный при 1150 °С. Структура продукта значительно отличается от всех вышеописанных образ-

цов. Присутствуют как разорванные и пустотелые сферы с отверстиями в виде кратеров, так и крупные (до 10 мкм) чешуйки или пластинки с соотношением длина: ширина 1:3, многие из которых частично или полностью свернуты в трубки. Увеличение размеров частиц, согласно работе [9] на примере частиц TiO_2 , может быть связано с процессом агломерации и спекания, которые при высоких температурах проявляются в большей степени, чем при низких температурах.

Выводы

1. Установлено, что с увеличением температуры процесса термогидролиза оксохлорида циркония доля моноклинной фазы диоксида циркония увеличивается и составляет не менее 95 % при температуре выше 1000 °С.
2. Путем варьирования температуры процесса термогидролиза, можно получать диоксид циркония в виде сфер, фрагментов сфер, чешуек, трубочек.
3. При увеличении температуры синтеза размеры частиц диоксида циркония уменьшаются от 1,2 и до 0,2 мкм, достигая минимального значения при 1000 °С. При дальнейшем росте температуры наблюдается резкое увеличение размеров частиц за счет интенсификации процессов агломерирования и спекания.

Авторы приносят благодарность С.А. Смирнову за помощь в проведении анализа образцов на электронном микроскопе и К.Г. Кузьминых за помощь в проведении анализа образцов на рентгеновском дифрактометре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steele B.C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies // Nature. – 2001. – V. 414. – № 2. – P. 345–352.
2. Zhang Q., Shen J., Wu G., Chen L. Sol-gel derived ZrO_2-SiO_2 highly reflective coatings // Int. J. Inorg. Mater. – 2000. – V. 2. – № 4. – P. 319–323.
3. Koch T., Ziemann P. Zr-silicide formation during the epitaxial growth of Y-stabilized zirconia films on Si (100) and its avoidance by ion beam assisted deposition at a reduced temperature // Appl. Surf. Sci. – 1996. – V. 99. – № 1. – P. 51–57.
4. Xianshuang X., She L., Qingshan Z., et al. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders // J. Mater. Chem. – 2007. – V. 17. – № 16. – P. 1627–1630.
5. Yan B., Wu J., Xie C., et al. Supercritical water gasification with Ni/ZrO₂ catalyst for hydrogen production from model wastewater of polyethylene glycol // J. Supercrit. Fluids. – 2009. – V. 50. – № 2. – P. 155–161.
6. Caracoché M.C., Martínez J.A., Rivas P.C., et al. Short range investigation of submicron zirconia particles // J. Phys.: Conf. Ser. – 2009. – V. 1. – № 167. – P. 012–041.
7. Kumari L., Li W., Wang D. Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route // Nanotechnology. – 2008. – V. 19. – № 19. – P. 195–602.
8. Widoniak J., et al. Synthesis and Characterisation of Monodisperse Zirconia Particles // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – № 15. – P. 3149–3155.
9. Nakaso K., et al. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter // Chemical Engineering Science. – 2003. – № 58. – P. 3327–3335.

Поступила 01.02.2012 г.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНЫХ СЕЛЕНАТОВ НАТРИЯ

А.А. Бакибаев¹, К.Т. Рустембеков², А.Т. Дюсекеева²¹Томский политехнический университет²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан

E-mail: bakibaev@mail.ru

Из карбонатов натрия, цинка (меди) и селеновой кислоты жидко-твердофазным способом синтезированы двойные селенаты натрия. Методом РФА определены типы сингонии и параметры элементарной ячейки. На основании ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов предложены строения соединений.

Ключевые слова:

Рентгенофазовый анализ, двойные селенаты натрия, сингония, инфракрасная спектроскопия, квантово-химические расчеты, модели строения.

Key words:

X-ray phase analysis, double sodium selenates, syngony, infra red rays spectroscopy, quantum chemical calculations, models of the structure.

Среди важнейших классов неорганических соединений, с изучением которых связано создание целого ряда уникальных практически ценных веществ, особое место занимают соединения селена и теллура. Производные селена и теллура характеризуются высокой химической активностью, что определяет перспективность синтетических трансформаций, направленных на получение новых полупроводниковых, сегнетоэлектрических и радиолюминесцентных материалов широкого спектра применения. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что соединения, синтезированные с участием щелочных, переходных металлов и неметаллов, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А двойные селенаты и теллуриды s-d-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными свойствами и изучение их состава, строения, рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств [1–7].

Цель настоящей работы – синтез, исследование рентгенографических, спектральных свойств и установление строения новых двойных селенатов натрия–цинка и натрия–меди.

Исследуемые двойные селенаты синтезировали жидко-твердофазным способом [8]. Исходными компонентами для синтеза служили карбонаты натрия, цинка (меди) («х.ч.») и 68%-я селеновая кислота («х.ч.») в стехиометрических соотношениях. Синтез проводился в две стадии. В первой стадии в течение 10 ч при температуре 50 °С исходные вещества взаимодействовали друг с другом. Во второй стадии смесь подвергали термообработке при 250...300 °С в течение 15 ч для получения равновесных фаз. Между первой и второй стадия-

ми отжига проводили тщательное перетирание порошков. Образцы охлаждали вместе с печью и помещали в эксикатор над P₂O₅.

Проведен химический анализ на содержание селена, а также оксидов натрия, цинка и меди по известным методикам [9, 10]. Результаты анализа показали, что содержание селена и указанных оксидов в составе синтезированных селенатов находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединений контролировали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α-излучения, отфильтрованного Ni-фильтром (U=30 кВ, I=10 мА, шкала счетчика импульсов 1000 имп/с, скорость вращения счетчика 2 град/мин., постоянная времени τ = 5 с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Рентгенограммы синтезированных соединений представлены на рис. 1.

Исходя из данных рентгенограмм соединений (рис. 1), интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100-бальной шкале. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии [11].

Достоверность индексирования контролировали удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений (10⁴/d²), а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в стеклянных пикнометрах емкостью 1,0 мл. Плотность каждого образца измеряли по 5 раз по известной методике [12].

При этом последовательно выполняли следующие операции: определение массы пустого пикнометра M₀; затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой M₁; пикнометра, заполненного тетрабромэтаном M₂; затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу су-

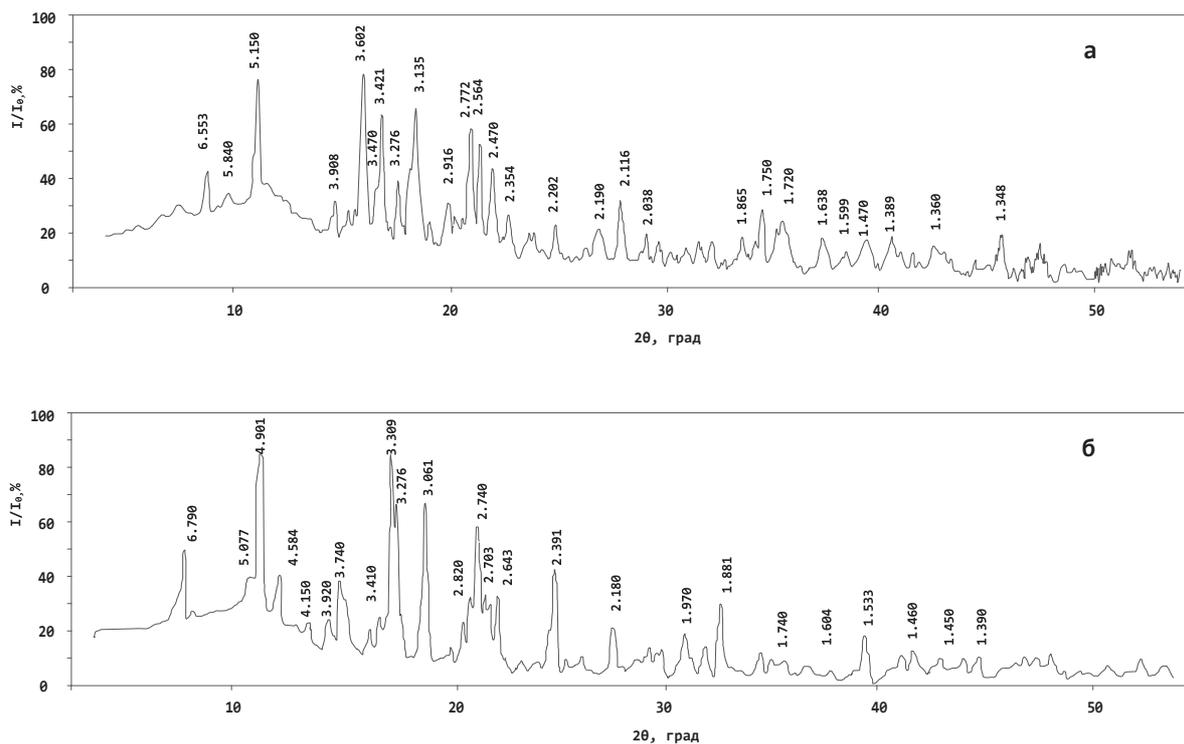


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных селенатов: а) $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$; б) $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$

хим веществом M_3 ; наконец порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу M_4 . Плотность исследуемого образца определяется по формуле:

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \frac{M_4 - M_3}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1$$

где ρ_1 – плотность воды при 20 °С (0,9971 г/см³); ρ_2 – плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \rho_1$$

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{рент.}} = \frac{1,66 M_r Z}{V^0}$$

где M_r – молекулярный вес исследуемого вещества; Z – число формульных единиц; V^0 – объем ячейки.

Объемы элементарных ячеек (V^0) исследуемых соединений определяли для сингонии:

- кубической $V^0 = a^3$;
- тетрагональной $V^0 = a^2c$;
- гексагональной $V^0 = 0,86a^2c$;
- ромбической $V^0 = abc$.

В табл. 1 приведены результаты индицирования рентгенограмм порошка исследуемых соединений.

Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в табл. 1, а также согласованность значений рентгеновской и

пикнометрической плотностей исследуемых соединений (табл. 2) подтверждают корректность проведенного индицирования рентгенограмм исследованных соединений.

Как видно из данных табл. 1, величины экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индицирования и позволяет утверждать, что соединения $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$ кристаллизуются в ромбической сингонии и имеют параметры элементарных ячеек, табл. 2.

Данные рентгенографических исследований показывают, что синтезированные селенаты кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита $\text{P}_m\text{3}_m$.

С целью установления строения синтезированных соединений были проведены ИК-спектроскопические и квантово-химические исследования. Пробы синтезированных веществ были таблетированы в вакуумной пресформе с однопроцентным КВг и спектры записаны на спектрофотометре Specord-75 (400...4000 см⁻¹). ИК-спектры синтезированных соединений сравнивались со спектрами селенат-ионов [13, 14].

В области ν (580...620 см⁻¹) у двойных селенатов натрия проявляется полоса поглощения, которую мы относим к колебаниям Se–O, она одинарна, в то же время расщепление на фрагменты при ν (600...620 см⁻¹) относим к валентным колебаниям ν

Таблица 1. Индексирование рентгенограмм синтезированных соединений

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
Na₂Zn (SeO₄)₂				
44	6,553	233	020	233
32	5,840	293	200	294
81	5,150	377	001	377
29	3,908	655	300	662
35	3,470	831	230	818
40	3,276	932	040	932
54	3,180	989	131	975
81	3,135	1017	140	1005
29	2,916	1176	400	1176
23	2,870	1214	240	1226
23	2,830	1249	410	1234
69	2,772	1301	041	1309
29	2,564	1521	150	1529
19	2,470	1639	112	1640
25	2,354	1805	202	1802
27	2,202	2062	222	2037
23	2,190	2085	431	2077
40	2,116	2233	312	2228
23	2,038	2408	322	2402
19	2,000	2500	351	2494
27	1,795	3104	342	3101
40	1,750	3265	252	3258
31	1,720	3380	003	3393
27	1,638	3727	213	3745
19	1,599	3911	033	3917
23	1,528	4283	323	4287
25	1,470	4628	413	4627
23	1,348	5503	443	5501
Na₂Cu(SeO₄)₂				
42	6,790	217	020	215
29	5,077	388	200	388
81	4,901	416	111	417
29	4,584	476	021	481
16	4,150	581	130	581
19	3,920	651	201	654
32	3,740	715	211	708
27	3,410	860	040	860
100	3,309	932	310	927
77	3,061	1067	002	1064
29	2,820	1257	240	1248
42	2,790	1285	022	1279
73	2,740	1332	050	1344
39	2,703	1369	122	1376
37	2,643	1432	150	1441
26	2,410	1722	151	1707
50	2,391	1749	250	1732
13	2,275	1932	232	1936
16	2,040	2403	052	2408
16	2,020	2451	013	2447
16	1,950	2630	402	2616
19	1,920	2713	123	2705
39	1,881	2826	422	2831
15	1,740	3303	313	3320
26	1,604	4173	423	4160
16	1,533	4255	004	4255
11	1,460	4691	214	4697
13	1,450	4756	034	4739
13	1,390	5176	314	5182

I/I_0 – относительная интенсивность рентгенограмм; d – межплоскостное расстояние; $10^4/d^2$ – обратный квадрат межплоскостного расстояния; hkl – индекс плоскости элементарной ячейки.

(Se–O–Se). В области ν (870...890 см⁻¹) в случае селената и двойных селенатов присутствуют ярко выраженные полосы поглощения, которые мы относим к валентным колебаниям δ (Se=O) связи. В ИК-спектрах Na₂Cu (SeO₄)₂ имеются полосы поглощения, отвечающие сложным валентным колебаниям SeO₄²⁻ аниона в виде сложного экстремума в поглощении, расщепляющегося на триплет при ν (930, 985, 830 см⁻¹). В то же время в Na₂Zn (SeO₄)₂ эти полосы поглощения трансформируются в одну, с неясно выраженным максимумом, и, кроме того, появляется дополнительная полоса поглощения при ν 700 см⁻¹, что указывает на более сложный характер взаимодействия Na⁺ и Zn²⁺ в ячейке с анионами SeO₄²⁻. Это показывает большую склонность катиона Zn²⁺ к комплексообразованию.

Таблица 2. Типы сингонии и параметры элементарных ячеек селенатов

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å			$V_{\text{яч.}}^0$, Å ³	Z	Плотность, г/см ³	
		a	b	c			$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{ликн.}}$
Na ₂ Zn (SeO ₄) ₂	ромб.	11,66	13,10	5,15	786,64	4	4,89	4,63±0,26
Na ₂ Cu (SeO ₄) ₂	ромб.	10,15	13,64	6,13	848,67	4	3,15	3,04±0,12

$V_{\text{яч.}}^0$ – объем элементарных ячеек; Z – число формульных единиц.

Таблица 3. Основные геометрические параметры структуры двойных селенатов по данным квантово-химических расчетов

Связь	d , Å	Валентный угол	ω , град.
Na₂Zn (SeO₄)₂			
O(2)-Se(1)	1,61	O(3)-Se(1)-O(2)	92
O(3)-Se(1)	1,98	O(4)-Se(1)-O(3)	92
O(4)-Se(1)	1,82	O(5)-Se(1)-O(2)	97
O(5)-Se(1)	1,82	O(6)-Se(1)-O(3)	92
O(6)-Se(1)	1,98	Se(7)-O(5)-Se(1)	99
Se(7)-O(5)	1,82	O(8)-Se(7)-O(5)	92
O(8)-Se(7)	1,61	O(9)-Se(7)-O(5)	130
O(9)-Se(7)	1,82	O(10)-Se(7)-O(8)	92
O(10)-Se(7)	1,82	Na(11)-O(9)-Se(7)	109
Na(11)-O(9)	2,06	Na(12)-O(10)-Se(7)	109
Na(12)-O(10)	2,06	Zn(13)-O(3)-Se(1)	80
Zn(13)-O(3)	1,77		
Na₂Cu(SeO₄)₂			
O(2)-Se(1)	1,61	O(3)-Se(1)-O(2)	90
O(3)-Se(1)	1,97	O(4)-Se(1)-O(3)	92
O(4)-Se(1)	1,83	O(5)-Se(1)-O(2)	95
O(5)-Se(1)	1,83	O(6)-Se(1)-O(3)	92
O(6)-Se(1)	1,97	Se(7)-O(5)-Se(1)	100
Se(7)-O(5)	1,83	O(8)-Se(7)-O(5)	92
O(8)-Se(7)	1,61	O(9)-Se(7)-O(5)	130
O(9)-Se(7)	1,83	O(10)-Se(7)-O(8)	92
O(10)-Se(7)	1,83	Na(11)-O(9)-Se(7)	109
Na(11)-O(9)	2,06	Na(12)-O(10)-Se(7)	109
Na(12)-O(10)	2,06	Cu(13)-O(3)-Se(1)	77
Cu(13)-O(3)	1,70		

d – длина связи; ω – валентный угол.

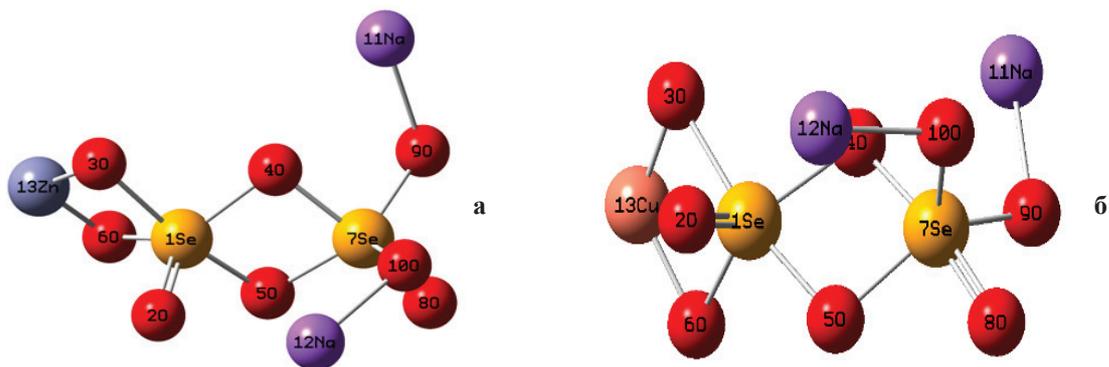


Рис. 2. Модели геометрического строения селенатов: а) $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$; б) $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$

Квантово-химические исследования устойчивой геометрии двойных селенатов выполнены с использованием квантово-химических пакет программ Gauss-2003, пиктографический анализ был проведен с помощью графического драйвера GaussView-2003. В табл. 3 представлены результаты квантово-химических расчетов исследуемых селенатов, которые соответствуют устойчивому структурному состоянию соединений.

На основании результатов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов были предложены модели строения синтезированных соединений. Селенат-ионы имеют тригонально-пирамидальную или тетраэдрическую структуру и схемы их строения можно представить следующим образом (рис. 2).

Выполненный квантово-химический расчет устойчивой геометрии синтезированных двойных

селенатов натрия позволит получить оптимизированное электронное и геометрическое строение этих соединений.

Таким образом, жидко-твердофазным способом синтезированы новые двойные селенаты натрия–цинка $[\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2]$ и натрия–меди $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2]$. Рентгенографически определены типы их сингонии, параметры элементарных ячеек, плотность. Измерена также пикнометрическая плотность.

Рентгенографические характеристики новых селенатов могут быть исходными информационными массивами фундаментальных справочников и банков данных и представляют интерес для химической информатики.

По данным РФА и ИК-спектроскопии предложены модели строения двойных селенатов, которые подтверждены квантово-химическими расчетами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Синтез, строение и электрофизические свойства двойного селената кадмия // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. Химическая. – 2007. – № 1 (45). – С. 287–291.
2. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19 с.
3. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 16–19.
4. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Калориметрия и электрофизические свойства селената $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 20–22.
5. Рустембеков К.Т. Теплоемкость и термодинамические функции теллурида кальция-кадмия в интервале 298,15...673 К // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 144–146.
6. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Аманжан Ә. Синтез и термодинамика новых металлосмешанных теллуридов // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. Химическая. – 2012. – № 1 (65). – С. 170–174.
7. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Термохимия селената и теллурида магния и кадмия // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 77–80.
8. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллуриды, хроматы // Отв. ред. Л.М. Комиссарова. – М.: Наука, 1986. – 336 с.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 184 с.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
11. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
12. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
13. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 186 с.
14. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. – М.: Мир, 1964. – 297 с.

Поступила 28.05.2012 г.

ТЕРМОХИМИЯ СЕЛЕНАТА И ТЕЛЛУРИТА МАГНИЯ-КАДМИЯ

К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан

E-mail: rustembekov_kt@mail.ru

С помощью метода динамической калориметрии в интервале 298,15...673 К исследована изобарная теплоемкость селената и теллуриата магния-кадмия. Выведены уравнения зависимости $C_p^0 - f(T)$ и определены термодинамические функции. На зависимости $C_p^0 - f(T)$ наблюдаются резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода.

Ключевые слова:

Теплоемкость, термодинамические функции, селенат и теллурид магния-кадмия.

Key words:

Heat capacity, thermodynamic functions, magnesium-cadmium selenate and tellurite.

Перед современной неорганической химией поставлено немало задач как теоретического, так и прикладного характера. Среди них наиболее важными остаются проблема установления корреляции между составом, строением и свойствами веществ, а также закономерностей протекания процессов с участием сложных неорганических соединений; использование результатов целенаправленного исследования такого рода соединений для проведения неорганического синтеза; а также разработка новых методов извлечения индивидуальных соединений из многокомпонентного сырья. Все это позволяет не только расширять спектр знаний в отношении исследуемых соединений, но и предоставляет возможность проведения системного анализа, а также служит основанием для осуществления направленного синтеза или селективного извлечения новых неорганических соединений с заданными ценными физико-химическими свойствами.

С этой точки зрения всестороннее и систематическое исследование соединений на основе селена и теллура, обладающих такими физико-химическими свойствами как полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими, вызывают огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе *s-d*-металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, а также двойные селенаты и теллуриды *s-d*-элементов, в этом отношении являются малоизученными соединениями. С учетом вышеизложенного, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов *s-d*-элементов представляют значительный как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [1, 2]. Современная термодинамическая информация новых сложных оксосоединений селена и теллура необходима для определения направления протекания реакций в этих системах для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной реакции в заданных условиях, определения значений констант равновесия, а также для решения ряда теоретических проблем, связанных с определением энергии и природы химической связи. Знание термодинамических свойств сложных оксосоединений необходимо также для создания информационного банка данных термодинамических величин, моделирования процессов синтеза новых веществ с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура-энергетика-свойства» у синтезируемых веществ.

Цель данной работы – исследование теплоемкости и термодинамических свойств двойных селената и теллуриата магния-кадмия.

Исходными компонентами для синтеза двойного селената служили карбонаты магния, кадмия и 68%-я селеновая кислота марок «х.ч.» в стехиометрическом соотношении. Для синтеза двойного теллуриата использовали оксид теллура (IV) марки «ос.ч.», оксид кадмия и карбонат магния квалификации «х.ч.». Методика синтезов аналогична приведенной в работах [3–5]. Образование равновесного состава и индивидуальность соединений контролировались с помощью методов рентгенофазового и химического анализов.

Рентгеновскую съемку образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK_α -излучение). Дифрактограммы порошков синтезированных соединений индицировали методом гомологии [6]. Корректность индицирования подтверждена близким совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ (табл. 1) и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2).

Плотность соединений измеряли по методике [7] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости выбран тетрабромэтан, так как он хорошо смачивает исследуемые вещества, а также химически инертен к ним и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединений измеряли 5 раз.

Таблица 1. Индексирование рентгенограмм двойных селената и теллуриата магния–кадмия

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
MgCd (SeO ₄) ₂				
18	4,6589	461	111	456
11	4,1494	581	201	578
18	3,8687	668	230	672
67	3,7920	695	320	709
40	3,5357	800	031	794
7	3,1279	1022	231	1022
9	3,0736	1059	321	1059
27	2,8321	1247	050	1235
24	2,7920	1283	150	1291
8	2,6140	1464	250	1462
18	2,4893	1614	202	1628
48	2,4609	1651	122	1654
7	2,2034	2060	441	2051
18	2,1709	2122	322	2110
9	1,9491	2632	052	2635
14	1,9029	2762	432	2755
14	1,7690	3196	013	3199
15	1,7278	3350	023	3348
8	1,6783	3550	452	3546
9	1,6189	3816	233	3822
12	1,5293	4276	423	4259
10	1,5133	4368	053	4383
MgCd(TeO ₃) ₂				
6	4,3060	539	102	523
7	4,2260	560	201	566
100	3,0931	1045	300	1045
32	2,6786	1394	220	1393
8	2,4791	1627	004	1627
6	2,1264	2212	320	2206
30	1,8945	2786	403	2773
30	1,6163	3828	503	3818
7	1,5476	4175	600	4180
4	1,3398	5571	440	5573
7	1,2292	6618	710	6618
6	1,1988	6958	623	6952

Как видно из данных табл. 1, величины экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индексирования, а также позволяет утверждать, что соединение MgCd (SeO₄)₂ кристаллизуется в ромбической сингонии, а MgCd (TeO₃)₂ в гексагональной сингонии соответственно и имеют параметры элементарных ячеек, представленных в табл. 2.

Таблица 2. Типы сингонии и параметры элементарных ячеек синтезированных соединений

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å			$V_{\text{яч.}}, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a	b	c			рент.	пикн.
MgCd (SeO ₄) ₂	ромб.	13,25	14,23	5,35	1000,7	4	3,98	3,87±0,11
MgCd (TeO ₃) ₂	гексагон.	9,28	–	9,92	734,69	6	4,05	3,96±0,10

На основании изложенного выше можно констатировать, что синтезированы новые двойные селенат и теллуриат магния–кадмия. Рентгенографически определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек.

Теплоемкость соединений исследовали методом динамической калориметрии [1–5] на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15...673 К (табл. 3).

Таблица 3. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям синтезированных соединений

T, K	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	T, K	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
MgCd (SeO ₄) ₂					
298,15	0,5468±0,0168	231±20	498	0,9088±0,0062	384±7
323	0,6106±0,0066	258±8	523	0,8382±0,0063	354±7
348	0,7303±0,0069	309±8	548	0,7688±0,0063	325±7
373	0,5983±0,0058	253±7	573	0,7262±0,0101	307±12
398	0,7375±0,0056	312±7	598	0,9026±0,0077	381±9
423	0,8694±0,0060	367±7	623	0,9961±0,0066	421±8
448	0,9541±0,0069	403±8	648	1,1039±0,0073	467±9
473	1,0159±0,0076	429±9	673	1,1870±0,0074	502±9
MgCd(TeO ₃) ₂					
298,15	0,3144±0,0082	153±11	498	0,5853±0,0031	286±4
323	0,3745±0,0067	184±9	523	0,5882±0,0061	287±8
348	0,4159±0,0044	203±6	548	0,5134±0,0049	251±7
373	0,4609±0,0045	225±6	573	0,4368±0,0031	213±4
398	0,4991±0,0028	244±4	598	0,4822±0,0022	235±3
423	0,5322±0,0047	260±6	623	0,5399±0,0115	263±16
448	0,5535±0,0044	270±6	648	0,5833±0,0035	285±5
473	0,5734±0,0071	280±10	673	0,6140±0,0081	300±11

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения δ , а для мольной теплоемкости вычисляли случайную составляющую погрешности Δ [5]. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости α -Al₂O₃. Найденное опытным путем значение C_p^0 (298,15) α -Al₂O₃ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне удовлетворяет справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [8].

При исследовании зависимости теплоемкостей соединений от температуры при 348 и 473 К у MgCd (SeO₄)₂ и при 523 К у MgCd (TeO₃)₂ обнаружены резкие аномальные λ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода. Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированных соединений (рисунок).

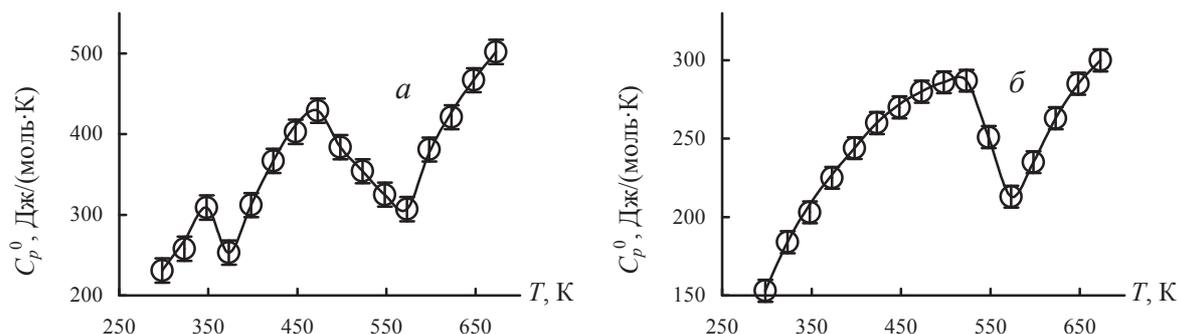


Рисунок. Температурная зависимость теплоемкостей: а) $MgCd(SeO_4)_2$; б) $MgCd(TeO_3)_2$

На основании экспериментальных данных (табл. 3), с учетом температур фазовых переходов II рода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкостей соединений (табл. 4). Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

Таблица 4. Уравнения температурной зависимости теплоемкостей $MgCd(SeO_4)_2$ и $MgCd(TeO_3)_2$ в интервале 298,15... 673 К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$MgCd(SeO_4)_2$	$-231,1 \pm 6,2$	$1551,0 \pm 41,7$	–	298...348
	$1085,1 \pm 29,2$	$-2231,2 \pm 60,0$	–	348...373
	$1495,7 \pm 40,2$	$-1217,5 \pm 32,8$	$-1097,3 \pm 29,5$	373...473
	$-520,6 \pm 14,0$	$718,9 \pm 19,3$	$1364,6 \pm 36,7$	473...573
	$1792,6 \pm 48,2$	$-830,6 \pm 22,3$	$-3315,4 \pm 89,2$	573...673
$MgCd(TeO_3)_2$	$394,7 \pm 12,2$	$-68,9 \pm 2,1$	$196,0 \pm 6,0$	298...523
	$641,0 \pm 19,7$	$676,9 \pm 20,9$	–	523...573
	$818,4 \pm 25,2$	$-310,6 \pm 9,6$	$-1402,9 \pm 43,2$	573...673

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкостей соединений были рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xc}(T)$. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$). Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов В.Н. Кумока [9].

Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халькогенатов и халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений селена и теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

Таблица 5. Термодинамические функции $MgCd(SeO_4)_2$ и $MgCd(TeO_3)_2$ в интервале 298,15...673 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xc}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
$MgCd(SeO_4)_2$				
298,15	231±6	237±7	–	237±13
300	234±6	238±14	465±13	237±13
325	273±7	259±15	6805±183	238±14
350	312±8	280±16	14114±380	240±14
375	248±7	299±17	21021±565	243±14
400	323±9	318±18	28330±762	247±14
425	371±10	339±19	37030±996	252±14
450	406±11	362±21	46762±1258	258±15
475	431±12	384±22	57242±1540	264±15
500	385±10	405±23	67352±1812	270±15
525	352±9	423±24	76543±2059	277±16
550	326±9	439±25	85002±2287	284±16
575	305±8	453±26	92883±2499	291±17
600	373±10	467±27	101475±2730	298±17
625	425±11	484±28	111469±2999	305±17
650	468±13	501±29	122645±3299	313±18
675	504±14	520±30	134812±3626	320±18
$MgCd(TeO_3)_2$				
298,15	155±5	247±7	–	247±15
300	156±5	248±15	310±10	247±15
325	188±6	262±16	4611±142	248±15
350	211±6	277±17	9588±295	249±15
375	230±7	292±18	15096±465	252±15
400	245±8	307±19	21028±648	255±15
425	258±8	323±20	27302±841	258±16
450	268±8	338±21	33852±1043	262±16
475	276±8	352±21	40629±1251	267±16
500	282±9	366±22	47593±1466	271±16
525	287±9	380±23	54710±1685	276±17
550	269±8	393±24	61638±1898	281±17
575	252±8	405±25	68144±2099	286±17
600	241±7	415±25	73876±2275	291±18
625	265±8	425±26	80226±2471	297±18
650	284±9	436±26	87102±2683	302±18
675	301±9	447±27	94424±2908	307±19
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23

Выводы

Из карбонатов магния, кадмия и селеновой кислоты жидко-твердофазным способом синтезирован селенат и керамической технологией из оксидов теллура (IV), кадмия и карбоната магния синтезирован теллурит магния–кадмия. Рентгенографически определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек.

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15...673 К исследована изобарная теплоем-

кость двойных селената и теллурита магния–кадмия. Выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$, и определены термодинамические функции. На кривой $C_p^0 \sim f(T)$ при 348 и 473 К у $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ и при 523 К у $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода. Наличие фазового перехода II рода на кривой теплоемкости дает возможность предположить, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19 с.
2. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Синтез и термохимия селенатов некоторых s-d-элементов // Вестник Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова. Сер. Химия. – 2010. – № 1 (57). – С. 39–45.
3. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурита натрия-цинка // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 16–19.
4. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Калориметрия и электрофизические свойства селената $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 20–22.
5. Рустембеков К.Т. Теплоемкость и термодинамические функции теллурита кальция-кадмия в интервале 298,15...673 К // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 144–146.
6. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
7. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
8. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington: US Government Printing Office, 1978. – 456 p.
9. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – 144 с.

Поступила 13.04.2012 г.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МИКРО- И НАНОФАЗ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Д.О. Перевезенцева, Э.В. Горчаков

Томский политехнический университет

E-mail: dop@tpu.ru

Изучено поведение электролитического микро- и нанопаз золота на поверхности графитовых электродов, записанных в разном диапазоне изменения потенциалов: $-1,0$ до $+0,5$; $-1,0$ до $+1,0$; $-1,0$ до $+1,5$; $-1,0$ до $2,0$ В. Предложен механизм ступенчатого электрохимического окисления и восстановления фазовой структуры золота на поверхности графитового электрода в $0,1$ М NaOH. Показано смещение потенциалов катодных максимумов на $0,3$ В в область положительных потенциалов на графитовом электроде, модифицированном наночастицами золота. Смещение потенциалов катодных максимумов обусловлено изменением фазовых структур на поверхности электрода. Обнаружен максимум при обратной развертке на катодной ветви циклической вольтамперной зависимости при использовании графитового электрода, модифицированного наночастицами золота в области изменения потенциалов от $-1,0$ В до $+1,0$ В. Появление этого максимума обусловлено доокислением Au_2O до Au_2O_3 .

Ключевые слова:

Золото, микро- и нанопазовые структуры, вольтамперометрия, графитовый электрод.

Key words:

Gold, micro- and nanophase structure, voltammetry, graphite electrode.

Введение

В настоящее время углеродсодержащие электроды, модифицированные компактным золотом находят широкое применение для определения неорганических и органических веществ [1]. Эти электроды обладают следующими преимуществами. Во-первых, использование модифицированных золотом электродов позволяет проводить определение электроположительных элементов, таких как ртуть, серебро, мышьяк определение которых невозможно на графитовом электроде. Во-вторых, в присутствии золота потенциал электронакопления определяемого элемента на углеродсодержащих электродах уменьшается за счет эффекта сверхполяризации [2].

На поверхности углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом в кислых и нейтральных растворах, образуются электроактивные интерметаллические соединения, позволяющие снизить предел обнаружения определяемых элементов до уровня предельно допустимых концентраций (ПДК), что невозможно на графитовых электродах. Например, ПДК_{As} – 10 мг/кг, на золотом электроде $C_{\min, As} = 0,1$ мг/кг [3], ПДК_{Hg} – 2 мг/кг на золотом электроде $C_{\min, Hg} = 0,01$ мг/кг [4], тогда как на графитовом электроде $C_{\min, As} = 100$ мг/кг, а $C_{\min, Hg} = 10$ мг/кг. В щелочных средах поверхность углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом, пассивируется за счет образования оксидной пленки Au_xO_y .

В то же время в щелочных средах, на поверхности модифицированных углеродсодержащих электродов имеются нанокластеры, микрочастицы. Такие частицы окисляются при низких потенциалах. Недоокисленные атомы золота при этих потенциалах выступают в качестве переносчиков электронов (медиаторов) для восстановления определяемых веществ [5]. Использование модифициро-

ванных электродов наночастицами золота позволяет повысить чувствительность определения многих органических веществ по сравнению с углеродсодержащими электродами, модифицированных компактным золотом [6]. Механизм электровосстановления наночастиц золота на поверхности рабочего электрода в щелочной среде является сложным комплексным процессом, обусловлен изменением фазового состава осадка.

Целью данной работы было изучение особенностей электрохимического окисления и восстановления микро- и наночастиц золота на поверхности графитового электрода в щелочном растворе.

Экспериментальная часть

Все реактивы использовали марки «х.ч.» или «ос.ч.», растворы готовили на бидистиллированной воде. Растворы золота 1 г/дм³, готовили растворением точной навески металлического золота или комплексной соли $HAuCl_4 \cdot 2H_2O$.

Циклические вольтамперограммы регистрировали при помощи вольтамперометрических анализаторов ТА-2 и ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Все измерения проводили при нормальных условиях. В качестве электролизера использовали кварцевые стаканчики объемом 20 мл. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ), модифицированный компактным золотом (ГЭ-Au) и наночастицами золота (ГЭ-Au_{нано}). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl. Подготовку поверхности ГЭ проводили механическим и электрохимическим способами. Поверхность ГЭ модифицировали компактным золотом из раствора $HAuCl_4$ концентрацией 10 мг/дм³ (ГЭ-Au) и боргидридного золь золота (ГЭ-Au_{нано}).

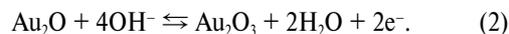
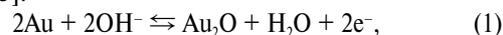
Для изучения фазового состава, образующихся на поверхности электролитических осадков, регистрировали циклические вольтамперные кривые ионов и наночастиц золота на поверхности ГЭ в растворе фонового электролита 0,1 М NaOH по следующей методике. ГЭ помещали в электрохимическую ячейку, заполненную 10 мл 0,1 М раствора HCl и добавкой 0,1 мл раствора HAuCl₄ с концентрацией 10 мг/дм³ или 10 мл золя золота, полученного по методике, описанной в [7]. При потенциале электролиза минус 1,0 В в течение 300 с проводили осаждение наночастиц золота на поверхности рабочего электрода. После модифицирования поверхности ГЭ вынимали из раствора, ополаскивали бидистиллированной водой и помещали в электрохимическую ячейку, заполненную 0,1 М NaOH. Циклические вольтамперные кривые осадка золота регистрировали при линейном изменении потенциала 80 мВ/с в диапазонах: от -1,0 до +0,5 В; от -1,0 до +1,0 В; от -1,0 до +1,5 В; от -1,0 до +2,0 В.

Результаты и их обсуждение

Было обнаружено, что в зависимости от диапазона развертки потенциалов изменяется фазовый состав осадков золота, состоящего из его оксидов в щелочной среде на поверхности ГЭ-Au и ГЭ-Au_{нано}. Характерные циклические вольтамперные кривые электролитического микроосадка золота, полученного на ГЭ-Au в растворе фонового электролита 0,1 М NaOH представлены на рис. 1.

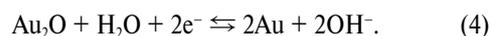
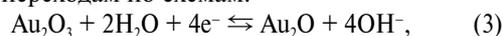
При наложении на ГЭ-Au потенциала в диапазоне изменения потенциала от -1,0 до +0,5 В на анодной ветви циклической кривой наблюдаются два максимума при потенциалах равных 0,0 В и

0,45 В (рис. 1, кривая 1а). Эти максимумы можно отнести к переходам золота в оксид одновалентного золота Au₂O по схеме (1) и далее окислению Au₂O до трехвалентного оксида Au₂O₃ согласно схеме (2) [5]:



Потенциалы анодных максимумов, соответствующие фазовым переходам (1) и (2) в щелочной среде смещены в область отрицательных потенциалов по сравнению с потенциалами, соответствующими фазовым переходам в кислой среде, что согласуется с литературными данными [8]. Этот факт связан с окислением золота на поверхности ГЭ в 0,1 М KOH с образованием соединения состава AuO(OH) [9].

На катодной ветви циклической кривой (рис. 1, кривая 1б) при наложении потенциала от +0,5 В до -1,0 В наблюдаются катодные максимумы при потенциалах 0,05 В и -0,25 В, которые соответствуют переходам по схемам:



При расширении диапазона изменения потенциала от -1,0 до +1,0 В на анодной ветви циклической кривой 2а (рис. 1) наблюдаются две анодные волны при потенциалах -0,05 В и 0,4 В, которые соответствуют схемам (1) и (2). При сканировании потенциала от 0,5 до 1,0 В происходит выделение кислорода, который доокисляет золото Au (I) до Au (III).

На катодной ветви циклической кривой 2б (рис. 1) наблюдаются два катодных максимума при потенциалах равных 0,1 и -0,25 В, соответствующим

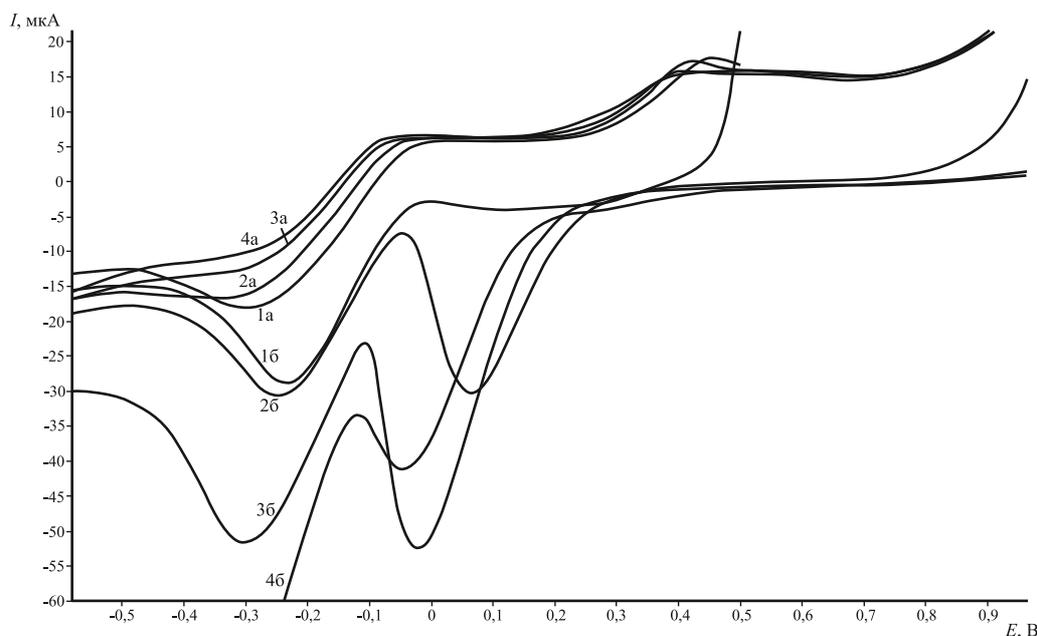
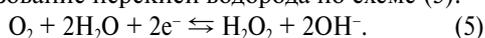


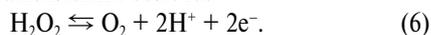
Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые золота на поверхности ГЭ-Au, записанные при разном диапазоне изменения потенциалов. Диапазон изменения потенциала: 1 – от -1,0 до +0,5 В; 2 – от -1,0 до +1,0 В; 3 – от -1,0 до +1,5 В; 4 – от -1,0 до +2,0 В

шие последовательному восстановлению оксида трехвалентного золота Au_2O_3 до одновалентного золота Au_2O согласно схеме (3) и одновалентного золота Au_2O до металлического золота Au по схеме (4). Следует заметить, что максимум при потенциале $+0,1$ В на кривой 2б увеличивается в несколько раз по сравнению с максимумом на кривой 1б (рис. 1). Этот факт обусловлен доокислением Au_2O в Au_2O_3 при расширении диапазона развертки потенциалов до $+1,0$ В.

При дальнейшем расширении диапазона изменения потенциала до $+1,5$ В положение максимумов по шкале потенциалов двух анодных волн на циклической кривой 3а (рис. 1) не изменяется. Эти волны соответствуют переходам (1), (2). Далее при сканировании потенциала до $+1,5$ В происходит образование перекиси водорода по схеме (5):



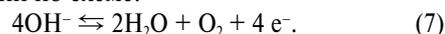
При катодной развертке потенциала перекись водорода разлагается по схеме (6), катализируя процесс восстановления золота:



На катодной ветви циклической кривой положение двух катодных максимумов по шкале потенциалов изменяется незначительно и наблюдаются при потенциалах $0,0$ и $-0,3$ В (рис. 1, кривая 3, б). Высота максимума, соответствующая переходу (3), увеличивается в 1,5 раза по сравнению с высотой максимума на кривой 2, б (рис. 1). Причиной увеличения первого катодного максимума является образование большего количества кислорода, образующегося по схеме (6). Полученный кислород катализирует процесс восстановления трехвалент-

ного оксида Au_2O_3 в оксид одновалентного золота по схеме (3). Увеличение второго максимума вызвано одновременным протеканием двух процессов: перехода по схеме (4) и разложения перекиси водорода с выделением водорода по схеме (6).

При увеличении диапазона изменения потенциала от $-1,0$ до $+2,0$ В на анодной ветви циклической кривой потенциалы анодных максимумов не изменяются и равны $0,05$ и $0,4$ В (рис. 1, кривая 4, а). На катодной ветви циклической кривой наблюдается катодный максимум при $-0,05$ В, соответствующий схеме (3). Его высота уменьшается, по сравнению с высотой максимума на кривой 3, б (рис. 1). Это связано с большим количеством образующихся электронов в ходе разложения гидроксильных групп по схеме:



Процесс восстановления по схеме (4) осложнен выделением водорода, образующимся при окислении пероксид иона (HO_2^-) на поверхности ГЭ модифицированного золотом по схеме (6), поэтому второго катодного максимума не наблюдается.

Характерные циклические вольтамперные кривые электролитического осадка наночастиц золота на ГЭ в растворе фонового электролита $0,1$ М NaOH представлены на рис. 2.

При наложении на ГЭ- Au_{nano} потенциала в диапазоне от $-1,0$ до $+0,5$ В на анодной ветви циклической кривой 1, а (рис. 2) наблюдается один анодный максимум при потенциале $-0,05$ В. Этот максимум может быть отнесен к золоту в степени окисления $+1$ с образованием оксида металла Au_2O отвечающий переходу по схеме (1).

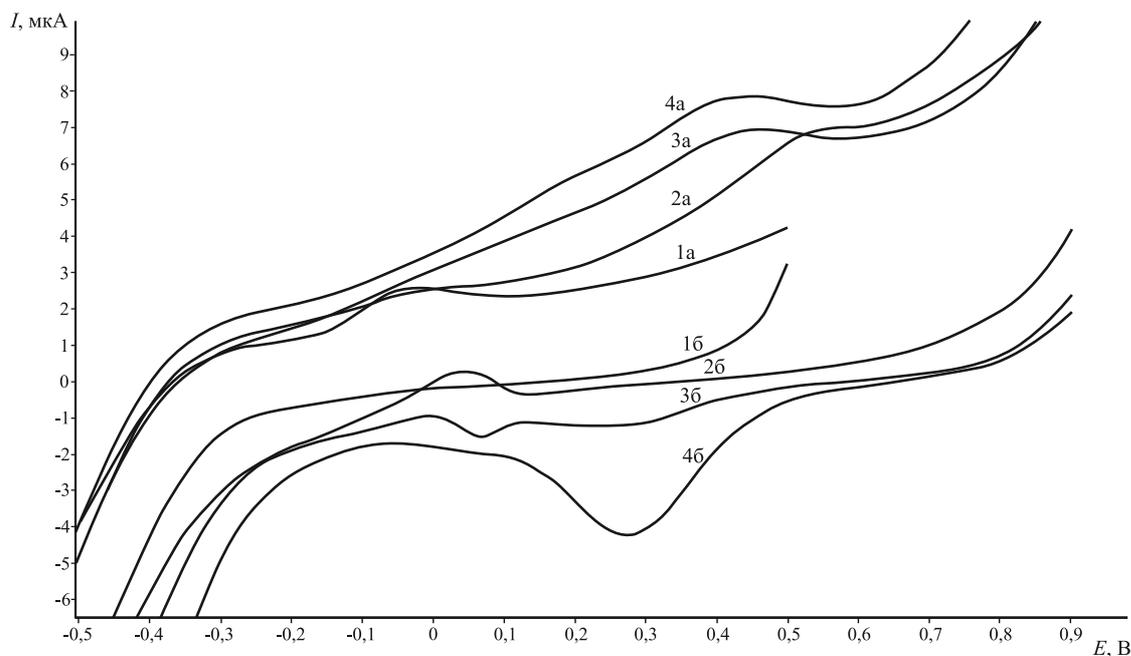


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые наночастиц золота на поверхности ГЭ в растворе $0,1$ М NaOH, записанные при разной развертке потенциалов. Диапазон изменения потенциала: 1 – от $-1,0$ до $+0,5$ В; 2 – от $-1,0$ до $+1$ В; 3 – от -1 до $+1,5$ В; 4 – от $-1,0$ до $+2,0$ В

Потенциал анодного максимума на анодной ветви циклической кривой 1а (рис. 2) для наночастиц золота на поверхности ГЭ-Au_{нано} совпадает с потенциалом анодного максимума кривой 1, а, полученного на ГЭ-Au (рис. 1). Второй максимум, в положительной области потенциалов, не наблюдается, что может быть связано с присутствием восстановителя боргидрида натрия в системе [10]. При обратном ходе циклической кривой в диапазоне изменения потенциалов от +0,5 до -1,0 В на катодной ветви кривой 1, б (рис. 2) максимум не наблюдается, так как происходит восстановление монооксида золота борогидридом натрия.

При расширении диапазона изменения потенциала от -1,0 до +1,0 В на анодной ветви циклической кривой 2, а (рис. 2) наблюдаются два анодных максимума, первый при потенциале -0,05 В, который соответствует переходу по схеме (1), а второй смещен в область положительных потенциалов на 0,1 В за счет присутствия восстановителя в системе, кривая 1, а (рис. 2), что согласуется с [10]. Максимум при потенциале -0,05 В на анодной ветви циклической кривой 2, а (рис. 2) резко уменьшается и одновременно появляется второй максимум при потенциале +0,55 В, соответствующий окислению Au₂O до Au₂O₃ по схеме (2).

На катодной ветви циклической кривой 2, б (рис. 2), при потенциале равном +0,05 В, наблюдается обратный катодный максимум. Причина, появления этого обратного максимума на ГЭ-Au_{нано}, связана с окислением оксида золота из Au₂O до Au₂O₃. Аналогичный процесс окисления был обнаружен для серебра: Ag→AgO в щелочном растворе [11], и золота, осажденного на поверхности ртутного электрода, катализирующего восстановление кислорода [12]. Данный механизм может быть описан схемой (2).

При расширении диапазона изменения потенциала от -1,0 до +1,5 В на анодной ветви циклической кривой 3, а (рис. 2) первый максимум при потенциале -0,05 В практически не наблюдается. Второй максимум, соответствующий переходу по схеме (2) смещается на 0,1 В (кривая 2, а, рис. 2) и наблюдается при потенциале +0,45 В, что соответствует максимуму для ГЭ-Au (кривая 3, а, рис. 1). На катодной ветви циклической кривой два катодных максимума наблюдаются при потенциалах +0,3 и +0,05 В (рис. 2, кривая 3, б). При развертке потенциалов от плюс 1,5 до -1,0 В катодные максимумы на ГЭ-Au_{нано} (рис. 2, кривая 3, б) смещены в область положительных потенциалов на 0,3 В относительно ГЭ-Au (рис. 1, кривая 3, б). Данный эффект может быть связан с облегчением процессов восстановления золота в присутствии борогидрида натрия.

При дальнейшем увеличении диапазона изменения потенциалов от -1,0 до +2,0 В на анодной ветви циклической кривой 4, а (рис. 2) значимых изменений не наблюдается. Потенциал катодного максимума, соответствующий переходу (3) смещается в область более положительных потенциалов

на +0,25 В, его высота увеличивается в несколько раз, тогда как максимум при +0,05 В не проявляется. Система становится обратимой, ΔE=+0,2 В (E_{1/2}=+0,4 В). Смещение потенциалов максимумов при развертке потенциалов от -1,0 до +2,0 В может быть связано с постепенным изменением структуры оксидной пленки золота Au_xO_y. При такой развертке потенциалов происходит удаление монооксида золота, поэтому поверхностные атомы становятся более активными, окисляются при меньших значениях потенциалов, что согласуется с [10].

При развертке потенциалов от +2,0 до -1,0 В катодные максимумы на ГЭ-Au_{нано} (рис. 2, кривая 4, б) смещены в область положительных потенциалов на 0,3 В относительно ГЭ-Au (рис. 1, кривая 4, б). Данный эффект связан с разрушением монооксида оксидной пленки.

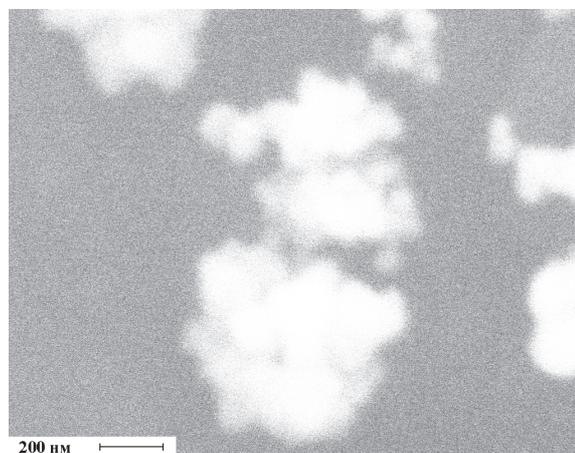


Рис. 3. Микрофотография поверхности графитового электрода с микроосадком электрохимически осажденного золота

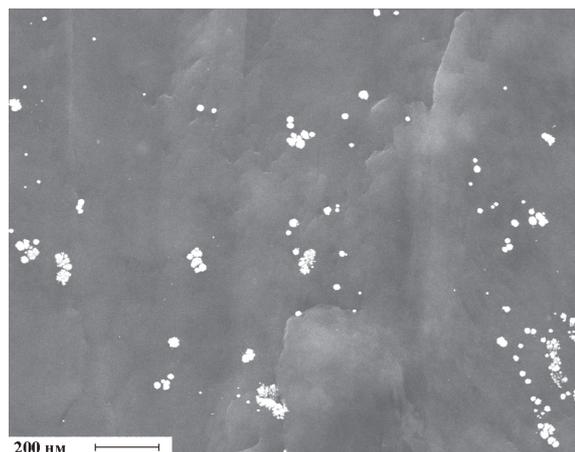


Рис. 4. Микрофотография поверхности графитового электрода с наноосадком электрохимически осажденного золота

На рис. 3 представлена поверхность ГЭ-Au, заполненная электрохимически осажденным золотом размером от 200 до 600 нм неправильной формы (рис. 3). Поверхность ГЭ-Au_{нано}, представленная на рис. 4, заполнена отдельными частицами сфе-

рической формы размером от 20 до 60 нм. Степень заполнения ГЭ электрохимически осажденного золота больше, чем наночастицами золота, следовательно, оксидный монослой на ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$ меньше, что подтверждает смещение катодного потенциала на 0,3 В в область положительных значений при развертке от 2,0 до $-1,0$ В.

Полученные нами данные показывают, что, на поверхности ГЭ формируется электролитический наносамок золота изменяющий свою фазовую структуру при наложении развертки потенциала в ходе регистрации циклических вольтамперных зависимостей. На вольтамперной кривой наблюдается ступенчатый процесс электроокисления и электровосстановления золота на поверхности графитового электрода. В диапазоне изменения потенциала от $-1,0$ до $+1,0$ В на вольтамперной кривой, полученной на ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$ наблюдаются обратный максимум при потенциале $+0,05$ В соответствующий доокислению золота из Au^+ до Au^{3+} . Таким образом, электролитический наносамок золота представляет собой смесь фазовых структур состоящих из окисных соединений золота и компактного золота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 10. – С. 1014–1036.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
3. Власкина Л.Д., Колпакова Н.А. Электрохимическое поведение мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 177–180.
4. Ларина Л.Н. ИВА определение ртути в объектах окружающей среды на модифицированных металлами углеродных электродах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2004. – 22 с.
5. Burke L.D., Nugent P.F. The electrochemistry of gold: Part II. The electrocatalytic behavior of the metal in aqueous media // Gold Bull. – 1998. – V. 31. – № 1. – P. 39–50.
6. Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V. Voltammetric determination of cysteine at a graphite electrode modified with gold nanoparticles // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – № 7. – P. 2405–2410.

Выводы

1. Показано изменение состава микро- и наночастиц золота на поверхности графитового электрода при изменении диапазона потенциалов с использованием метода циклической вольтамперометрии. Подтверждена ступенчатость механизма электроокисления и восстановления микрофазовых структур золота на поверхности графитовых электродов. Установлены особенности изменения состава электролитического наносамака золота на графитовом электроде.
2. Установлен максимум на катодной ветви вольтамперной зависимости, полученной на модифицированном наночастицами золота графитовом электроде, обусловленный доокислением Au_2O до Au_2O_3 .
3. На графитовом электроде, модифицированном наночастицами золота, показано смещение катодных максимумов в область положительных потенциалов на 0,3 В, обусловленное уменьшением степени заполнения графитового электрода частицами золота и уменьшением толщины оксидного слоя золота по сравнению с компактным золотом.
7. Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В., Миронец Е.В. Влияние дисперсного состава золы серебра и золота на их электрохимическую активность // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 6–13.
8. Nicol M.J. The anodic behaviour of gold. Part II. Oxidation in alkaline solutions // Gold Bull. – 1980. – V. 13. – № 3. – P. 105–111.
9. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
10. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
11. Брайнаина Х.З., Ашпур В.В., Соколов М.А. Аномальные электрохимические явления на поверхности серебра и его оксидов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 400–405.
12. Korshunov A.V., Yosypchuk B., Heyrovsky M. Voltammetry of aqueous chloroauric acid with hanging mercury drop electrode // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2011. – V. 76. – P. 929–936.

Поступила 06.06.2012 г.

УДК 544.653.22

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МИКРООСАДКА Au-Pd С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Э.В. Горчаков, Э.М. Устинова, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет

E-mail: gorchakovedvard@mail.ru

Изучен состав бинарного электролитического микроосадка и предложен способ расчета величины смещения потенциала в случае электроокисления компонентов из бинарного сплава золото-палладий. По этой величине и потенциалу максимума электроокисления компонентов сплава проведена оценка состава микроосадка. Сравнение расчетных данных, полученных при использовании уравнения Полинга, с данными эксперимента, полученными при электроокислении микроосадка, позволило оценить фазовый состав, образующихся на электроде микроструктурных соединений. В процессе изучения электроокисления электролитического осадка золото-палладий использован в качестве рабочего – графитовый электрод, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный. Показано, что при любом соотношении золота и палладия на вольтамперной зависимости наблюдается перекрывание максимумов. Образование одного максимума на вольтамперной зависимости происходит при значительных содержаниях золота и палладия.

Ключевые слова:

Золото, палладий, твердый раствор, бинарный сплав, микроосадок, инверсионная вольтамперометрия.

Key words:

Gold, palladium, solid solution, binary alloy, microdeposit, stripping voltammetry.

Введение

Осадок, полученный электролитически на поверхности электрода, часто не соответствует фазовым структурам сплавов, получаемых сплавлением [1]. При электроосаждении металлов из водных растворов на поверхности электрода возможно возникновение метастабильных пересыщенных твердых растворов или различных промежуточных структур, которые невозможно получить сплавлением. Ионы палладия (II) и золота (III) восстанавливаются на поверхности электродов до элементарного состояния, образуя микроосадок. На анодной ветви фиксируются максимумы, как каждого компонента, так и перекрывающиеся сигналы компонентов сплава.

Для изучения фазового состава образующихся бинарных электролитических микроосадков в рамках метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ) затруднительно использовать такие методы как рентгенофазовый анализ или электронография. Это связано с тем, что электролитические осадки образуют тонкую пленку.

Целью данной работы являлось исследование процесса электроокисления бинарного электролитического микроосадка золото-палладий с поверхности графитового электрода и способа расчета величины смещения потенциала с использованием метода инверсионной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперметрических анализаторов ТА-2 и ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ). Электродом сравнения

служил хлоридсеребряный (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl. Основные растворы, используемые в исследовании, готовили разбавлением стандартных растворов в виде PdCl₄²⁻ в 1 М HCl. Аналогично готовили растворы, содержащие различные количества AuCl₄⁻. Все реактивы использовали марки «х.ч.» или «ос.ч.». Электрохимическую очистку поверхности электродов проводили в течении минуты при потенциале плюс 1,0 В в фоновом электролите или механически, шлифуя электрод о плотную фильтровальную бумагу. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами. Все работы проводились при нормальных условиях.

Результаты и их обсуждение

Система золото-палладий. В качестве фонового электролита применяли 1 М раствор HCl, потенциал электролиза $E = -1,0$ В, время электролиза $\tau_s = 100$ с, скорость развертки 80 мВ/с, электроокисление осадков проводили при линейном изменении потенциала от 0,0 до +1,0 В.

Характерные вольтамперные зависимости электроокисления электролитического микроосадка золото-палладий с поверхности графитового электрода были получены в работе [2]. Вольтамперные зависимости электроокисления микроосадка представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, после электроконцентрирования золота (III) и палладия (II) на поверхности графитового электрода с последующей анодной разверткой потенциалов наблюдается образование налагающихся максимумов (рис. 1, кривая 3). Так как компоненты сплава электроокисляются при близких потенциалах, можно предположить, что на поверхности электрода образуется би-

нарный сплав. Вольтамперные зависимости бинарного электролитического микроосадка с различным соотношением компонентов представлены на рис. 2 (кривые 2–4).

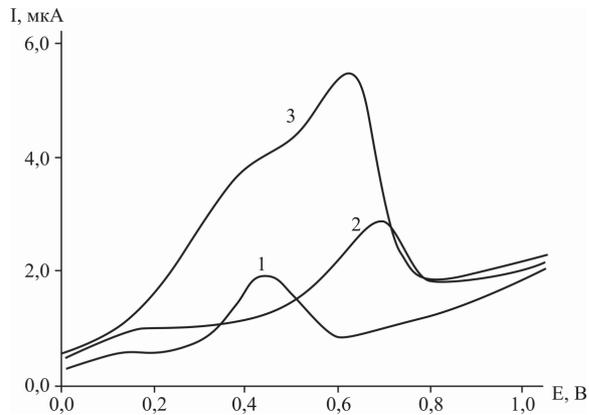


Рис. 1. Вольтамперные зависимости электроокисления: 1) палладий; 2) золота; 3) бинарного сплава золото-палладий

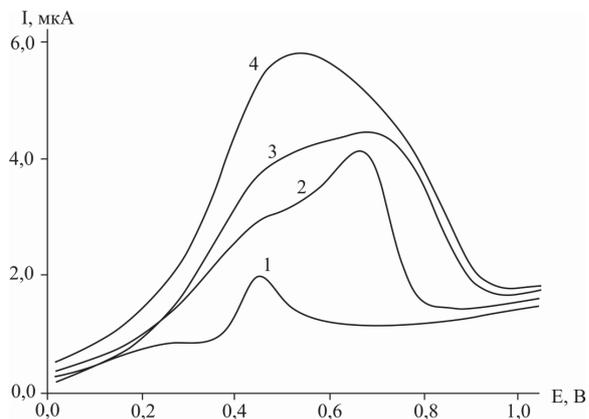


Рис. 2. Вольтамперограммы бинарного электролитического осадка, $C_{Pd^{2+}}=0,05$ мг/дм³ и $C_{Au^{3+}}=0,05$ мг/дм³. Соотношение $C_{Pd^{2+}}:C_{Au^{3+}}$: 1) 1:0; 2) 1:1; 3) 2:1; 4) 3:1

Как видно из рис. 2, электроокисление палладия из бинарного микроосадка происходит при потенциалах, отличных от потенциалов электроокисления палладия. На вольтамперограммах наблюдается два налагающихся друг на друга максимума компонентов бинарного сплава палладий-золото. При больших концентрациях растворение компонентов сплава происходит при одном потенциале (рис. 2, кривая 4).

Максимум (рис. 2, кривая 1) при потенциале +0,45 В соответствует процессу электроокисления палладия, осажденного на поверхности ГЭ. Максимум при потенциале $+0,50 \pm 0,05$ В зависит как от концентрации ионов палладия (II), так и от концентрации ионов золота (III).

При увеличении содержания ионов палладия (II) в растворе, а, следовательно, и в электролитическом микроосадке, характер вольтамперных зависимостей изменяется до образования одного максимума при более положительном потенциале $\sim 0,55$ В (рис. 2, кривая 4).

Из вольтамперных зависимостей, рис. 2 (кривые 2–4), следует, что в условиях постоянного количества золота и переменного количества палладия в осадке, рост максимума тока окисления палладия не пропорционален. Данный эффект наблюдается, если анодные максимумы на вольтамперной зависимости обусловлены неселективным электрорастворением компонентов из бинарного микроосадка. Потенциалы анодных максимумов зависят от изменения содержания металлов в электролитическом микроосадке, что наблюдается на вольтамперных зависимостях, представленных на рис. 1 и 2.

Известно, что палладий и золото образуют между собой твердый раствор с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге [3].

При электроокислении палладия с поверхности графитового электрода максимум наблюдается при потенциале +0,45 В, а из микроосадка с золотом происходит смещение потенциала максимума электроокисления палладия в область положительных потенциалов. Если рассматривать, что основное изменение равновесного потенциала палладия связано с отклонением от идеальности при образовании микроосадка, то величина смещения равновесного потенциала (ΔE°) палладия из сплава с золотом может быть рассчитана из термодинамического соотношения:

$$\Delta G_{cm}^0 = -X_{Pd} z F \Delta E^\circ, \quad (1)$$

где ΔG_{cm}^0 – изменение парциальной молярной свободной энергии Гиббса при смешении компонентов в сплаве; X_{Pd} – мольная доля палладия в сплаве; z – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея; ΔE° – смещение равновесного потенциала, в стандартных условиях.

Смещение равновесного потенциала будет происходить в область анодных потенциалов на величину:

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta \bar{G}_{cm}^0}{X_{Pd} z F}, \quad (2)$$

Предполагается, что смещение потенциала максимума электроокисления палладия из микроосадка с золотом происходит симбатно смещению равновесного потенциала палладия, что дает возможность по изменению потенциала анодного максимума электроокисления палладия из микроосадка с золотом оценить мольную долю компонента в сплаве. Использование программы математического разделения максимумов позволяет достаточно точно определить потенциал максимума электроокисления индивидуального компонента сплава и оценить содержание компонента в сплаве, используя площадь под анодным максимумом. По экспериментальным данным была построена зависимость смещения потенциала максимума тока электроокисления палладия (ΔE_{cm}) при его электроокислении из сплава по сравнению с потенциалом максимума тока электроокисления палладия от мольной доли палладия в сплаве (X_{Pd}) (рис. 3).

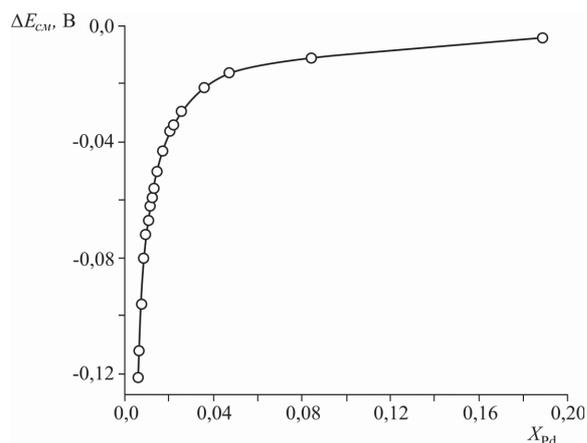


Рис. 3. Зависимость смещения потенциала максимума электроокисления палладия от его мольной доли в микроосадке с золотом

Ранее было показано [4], что смещение потенциала анодного максимума при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения (ИМС) может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{\text{на}} = E_{\text{на}} - E_{\text{на}}^{\text{см}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{\text{см}}, \quad (3)$$

где $E_{\text{на}}$ – потенциал анодного максимума электроокисления палладия с поверхности графитового электрода; $E_{\text{на}}^{\text{см}}$ – потенциал анодного максимума тока при его селективном электроокислении из микроосадка золото-палладий; $\varepsilon_{\text{см}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве, F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура; z – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Согласно [5], теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи между металлами в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [5]:

$$\varepsilon_{\text{см}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{A-A}} + \varepsilon_{\text{B-B}}) + 100(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2 - 6,5(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^4, \quad (4)$$

где $\varepsilon_{\text{A-A}}$, $\varepsilon_{\text{B-B}}$ – энергия разрыва связи металл-металл, χ_{A} , χ_{B} – электроотрицательности компонентов сплава.

Нами предложено применить уравнения (3) и (4) для расчета энергии смешения твердого раствора при образовании сплава золото-палладий. Для этого были использованы энергии разрыва связи металл-металл: $\varepsilon_{\text{Au-Au}} = 225,7$ кДж/моль;

$\varepsilon_{\text{Pd-Pd}} = 62,7$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{\text{Pd}} = 2,2$; $\chi_{\text{Au}} = 2,4$ [6].

Рассчитанная теплота смешения компонентов золота и палладия равна 148,77 кДж/моль. В источнике [6] приводятся энергия образования связи золото-палладий, равная $154,56 \pm 21$ кДж/моль и определенная масс-спектрометрическим методом. Как видно из сравнения приведенных значений экспериментальная и рассчитанная по уравнению Полинга величины оказались близкими.

В таблице приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных максимумов токов электроокисления палладия из бинарного сплава с золотом.

Таблица. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов электроокисления палладия из бинарного сплава с золотом.

X_{Pd}	$-\Delta E_{\text{см}}, \text{ В}$	$E_{\text{п расч}}, \text{ В}$	$E_{\text{п эксп}}, \text{ В}$
0,168	0,019	0,47	0,420
0,285	0,033	0,48	0,448
0,376	0,051	0,50	0,472
0,444	0,077	0,52	0,494
0,500	0,11	0,56	0,538
0,544	0,17	0,62	0,589
0,584	0,20	0,65	0,630
0,616	0,26	0,71	0,680
0,688	0,31	0,76	0,740

Из полученных данных можно предположить, что, на поверхности графитового электрода формируется электролитический микроосадок золото-палладий. На вольтамперной зависимости при электроокислении микроосадка наблюдаются перекрывающиеся максимумы тока палладия и золота. При значительных количествах палладия или золота в микроосадке образуется один общий максимум электроокисления.

Выводы

1. С помощью метода инверсионной вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение микроосадка золото-палладий на поверхности графитового электрода.
2. Показано, что при различном соотношении компонентов в сплаве золото-палладий чаще всего наблюдается неразрешенный анодный максимум, после разделения которого можно определить мольную долю компонента в сплаве.
3. Использование уравнения Полинга с данными эксперимента, полученными при электроокислении микроосадка золото-палладий, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде микроструктурных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
2. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Карачаков Д.М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 1. – С. 52–56.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
4. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
5. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

Поступила 13.04.2012 г.

УДК 544.653.22

ПРИМЕНЕНИЕ In В КАЧЕСТВЕ МЕТАЛЛА-АКТИВАТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕМ СЫРЬЕ

Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: emg87@mail.ru

Предложен способ определения платины в золотосодержащем сырье методом инверсионной вольтамперометрии. В связи с тем, что платина не окисляется с поверхности графитового электрода, в качестве металла-активатора предложен индий. Показано, что при соотношении содержаний индия и платины 50000:1 на вольтамперной зависимости образуется максимум, который может быть использован в аналитических целях. Ионы золота (III) в растворе оказывают мешающее влияние при определении платины в геологических объектах. Золото, присутствующее в минеральном сырье, восстанавливали, используя ультрафиолетовое облучение.

Ключевые слова:

Индий, платина, интерметаллическое соединение, бинарный сплав, инверсионная вольтамперометрия.

Key words:

Indium, platinum, intermetallic compound, binary alloy, stripping voltammetry.

Введение

Из литературных данных известно, что определение низких содержаний платины (IV) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) возможно только после электровосстановления ее ионов в сплав с электроотрицательным металлом с последующим селективным электроокислением из сплава электроотрицательного компонента. В работе [1] показана возможность ИВ-определения платины после ее электроконцентрирования в сплав со свинцом, кадмием и медью. Более низкие содержания платины в рудах удается определить методом ИВ при электроконцентрировании ионов платины в сплав с ртутью [2, 3]. В работе [4] описана методика ИВ-определения платины в минеральном сырье по максимуму селективного электроокисления ртути из интерметаллических соединений (ИМС) с платиной. Недостатком всех этих методов является появление на вольтамперных зависимостях нескольких максимумов, обусловленных селективным электроокислением электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС с платиной. Ранее [1] для количественного определения платины в водных растворах измеряли площадь под максимумами.

Целью работы было количественное определение платины в золотосодержащем сырье при использовании индия в качестве металла-активатора с измерением высоты максимума тока после электроконцентрирования его в сплав с платиной.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперметрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике [5]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией электрода в течение 60 с при 1,05 В. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 см³. Платину (IV) определяли на фоне 1 М HCl. Основные растворы, используемые для оценки содержания платины в пробе, готовили разбавлением стандартных образцов 1 М HCl. Все реактивы использовали в ходе пробоподготовки марки «х.ч.» или «ос.ч.». Приготовленные растворы осуществлялось с использованием бидистиллированной воды. Измерения проводи-

лись при нормальных условиях. В качестве источника ультрафиолетового облучения (УФО) применяли ртутную лампу низкого давления, мощностью 20 Вт, основной спектр ~ 254 нм, плотность светового потока 6 мВт/см^2 , расстояние от источника излучения до раствора 10 см. Измерения освещенности проводились люксметром AR813A. Для контроля точности результатов анализа использовали стандартные образцы сульфидных медно-никелевых руд ГСО 927-76 (ВП-2) и ГСО 519-88 (СТ-2), ГСО 2532-83 (ШТ-1), ГСО 8772-2006 (СОП 108.1).

Результаты и их обсуждение

Определение платины (II и IV) в растворах с использованием инверсионной вольтамперометрии возможно только с электроотрицательным металлом осажденным на поверхность графитового электрода с последующим селективным электроокислением сплава. В качестве электроотрицательного металла был выбран индий, фоновый электролит – 1 М HCl, потенциал электролиза $E = -1,2$ В, время электролиза $\tau_s = 100$ с, скорость развертки 80 мВ/с . Вольтамперные зависимости электроокисления осадка индия приведены на рис. 1.

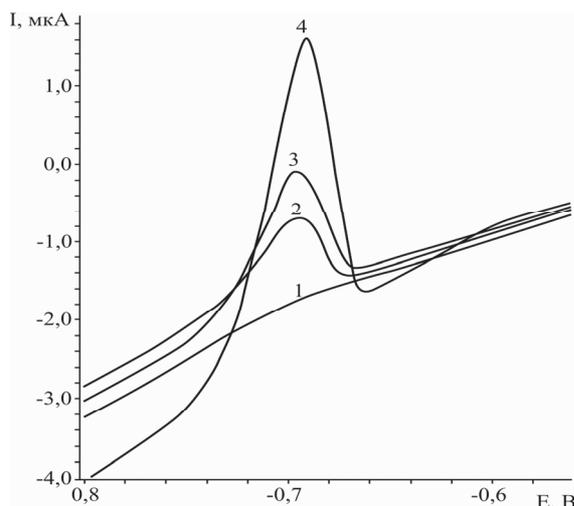


Рис. 1. Вольтамперные зависимости электроокисления индия с поверхности графитового электрода, $C_{\text{In(III)}}$, г/дм³: 1) 0,0; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,5

Как видно из рис. 1, анодный максимум тока индия с поверхности графитового электрода наблюдается при потенциале $-0,7$ В.

На рис. 2 представлена зависимость потенциала электроконцентрирования от тока анодного максимума индия ($C_{\text{In(III)}} = 0,5 \text{ г/дм}^3$).

Как видно из рисунка наибольшее значение тока анодного максимума индия наблюдается при потенциале $-1,2$ В.

При совместном электроконцентрировании платины с индием на анодной вольтамперной зависимости наблюдаются несколько максимумов [6], зависящих как от концентрации ионов платины (IV) в растворе. Данные максимумы образуются при соотношении концентраций In:Pt в растворе начиная с 5000:1 соответственно.

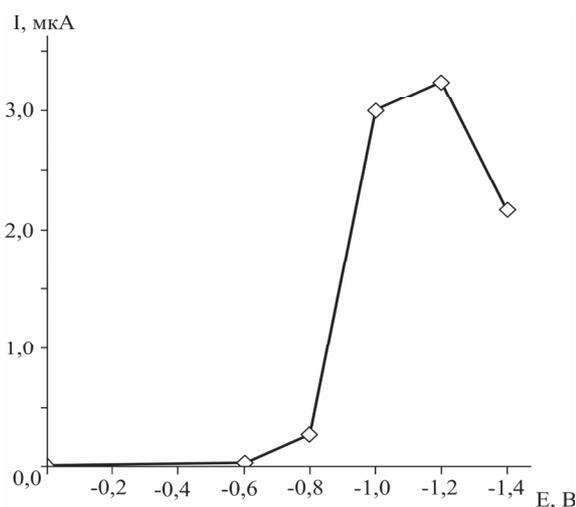


Рис. 2. Зависимость тока электроокисления осадка индия при изменении потенциала электроконцентрирования

При определении содержаний ионов платины в растворе использовать несколько анодных максимумов не удобно, т. к. необходимо проводить измерение площади под всеми максимумами. Замечено, что количество максимумов на анодной вольтамперной зависимости не зависит от потенциала электроконцентрирования, но зависит от соотношения концентраций ионов индия и платины в растворе. При соотношении компонентов в растворе больше, чем $C_{\text{In}}:C_{\text{Pt}} = 50000:1$, на вольтамперных зависимостях наблюдается только один максимум электроокисления индия из ИМС с платиной (рис. 3).

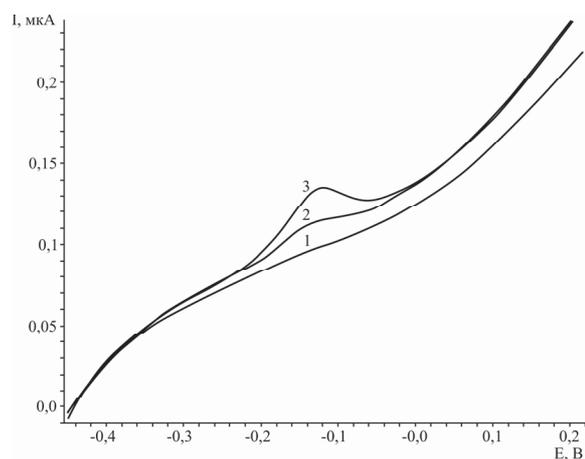


Рис. 3. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка индий-платина с поверхности графитового электрода – $C_{\text{In}}:C_{\text{Pt}} = 50000:1$. Кривая 1 – фон 1 М HCl, кривая 2 – добавка платины (IV) $0,02 \text{ мг/дм}^3$, кривая 3 – добавка платины (IV) $0,04 \text{ мг/дм}^3$

Из рис. 3 видно, что потенциал максимума селективного электроокисления индия из ИМС с платиной равен $-0,14$ В. Все дальнейшие исследования проводились при содержании ионов индия в растворе $0,5 \text{ г/дм}^3$.

В работе [6] показано, что наблюдаемый анодный максимум при потенциале $-0,14$ В отвечает интерметаллическому соединению состава PtIn и процессу селективного электроокисления индия из данного ИМС с платиной.

На рис. 4 представлена зависимость тока селективного электроокисления индия из ИМС с платиной от концентрации ионов платины (IV) в растворе.

Как видно из рис. 4, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между током анодного максимума и концентрацией ионов платины (IV) в растворе на всем участке изученных концентраций. Полученный линейный диапазон концентраций может быть использован для определения содержания платины в минеральном сырье.

Для перевода платины из минерального сырья в раствор использовали смесь кислот, готовящуюся из 37 % HCl и 100 % HNO₃ в соотношении 3:1. После упаривания раствора до минимального остатка и разбавления дистиллированной водой, полученную смесь фильтровали через фильтр «синяя лента». Затем осаждали мешающие компоненты пробы 3 % раствором NaOH. Осадок отфильтровывали, а раствор выпаривали с добавлением воды для удаления нитрат-ионов. Сухой остаток разбавляли фоном (1 М HCl) и проводили ИВ-определение платины [7].

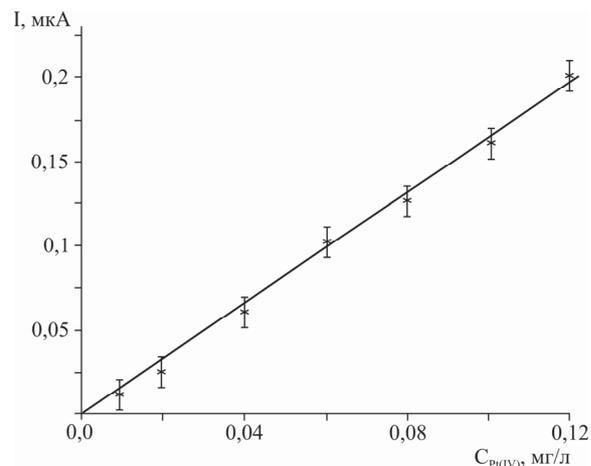


Рис. 4. Зависимость тока анодного максимума индия от концентрации ионов платины (IV) в растворе

Совместно с платиной после стадий пробоподготовки и отделения благородных и неблагородных компонентов пробы в растворе могут содержаться ионы золота (III). Как следует из литературного обзора [4], при определении ионов платины (IV) по максимумам селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной мешающим элементом является золото. В [4] мешающее влияние золота устраняли с помощью соли Мора с добавлением шавелевой кислоты и последующего нагревания.

При добавлении ионов золота (III) в раствор содержащий ионы индия (III) и платины (IV), наблюдался слабо выраженный максимум при потен-

циале $-0,14$ В. Дальнейшее добавление ионов платины в раствор приводит к неравномерному росту и искажению формы максимума. Можно сделать вывод о том, что ионы золота (III) оказывают мешающее влияние при ИВ-определении платины (IV). В работе [8] показано, что золото (III) легко восстанавливается до металла, если в течении 5...10 мин пробу облучать, используя ультрафиолетовое излучение в присутствии восстановителя (шавелевая кислота кристаллическая, 0,2 г). Восстановленные ионы золота (III) до компактного состояния не мешают дальнейшему ИВ-определению ионов платины (IV).

Точность результатов ИВ-определения платины в минеральном сырье проверена путем проведения сравнительных анализов аттестованных стандартных образцов, содержащих известные количества платины.

Результаты определения платины по максимуму селективного электроокисления индия из ИМС с платиной в ряде стандартных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оценка точности определения ионов платины (IV) методом ИВ по результатам анализов стандартных образцов

Объект исследования – стандартные образцы	Содержание Pt в стандартных образцах, г/т	Найдено Pt, г/т	$S_r(t_{0,95}), n=8$	$\varepsilon, \%$
ШТ-1	16,60	16,30±2,00	0,84	12
СОП 108.1	2,50	2,10±0,50	0,21	20
ВП-2	2,64	2,23±0,70	0,30	31
СТ-2	2,5·10 ⁻²	(2,3±0,6)·10 ⁻²	0,25	26

$S_r(t_{0,95})$ – среднеквадратичная ошибка средней арифметической величины; ε – относительная погрешность результата измерений.

Из табл. 1 видно, что результаты, полученные по предложенной нами методике определения платины, хорошо согласуются с их паспортными данными стандартных образцов.

В табл. 2 приведены данные по оценке точности определения ионов платины (IV) методом «введено-найденно».

Таблица 2. Оценка точности определения ионов платины (IV) с использованием инверсионной вольтамперометрии методом «введено-найденно»

Введено $C_{Pt(IV)}$, мг/л	Найдено $C_{Pt(IV)}$, мг/л	N	$S_r(t_{0,95})$	$\varepsilon, \%$
0,1	0,13±0,01	9	0,033	7,6
0,5	0,47±0,02	7	0,015	4,2
0,9	0,93±0,04	8	0,024	5,5
1,3	1,29±0,03	9	0,023	5,4

Из табл. 2 видно, что оценка точности результатов определения платины не превышает погрешности 8 %.

Таблица 3. Результаты сравнительного анализа определения платины в золоторудном минеральном сырье с использованием инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии

Рудный материал	№ пробы	Определенное содержание Pt, г/т методами	
		Инверсионная вольтамперометрия	Атомно-абсорбционная спектроскопия
Пирит	50-Т	0,2	0,15
	57-Т	0,5	0,33
	88-Т	0,4	0,3
	107-Т	0,3	0,4
Арсенопирит	113-Д	0,3	0,2
	153-Д	0,1	0,1
	194-Д	0,5	0,35
	5216-Д	0,3	0,23
	АФ-3	0,9	0,75
	АФ-4	0,7	0,6

В табл. 3 представлены результаты ИВ-определения платины в золоторудном минеральном сырье, представленном пиритом и арсенопиритом после фотохимического восстановления ионов золота в растворе.

Как следует из табл. 3, сравнивая полученные результаты с использованием инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии наблюдаются хорошо согласующиеся данные определения платины в руде. Предложенная методика ИВ-определения платины в золотосодер-

жащем минеральном сырье по высоте максимума селективного электроокисления индия из сплава с платиной может быть использована для контроля содержания ее в геологических объектах.

Выводы

1. Предложено использование индия, как металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье, так как платина не окисляется с поверхности графитового электрода.
2. При соотношении содержания In:Pt 50000:1 на вольтамперной зависимости образуется один максимум, который может быть использован при определении платины в золотосодержащем сырье.
3. Показано, что золото не оказывает мешающего влияния на определение платины (IV) в минеральном сырье, после его фотохимического восстановления, что дает преимущество перед другими методиками.
4. Предложена методика инверсионно-вольтамперометрического определения платины (IV) в рудном материале по максимуму электроокисления индия из сплава с платиной позволяющая снизить предел обнаружения содержания до 1,7 мг/т, рассчитанного по 3 σ -критерию. Использование индия в качестве металла-активатора упрощает и улучшает метрологические характеристики методики определения платины в золоторудном минеральном сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–838.
2. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32. – № 10. – С. 1980–1983.
3. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т. 46. – № 10. – С. 1910–1913.
4. Смышляева Е.А., Колпакова Н.А., Каминская О.В. Вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – № 3. – С. 94–96.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.
6. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
7. Способ определения платины в рудах методом инверсионной вольтамперометрии: Патент 2426108 Рос. Федерация. № 2010117531; заявл. 30.04.10; опубл. 10.08.11, Бюл. № 22. – 6 с.
8. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M. Determination of Palladium by Stripping Voltammetry in Raw Gold Ores // Journal of Analytical Chemistry. – 2009. – V. 64. – № 1. – P. 44–47.

Поступила 13.04.2012 г.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА СВИНЦА И ДВУБРОМИСТОГО ДИМЕТИЛСВИНЦА С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО) РЕЗОРЦИНОМ

И.И. Жерин, О.С. Андриенко*, Н.Б. Егоров, Д.В. Индык, Г.Н. Амелина, Д.В. Акимов

Томский политехнический университет
*Институт оптики атмосферы СО РАН г. Томск
E-mail: gerinii@tpu.ru

Описана методика спектрофотометрического определения бромида свинца (II) и двубромистого диметилсвинца (II) с 4-(2-пиридилазо) резорцином. Получены спектры светопоглощения бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином, рассчитаны значения молярного коэффициента светопоглощения для комплексов бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином.

Ключевые слова:

Тетраметилсвинец, бромирование, 4-(2-пиридилазо) резорцин, бромид свинца (II), двубромистый диметилсвинец (II).

Key words:

Tetramethyllead, bromination, 4-(2-pyridylazo) resorcinol, lead bromide, dimethyllead bromide.

Известно, что в качестве рабочего вещества при разделении изотопов свинца в центрифугах используют пары тетраметилсвинца [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к этапу перевода изотопнообогащенного тетраметилсвинца в товарную форму, металлический свинец, являются низкая степень потерь, а также химическая чистота целевого компонента. [2] Для проведения работ по созданию метода получения изотопнообогащенного металлического свинца из изотопнообогащенного тетраметилсвинца, отвечающего требованиям, стоит задача изучения кинетических характеристик реакции бромирования тетраметилсвинца в растворе четыреххлористого углерода. Исходя из термодинамических расчетов [3] в результате бромирования тетраметилсвинца образуются следующие продукты: $Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$. Для количественного определения продуктов бромирования тетраметилсвинца в четыреххлористом углероде был выбран метод спектрофотометрического определения как наиболее удобный и в то же время позволяющий с большой точностью провести количественное определение.

Известна методика одновременного определения продуктов деалкилирования тетраалкилп्लумбанов [4], в частности Pb^{2+} и $2RPb^{2+}$ ионов (где R – алкильный радикал) с 4-(2-пиридилазо) резорцином (ПАР) при 520 нм в щелочной среде. В основе данной методики лежит способность ПАР образовывать окрашенные комплексы с ионами Pb^{2+} и $2RPb^{2+}$, а также способность этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) маскировать ион Pb^{2+} . Таким образом, измерение интенсивности производится перед добавлением ЭДТА в раствор и после. Ион $3RPb^{2+}$ не образует комплексов с ПАР. Недостатком данного метода является применение небезопасного реагента – KCN, а также отсутствие возможности применять метод для количественного анализа в случаях, когда концентрация исходного вещества, тетраметилсвинца, неизвестна. В работе [3] также не определен молярный коэффици-

ент светопоглощения комплексов Pb^{2+} и $2RPb^{2+}$ с ПАР. Методика определения концентрации Pb с ПАР в водных растворах, а также значение молярного коэффициента светопоглощения комплекса Pb с ПАР приведено в работе [5] и соответствует $3,7 \cdot 10^4$ л·моль·см⁻¹ при $\lambda_{max} = 520$ нм. Применение на практике приведенных в работе данных для количественного анализа затруднено ввиду того, что комплексы ПАР с различными соединениями, содержащими ион Pb^{2+} не дают максимум светопоглощения при одинаковой длине волны.

Цель настоящей работы – разработка методики спектрофотометрического определения концентрации бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином в водных растворах.

Материалы и реактивы

В работе использовали ПАР квалификации «ч.д.а.», цитрат аммония «х.ч.», хлорид аммония «ч.д.а.», нитрат свинца «ч.д.а.», триметилбромид свинца 97 %, предоставленный фирмой Sigma-Aldrich CAS# 6148-48-7, бром «х.ч.», HBr «ч.д.а.», тетраметилсвинец, CCl_4 «ч.д.а.». Буферный раствор pH 10 готовили по методике [6]. Для фотометрического определения применялся спектрофотометр марки Thermal visio «Evolution 600». Взвешивание производилось на аналитических весах марки CHAUS Plus AP 250D.

Для получения $Pb(CH_3)_2Br_2$ тетраметилсвинец, растворенный в тетрахлориде углерода подвергался бромированию 10 % раствором брома в четыреххлористом углероде с превышением количественно над стехиометрическим в 2 раза при температуре 20 °С в круглодонной колбе, после чего избыток брома и растворитель отгоняли при разряжении 0,1 Па. Полученный порошок белого цвета подвергали качественному определению дитизионовым методом [8], инфракрасные спектры сравнивались с приведенными в работе [7]. В результате был сделан вывод, что белый порошок – это $Pb(CH_3)_2Br_2$.

Для получения $PbBr_2$ нитрат свинца растворяли в воде. Бромирование нитрата свинца проводили при помощи HBr . Хлопья белого цвета, выпавшие в осадок, фильтровали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой. Полученные прозрачные кристаллы подвергали сушке при $20^\circ C$ в эксикаторе в течении суток без доступа солнечного света.

Построение градуировочного графика

Для приготовления стандартного раствора навеску, содержащую одно из определяемых веществ ($Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$ или $PbBr_2$), помещали в мерную колбу объемом 1 л, добавляли 5 мл 33 % водного раствора цитрата аммония, 50 мл буферного раствора и перемешивали в течении 10 мин до полного растворения. После чего раствор доводили дисцилированной водой до метки перемешивая. Для каждого из определяемых веществ ($Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$, $PbBr_2$) стандартный раствор готовили трижды. В таблице 1 приведены составы стандартных растворов.

Таблица 1. Состав стандартного раствора для построения градуировочного графика

Стандартный раствор №	Содержание целевого вещества, мг
$Pb(CH_3)_2Br_2$	
1	43,083
2	39,125
3	41,286
$Pb(CH_3)_3Br$	
4	36,367
5	37,184
6	34,755
$PbBr_2$	
7	40,407
8	40,523
9	40,217

Для построения градуировочного графика в интервале содержаний $(10...100) \cdot 10^{-6}$ г в пересчете на металлический свинец для каждого из соединений ($Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$, $PbBr_2$) готовили 5 мерных колб объемом 25 мл, в каждую из которых из стандартного раствора отбирали аликвоту, после чего добавляли 4 мл 0,1 М водного раствора ПАР, 10 мл буферного раствора и доводили до метки водой. Спектрофотометрическое определение относительно холостой пробы, содержащей 4 мл 0,1 М водного раствора ПАР, 10 мл буферного раствора, 9 мл H_2O проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

В ходе построения градуировочного графика измерение интенсивности светопоглощения для каждой из точек производили тоекратно. На основании среднего значения максимума интенсивности пика для каждой точки градуировочного графика производился расчет молярного коэффициента светопоглощения, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты спектрофотометрического измерения $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$ с ПАР при $\lambda_{max}=514$ нм $\lambda_{max}=525$ нм

№№ проб	Содержание в пробе, мкг		Оптическая плотность	Молярный коэффициент светопоглощения, л·моль·см ⁻¹
	Определяемого вещества	Свинца металлического		
Стандартный раствор № 1. $Pb(CH_3)_2Br_2$				
1	193,88	101,19	0,793	40579
2	150,8	78,7	0,618	40698
3	107,71	56,21	0,420	38702
4	64,63	35,52	0,243	37268
5	21,54	11,24	0,094	43156
Стандартный раствор № 2. $Pb(CH_3)_2Br_2$				
1	176,06	91,89	0,713	40165
2	136,94	71,47	0,569	41240
3	97,81	51,05	0,401	40689
4	58,69	32,255	0,250	42335
5	19,56	10,21	0,078	39742
Стандартный раствор № 3. $Pb(CH_3)_2Br_2$				
1	185,78	96,96	0,757	40443
2	144,49	75,41	0,588	40389
3	103,21	53,87	0,415	39908
4	61,93	34,03	0,243	38893
5	20,64	10,78	0,086	41511
Стандартный раствор № 7. $PbBr_2$				
1	181,83	102,66	0,788	39779
2	141,42	79,84	0,533	34579
3	101,02	57,03	0,366	33273
4	60,61	34,22	0,196	29670
5	20,20	11,41	0,022	10142
Стандартный раствор № 8. $PbBr_2$				
1	182,36	102,95	0,788	35991
2	141,83	80,07	0,533	33811
3	101,3	57,2	0,366	33388
4	60,79	34,32	0,196	28931
5	20,26	11,44	0,022	23245
Стандартный раствор № 9. $PbBr_2$				
1	180,98	102,17	0,682	34559
2	140,76	79,47	0,517	33699
3	100,54	56,76	0,389	35498
4	60,33	34,06	0,194	29557
5	20,11	11,35	0,071	32244

Исходя из данных, приведенных на рис. 1, 2 можно отметить линейность зависимости D_{max} от содержания целевых компонентов в интервале содержаний $(1...10) \cdot 10^{-5}$ г в пересчете на металлический свинец. В результате расчетов среднее значение коэффициента молярного светопоглощения $Pb(CH_3)_2Br_2$ с ПАР в водных растворах составило 40381 ± 799 л·моль·см⁻¹, для $PbBr_2$ с ПАР в водных растворах 32933 ± 1487 л·моль·см⁻¹. При спектрофотометрическом определении $Pb(CH_3)_3Br$ подтвердилось, что ион $3RPb^+$ не образует комплексов с ПАР.

Контрольный анализ

Для проверки полученных данных готовили два контрольных образца с известным содержанием $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$, после чего проводили спектрофотометрическое определение содержания целевых соединений в каждом из образцов по приведенной выше методике.

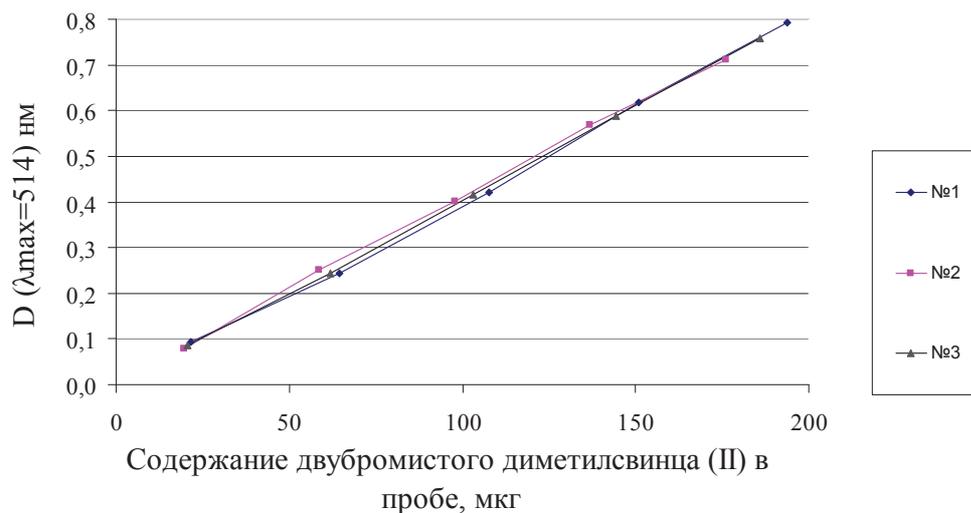


Рис. 1. Градуировочный график для стандартных растворов № 1–3

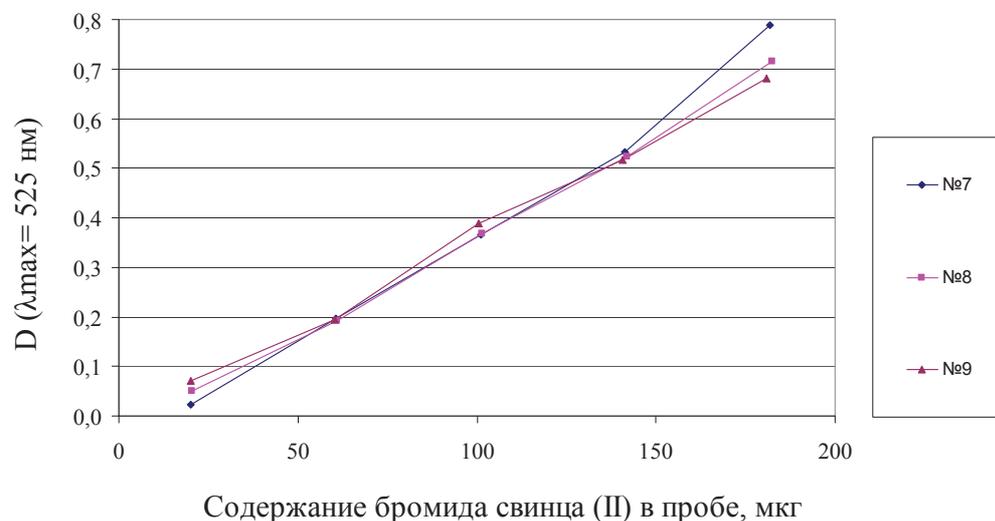
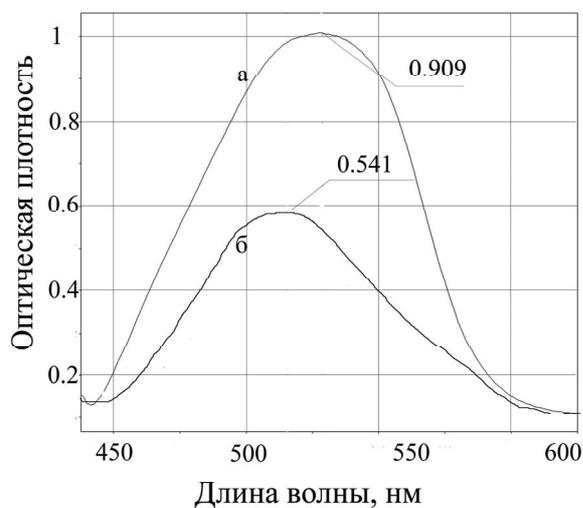


Рис. 2. Градуировочный график для стандартных растворов № 7–9

Рис. 3. Спектры светопоглощения контрольных образцов а) $PbBr_2$, б) $Pb(CH_3)_2Br_2$

Контрольному определению подвергали две пробы с содержанием 247,1 мкг $PbBr_2$ в пробе «А» и 132 мкг $Pb(CH_3)_2Br_2$ в пробе «Б». В результате при помощи приведенного выше метода спектрофотометрически (рис. 3) было определено содержание 253,2 мкг $PbBr_2$ в пробе «А» и 128,7 мкг $Pb(CH_3)_2Br_2$ в пробе «Б». Относительная погрешность составила 2,47 % для пробы «А» и 2,5 % для пробы «Б».

Выводы

1. При спектрофотометрическом определении комплексов 4-(2-пиридилазо) резорцина с двубромистым диметилсвинцом (II) и бромидом свинца (II) в водных растворах характерны максимумы светопоглощения при 514 и 525 нм, которым соответствуют коэффициенты молярного светопоглощения 40381 ± 799 л·моль·см⁻¹ для $Pb(CH_3)_2Br_2$ и 32933 ± 1487 л·моль·см⁻¹ для $PbBr_2$.
2. Относительная погрешность метода определения не превысила 2,46 % для $Pb(CH_3)_2Br_2$ и 2,5 % для $PbBr_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорсанов Г.Л., Блохин А.И., Прусаков В.Н., Чельцов А.Н. Высокообогащенный свинец-206 для малой атомной энергетики // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Докл. V Всеросс. (Междунар.) научной конф. – М., 2000. – С. 186–189.
2. Короткевич В.М. Производство изотопной продукции на Сибирском химическом комбинате // Конверсия в машиностроении. – М., 2000. – С. 53–57.
3. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Сокоиков В.Г. Получение металлического свинца из тетраметилсвинца // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 234–234.
4. Schmidt U., Huber F. Spektralphotometrische Bestimmung von Blei (II)-, sowie Dialkylblei- und Trialkylbleiverbindungen in geringen Konzentrationen // Analytica Chimica Acta. – 1978. – № 98. – S. 147–149.
5. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе. – М.: Бином, 2007. – 426 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 153 с.
7. Clark R.J.H., Alwyn G.D., Puddephatt R.J. Vibrational spectra and structures of organolead compounds // Inorg. Chem. – 1969. – V. 8. – № 3. – P. 457–463.
8. Parker W.W., Smith G.Z., Hudson R.L. Determination of mixed lead alkyls in gasoline by combined gas chromatographic and spectrophotometric techniques // Anal. Chem. – 1961. – V. 33. – № 9. – P. 1172–1175.

Поступила 28.03.2012 г.

УДК 543.422.3

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко

Томский политехнический университет
E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Исследовано взаимодействие палладия (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Найдены оптимальные условия взаимодействия металла, извлеченного из раствора матрицей, с реагентом в твердой фазе, оптические характеристики комплекса. Показана возможность твердофазно-спектрофотометрического определения палладия (II). Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ-критерию, составил 0,06 мг/л, диапазон определяемых концентраций 0,1...1,0 мг/л при объеме анализируемого раствора 50 мл.

Ключевые слова:

Палладий (II), полиметакрилатная матрица, иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, твердофазная спектрофотометрия.

Key words:

Palladium (II), polymethacrylate matrix, immobilized 1-(2-piridylazo)-2-naphthol, solid-phase spectrophotometry.

Определение палладия в природных, промышленных объектах и продуктах их регенерации является актуальной задачей. Для его определения используют физические и физико-химические методы, такие, как атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгено-флуоресцентный, кулонометрический и др. Данные методы находят применение в анализе практически всех материалов, содержащих палладий, однако их применение в анализе большого числа образцов неоправданно дорого. В аналитической химии платиновых металлов спектрофотометрические методы являются самыми распространенными вследствие их доступности, экспрессности определения и широкого интервала определяемых концентраций. Кроме того, спектрофотометрический метод можно легко приспособить для массовых анализов [1, 2]. Многие имеющиеся методы непригодны для прямого определения металла, вследствие его низкого со-

держания в объектах, поэтому необходимо его предварительное концентрирование [1, 3].

В современной аналитической химии широкое применение находят сорбционно-спектроскопические методы, позволяющие сочетать концентрирование и разделение элемента с его последующим определением непосредственно в твердой фазе, что дает возможность повысить чувствительность определения по сравнению с фотометрическими методами. Широкий выбор твердых носителей для иммобилизации реагентов, в качестве которых используют бумагу, кремнеземы, ацетилцеллюлозные мембраны, поливинилхлоридные пленки, ионообменные смолы, волокнистые материалы, наполненные ионообменниками и др., способствует развитию этих методов и их практическому использованию [2].

Реагенты для определения палладия многочисленны и относятся к различным типам соедине-

ний. Наибольшее практическое применение в качестве фотометрических реагентов находят гетероциклические азосоединения, с которыми палладий образует устойчивые комплексы. Кроме того, достоинством азосоединений является высокая контрастность реакции комплексообразования с платиновыми металлами [4]. В работах [5, 6] 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, известный и доступный реагент этой группы, иммобилизованный на триацетилцеллюлозной мембране и кремнеземе соответственно, успешно применен для определения палладия сорбционно-спектрофотометрическими методами.

Цель настоящей работы заключается в изучении возможности твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения палладия с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), иммобилизованного в прозрачную полиметакрилатную матрицу.

Экспериментальная часть

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной $0,60 \pm 0,04$ мм получали радикальной блочной полимеризацией по методике [7]. Из исходного образца вырезали пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм массой около 0,05 г. Исходный $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор реагента получали растворением его точной навески в этаноле. Рабочий $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор ПАН готовили разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой. Исходные растворы ионов металлов с содержанием 1 мг/мл готовили растворением навесок солей металлов в растворах кислот по ГОСТ 4212-76. В работе использовали ГСО состава водного раствора ионов палладия (II) с концентрацией 1 мг/см³ (Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов). Рабочие растворы ионов металлов с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов в дистиллированной воде в день эксперимента. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и использовались без дополнительной отчистки. Необходимое значение pH создавали растворами HNO₃, HCl, H₃PO₄ и NaOH и контролировали с помощью иономера И-160. Все измерения проводили при температуре 21 ± 3 °С.

Иммобилизацию ПАН в полиметакрилатную матрицу проводили его сорбцией из водно-этанольного раствора в статическом режиме в течение 3 мин, при этом матрица окрашивалась в оранжевый цвет. Взаимодействие палладия с ПАН, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу, изучали в статических условиях. Для этого матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в 50,0 мл раствора ионов палладия (II) с различной концентрацией и значением pH, перемешивали в течение 15...60 мин и регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность A в максимуме полосы поглощения комплекса палладия (II) с ПАН в полиметакрилатной матрице.

Спектры поглощения и оптические плотности растворов и полиметакрилатной матрицы измеря-

ли с помощью спектрофотометров Shimadzu UV mini – 1240 и Spekol 21. Оптические характеристики полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором палладия измеряли относительно немодифицированной полиметакрилатной матрицы.

Результаты и их обсуждение

При исследовании влияния pH раствора палладия (II) на его комплексообразование с реагентом в полиметакрилатной матрице получены спектры поглощения матриц с иммобилизованным ПАН после контакта с растворами палладия с разным pH (рис. 1). Взаимодействие палладия с иммобилизованным ПАН происходит в широком диапазоне значений pH его водных растворов. В результате контакта матрицы, модифицированной ПАН, с растворами палладия с pH 0...4 ее окраска изменяется с оранжевой на зеленую, в спектре поглощения наблюдаются максимумы при длинах волн 615 и 665 нм, вследствие образования комплекса с соотношением Pd:R 1:1(PdR⁺) [4]. При контакте матрицы с растворами палладия с pH 4...6 матрица окрашивается в буро-красный цвет, на спектрах поглощения наблюдаются максимумы поглощения при длинах волн 550, 615 и 665 нм. Взаимодействие матрицы с растворами палладия с pH 7...8 приводит к ее слабому окрашиванию в красный цвет и в спектре поглощения наблюдается небольшое плато в области 550 нм. При контакте матрицы с растворами палладия с pH >8 взаимодействие палладия с иммобилизованным ПАН не происходит, и матрица не изменяет своей окраски.

Определение палладия с использованием иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу ПАН целесообразно проводить в кислой среде. Реакция палладия с реагентом в этих условиях является очень контрастной, интервал длин волн $\Delta\lambda$ между максимумами поглощения комплекса и реагента составляет более 150 нм. Кроме того, светопоглощение реагента в максимумах светопоглощения комплекса практически равно нулю.

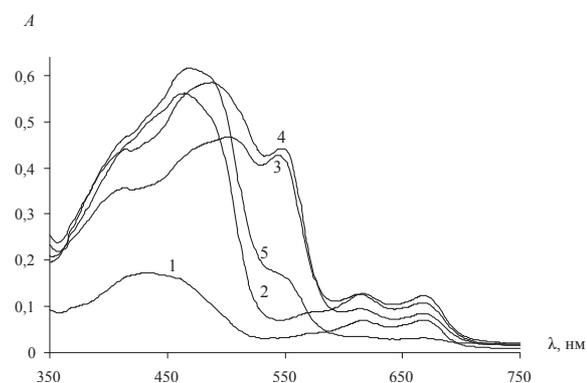


Рис. 1. Спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором палладия с различными значениями pH: 1) 1,02; 2) 3,11; 3) 4,13; 4) 6,18; 5) 8,26 ($V=50$ мл, $C_{Pd(II)}=0,5$ мг/л)

На рис. 2 представлены спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с растворами палладия различной концентрации при pH 2. В качестве аналитического сигнала выбрана оптическая плотность при длине волны 665 нм, вследствие наибольшей контрастности реакции палладия с реагентом.

Зависимость оптической плотности матрицы в максимуме поглощения комплекса палладия с ПАН от pH водного раствора палладия, представленная на рис. 3, показывает, что максимальный аналитический сигнал наблюдается в интервале pH 3...4 и укладывается в оптимальный интервал комплексообразования при определении палладия стандартной экстракционно-фотометрической методикой [8, 9].

В работе [10] установлен оптимальный интервал pH комплексообразования Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II), Mn (II), Ni (II) с ПАН, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу, соответствующий интервалу значений pH водных растворов металлов от 4 до 8. При определении палладия с использованием иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу ПАН необходимо устанавливать pH анализируемых растворов равное или меньше 3 для более избирательного извлечения палладия (II).

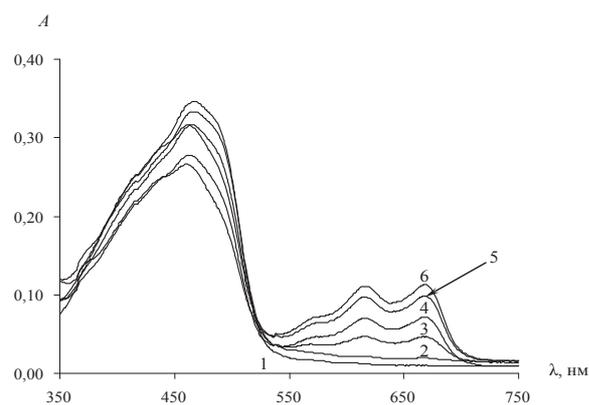


Рис. 2. Спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором палладия (II) $c_{Pd(II)}$, мг/л: 1) 0; 2) 0,10; 3) 0,25; 4) 0,50, 5) 0,75; 6) 1,00

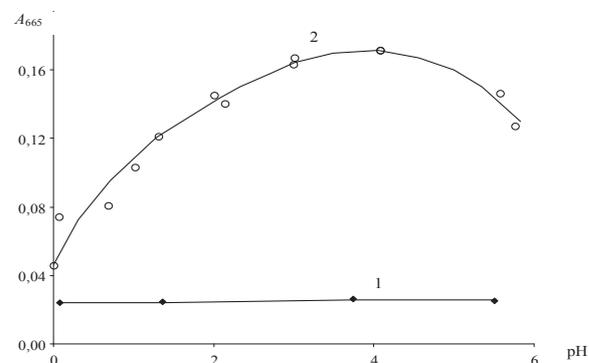


Рис. 3. Влияние pH на аналитический сигнал A_{665} полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с растворами в отсутствие (1) и присутствии 0,5 мг/л палладия (2)

Оптическая плотность полиметакрилатной матрицы при взаимодействии палладия (II) с иммобилизованным ПАН зависит от природы кислоты. Взаимодействие полиметакрилатной матрицы, модифицированной ПАН, с раствором ионов палладия в среде HCl, H₃PO₄, HNO₃ показало, что оптическая плотность максимальна в среде HNO₃, которую использовали в дальнейшей работе.

Продолжительность контакта полиметакрилатной матрицы, модифицированной ПАН, с раствором ионов палладия (II) влияет на зависимость аналитического сигнала от концентрации палладия в растворе и коэффициент чувствительности этой зависимости. Изучено время контакта матрицы с растворами ионов палладия (II) в диапазоне концентраций 0...1,0 мг/л в течение 15, 30 и 60 мин (рис. 4). Градуировочные зависимости, полученные в данных условиях, линейны. Коэффициент чувствительности у зависимостей, полученных при времени контакта матрицы с растворами палладия в течение 30 и 60 мин, практически одинаковы. В качестве оптимального времени контакта для построения градуировочной зависимости выбрано 30 мин. Уравнение градуировочной зависимости имеет вид: $A_{665} = 0,02 + 0,13 \cdot c_{Pd}$ ($r = 0,99$), где c_{Pd} – концентрация палладия (II), мг/л. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,1...1,0 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0,06 мг/л.

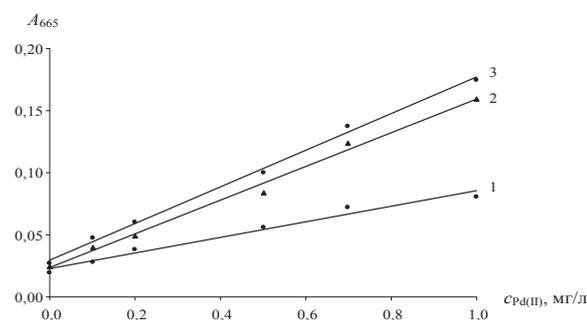


Рис. 4. Зависимость A_{665} полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН от концентрации палладия (II) в растворе при контакте в течение: 1) 15; 2) 30; 3) 60 мин ($V = 50$ мл, pH 2)

Изучено мешающее влияние посторонних ионов на комплексообразование Pd (II) с иммобилизованным ПАН в равном и 10-кратном количестве катионов Bi (III), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Ag (I), с которыми реагент образует достаточно устойчивые комплексы. Относительную погрешность определения палладия в присутствии постороннего иона определяли по формуле $\delta(\%) = [(A_i - A)/A] \cdot 100$, где A и A_i – оптическая плотность полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором ионов палладия (II) в отсутствие и в присутствии постороннего иона соответственно. Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что определению палладия особенно мешают даже сопоставимые количества Fe (III). При значениях pH анализируемых растворов 1...2 не мешают

сопоставимые количества Bi (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Ag (I), 10-кратные количества Bi (III), Ni (II), Ag (I), относительная погрешность $\pm 6\%$ наблюдается в присутствии 10-кратных количеств Co (II), Cu (II). При увеличении pH анализируемых растворов увеличивается и мешающее влияние на определение палладия равных количеств Bi (III), Co (II), Ni (II), Cu (II). Для устранения мешающего влияния Fe (III) при определении Pd (II) в выбранных условиях необходимо его предварительное отделение.

Таблица 1. Результаты определения палладия (II) в присутствии посторонних катионов (введено 0,5 мг/л палладия)

Посторонний катион Me^{n+}	Соотношение $Pd^{2+}: Me^{n+}$	$\delta, \%$		
		pH1	pH2	pH3
Fe^{3+}	1:1	-10	-14	-6
	1:10	-21	-26	-
Bi^{3+}	1:1	2	-2	-9
	1:10	-2	-3	-
Co^{2+}	1:1	0	2	6
	1:10	2	6	-
Ni^{2+}	1:1	-1	-3	-7
	1:10	-3	-4	-
Ag^+	1:1	1	-1	-2
	1:10	0	-3	-
Cu^{2+}	1:1	-2	-3	-9
	1:10	-3	-6	-

На основании проведенных исследований предложен твердофазно-спектрофотометрический метод определения палладия (II) с использованием ПАН, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу.

Методика определения. В 50 мл анализируемого раствора с содержанием палладия 0,005...0,05 мг с pH~2 (HNO_3 , контроль pH-метром) помещали пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН и перемешивали в течение 30 мин, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 665 нм. Содержание палладия находили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях.

Для проверки правильности разработанной методики использовали искусственные смеси, содержащие 0,5 мг/л палладия, в сочетании с мешаю-

щими ионами в количествах, меньших, кратных и превышающих содержание палладия. Результаты представлены в табл. 2 и свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемой методики определения палладия (II).

Таблица 2. Результаты определения палладия (II) в искусственных смесях (введено 0,50 мг/л палладия; $n=5$; $P=0,95$)

Состав смеси	Соотношение компонентов в смеси	Найдено Pd (II), мг/л	s_r
Co(II): Pd(II)	1:1	0,51 \pm 0,06	0,09
Cu(II): Pd(II)	1:1	0,49 \pm 0,03	0,05
Co(II): Cu(II): Pd(II)	0,1:0,1:1	0,52 \pm 0,04	0,06
	1:1:1	0,50 \pm 0,08	0,13
	5:5:1	0,53 \pm 0,09	0,14

Разработанная методика в сравнении с экстракционно-фотометрической методикой является более экономичной, вследствие значительного уменьшения количества необходимых для анализа реактивов, экологически безопасной, так как не требует использования токсичных растворителей, и отличается простотой выполнения анализа.

Используя полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным ПАН возможно визуальное полуколичественное определение палладия (II). Тест-определение выполняли аналогично методике твердофазно-спектрофотометрического определения. После контакта матриц с растворами палладия (II) проводили сравнение их окраски с цветовой шкалой. Цветовые шкалы сравнения получали путем сканирования образцов, полученных при построении градуировочной зависимости.

Выводы

Разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в прозрачную полиметакрилатную матрицу. Предел обнаружения составил 0,06 мг/л, диапазон определяемых концентраций 0,1...1,0 мг/л при объеме анализируемого раствора 50 мл. Показана возможность визуально-тестового определения палладия (II).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и финансовой поддержке РФФИ-12-03-90842-мол_рф_нр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Мир, 1969. – Ч. 2. – 399 с.
2. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57. – № 11. – С. 1158–1175.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
4. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1978. – 229 с.
5. Tavallali H., Jahromi M. A novel optode sensor for determination of palladium (II) in water and a hydrogenation catalyst // J. Serb. Chem. Soc. – 2009. – V. 74. – № 3. – P. 311–315.
6. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54. – № 3. – С. 263–267.
7. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ: пат. 2272284 Рос. Федерация, № 2004125304/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006. Бюл. № 8.

8. Бусев А.И., Киселева Л.В. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как реактив для определения палладия // Вестник МГУ. – 1958. – № 4. – С. 179–186.
9. Попова Т.В., Толмачев В.Л., Аль Ансари С.В., Шеглова Н.В. Экстракционно-фотометрическое определение палладия на основе реакции комплексообразования с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 4. – С. 412–416.
10. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 243–247.

Поступила 13.07.2012 г.

УДК 543.5/6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ В ПЕЛОИДАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОДНОЙ ВИБРОМАГНИТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, М.А. Тюнина, В.В. Хасанов, В.А. Данекер*

Томский государственный университет

*Томский политехнический университет

E-mail: Marinda@rambler.ru

Разработан новый экологически безопасный способ водной вибромагнитной экстракции гидрофобных и гидрофильных биологически активных веществ из пелоидов различного генезиса (сапропеля и сульфидно-иловой грязи). Разработаны методики определения полярных и неполярных липидов, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, гуминовых кислот методами хромато-масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии, ИК-спектрометрии и гравиметрии. Показана интенсификация процесса водной вибромагнитной экстракции.

Ключевые слова:

Водная вибромагнитная экстракция, липиды, жирные кислоты, хромато-масс-спектрометрия, пелоиды.

Key words:

Water vibromagnetic extraction, lipids, fatty acids, gas chromatography – mass spectrometry, peloids.

Классические методы экстракции, которые применяются при процессах переработки природного органического сырья: для получения лекарственных препаратов, косметических изделий, пищевых добавок и т. д., относятся к экстенсивным технологиям [1–3]. В настоящее время появляются новые методы переработки природного сырья (интенсивные). К ним относятся механохимические [4], а также механофизические [5–9], которые позволяют перейти к созданию интенсивных, «зеленых» технологий для получения различных продуктов функционального назначения. В монографии О.И. Ломовского и В.В. Болдырева [4] дается обстоятельный обзор механохимических подходов к переработке различного растительного сырья, торфа, углей и т. д. на основе созданных механоактиваторов различного типа (мельниц планитарного типа, вибромельниц и др.). При выделении биологически активных веществ (БАВ) из биомассы природного сырья чаще всего применяется метод ультразвуковой экстракции. Данный метод является сложным в аппаратном оформлении и дорогостоящим. Поэтому создание новых достаточно простых и эффективных экстракционных аппаратов является актуальной задачей.

При экстракции в разработанном нами многофункциональном вибромагнитном реакторе (МФВМР) [10] в качестве экстрагента использует-

ся вода, что позволяет отнести данный тип экстракции к экологически безопасным. Данный способ экстракции позволяет извлекать как гидрофильные, так и гидрофобные БАВ. Продукты экстракции характеризуются сложным органическим составом, при изучении которого требуется применение современных физико-химических методов анализа.

Целью работы является интенсифицировать процесс водной экстракции липидов из пелоидов различного генезиса с точки зрения создания новых препаратов широкого спектра действия в области здравоохранения. Разработать методику определения жирных кислот методом хромато-масс-спектрометрии, которая может быть положена в основу для написания временной фармакопейной статьи на данные препараты.

Характеристика объектов исследования

Остановимся на характеристике объектов исследования сапропеля озера Карасево (Томская область) и сульфидно-иловой грязи озера Горькое-Мамонтовское (Алтайский край). Эти два пелоида отличаются по содержанию органического и минерального состава и своим физико-химическим параметрам. В табл. 1 приведены средние величины основных физико-химических показателей пелоидов. Сапропель образуется в пресном озере гумид-

ного климата, а сульфидно-иловая грязь – в соленом озере, чаще в условиях аридного климата. Продуценты в этих озерах также разные, главными продуцентами образования сапропеля являются различные водоросли, пыльца, высшие растения, остатки животной фауны и микроорганизмы. Основными продуцентами сульфидно-иловой грязи являются остатки различных растений, в том числе высших, а также остатки животной фауны, микроорганизмы и высокая минеральная составляющая. Сам пелоид состоит из трех составляющих: минеральная (песок, глина) – кристаллический остов, детрит, который представляет собой истертые частицы сырья, и, наконец, жидкий коллоидный раствор (жидкая фаза), который содержит как водорастворимые органические вещества, так и водонерастворимые.

Таблица 1. Усредненные физико-химические показатели донных отложений озер Карасевое и Горькое-Мамонтовское

Показатели	Озеро Карасевое (сапропель)	Озеро Горькое-Мамонтовское (сульфидно-иловая грязь)
Содержание органического вещества, % на а.с.с.	54,7±0,3	4,9±0,2
Влажность, %	84,1±0,3	67,2±0,2
Зольность, % на а.с.с.	35,0±0,2	74,7±0,3
pH грязевого раствора	7,2±0,2	7,7±0,2
Объемный вес, г/см ³	0,82±0,03	1,21±0,01
Оксиды, % на а.с.с.		
Железа	5,65±0,03	0,33±0,01
Фосфора	1,16±0,02	4,91±0,03
Алюминия	1,33±0,02	0,06±0,01
Серы	0,40±0,03	2,85±0,02
Азот общий, % на а.с.с.	1,95±0,02	не определено
Карбонаты, % на а.с.с.	22,1±0,2	не определено
Сульфид железа (FeS), % на сырую грязь	не определено	0,21±0,02
Органолептические показатели:		
Цвет	темно-бурый	темно-серый
Консистенция	рыхлая	мягкая
Запах	слабо-болотный	сероводородный

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовался сапропель с влажностью 84,1±0,3 %, а сульфидно-иловая грязь – с влажностью 60,0±0,2 %. В качестве экстрагента использовалась водопроводная вода, удовлетворяющая требованиям СанПин 2.1.4.1074. Экстракция проводилась на лабораторной установке МФВМР, которая характеризуется следующими значениями параметров:

- реактор 1,5 л;
- скорость затопленных струй до 10 м/с;
- сдвиговая скорость до $15 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$;
- ускорение рабочего органа до 100 g;
- перепад давления в зоне активации до 3 атм;

- частота основного воздействия 50 Гц;
- частота модуляции основного воздействия от 0,1 до 10 Гц;
- магнитная индукция в зоне активации до 1,9 Тл.

Рассмотрим, как влияют различные параметры этого устройства на интенсификацию процесса экстракции. На скорость и выход продукта экстракции влияют размеры частиц сырья, т. е. развитая поверхность, диффузионный слой на границе раздела фаз, процессы массопереноса, структура (морфология сырья) и др. Измельчение сырья до нужных размеров можно провести с помощью мельниц различного типа. На эффективность экстракции оказывают влияние не только размеры частиц сырья, но и его морфология. Уже при размерах частиц 10 мкм и меньше клеточные перегородки оказываются разрушенными, и это влияет на выход БАВ. При экстракции в МФВМР удается усилить массообмен за счет изменения скорости затопленных струй, т. е. интенсифицировать процесс перемешивания. За счет изменения сдвиговой скорости происходит истощение диффузионного слоя. Ускорение рабочего органа обеспечивает дальнейшее диспергирование сырья, что приводит к изменению морфологии клеток (разрыв клеточных перегородок).

Соотношение сырье – экстрагент 1:2; 1:3; 1:5. Экстракция проводилась в течение 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240 мин. при температуре 25...27 °С при заданных параметрах вибромагнитного воздействия. Жидкая коллоидная фаза экстракта отделялась от твердого остатка на центрифуге ОП-8УХЛ 4.2 при 5000 об/мин. За стандартный метод экстракции липидов из природного сырья выбран метод Фолча [11]. Выделение гуминовых кислот проводилось по стандартной методике [12].

Полученные экстракты представляют собой коллоидные системы, а механизм их образования носит мицеллярный характер. Образование мицелл происходит при достижении критической концентрации мицеллообразования [13], минимальная концентрация которых может достигать 0,01...0,1 моль/л. В качестве поверхностно активных веществ в системе пелоид – вода могут выступать жирные кислоты C_{12} – C_{24} , гуминовые и фульвокислоты, а также фосфолипиды. Все эти соединения обладают одним общим признаком – амфифильностью, т. е. имеют гидрофобную и гидрофильную части. Мицеллы могут самопроизвольно сольбилизовать другие гидрофобные БАВ, например, каротиноиды, витамины и т. д. Эти образования представляют собой коллоидные частицы, размеры которых порядка 10^{-7} ... 10^{-9} м. Измерение размера коллоидных частиц в диапазоне 5...36 нм в экстракте сапропеля проводилось методом динамического рассеивания света на корреляторе «Photocor – FC».

На рисунке представлен результат измерения оптической плотности липидной фракции коллоидного экстракта в зависимости от времени вибромагнитного воздействия для соотношения сапро-

пель – вода 1:3. Для этого из аликвоты водного коллоидного экстракта липидная фракция экстрагировалась этанол-хлороформенной смесью (1:3 по объему) в равных условиях для каждого временного интервала.

Оптическая плотность измерялась на фотокориметре КФК-2-УХЛ4.2 при длине волны 440 нм и толщине кварцевой кюветы 1 см.

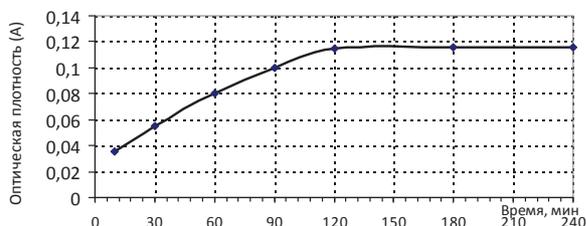


Рисунок. Зависимость изменения оптической плотности липидной фракции коллоидного экстракта сапропеля от времени вибромагнитного воздействия

В водном экстракте (соотношение сырье – вода 1:3 при 30 мин. вибромагнитного воздействия) методом гравиметрии определялся общий выход суммы экстрактивных веществ (гидрофильные и гидрофобные соединения), липидов, гуминовых кислот (табл. 2). Липиды из аликвоты водного экстракта выделяли спирто-хлороформенной смесью (1:3), трехкратно. Удаление экстрагента проводилось с помощью вакуумного ротационного испарителя при температуре 50 °С.

Таблица 2. Результаты гравиметрического определения экстрактивных веществ из пелоидов различного генезиса при доверительной вероятности $P=0,95$ и $n=3$

Исследуемые образцы	Выход липидов, % на а.с.с.	Выход гуминовых кислот, % на а.с.с.	Общий выход экстрактивных веществ, % на а.с.с.
Нативный сапропель	1,77±0,01	35,1±0,8	не определено
Нативная сульфидно-иловая грязь	0,63±0,01	2,22±0,02	не определено
Коллоидный экстракт сапропеля	1,19±0,02	не определено	2,60±0,01
Коллоидный экстракт сульфидно-иловой грязи	0,16±0,01	не определено	0,65±0,02

Методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Sorbfile» идентифицированы классы липидов водного экстракта сапропеля: углеводороды, моноглицериды, диглицериды, пигменты, эфиры стероидов, воска, жирные кислоты. Регистрацию ИК-спектров гуминовых кислот проводили с разрешением 4 см⁻¹ на спектрофотометре «Nicolette 3700» в интервале значений от 500 до 4000 см⁻¹. Отнесение полос осуществляли в соответствии с литературными данными.

Молекулярный состав жирных кислот пелоидов и их экстрактов определялся с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent. Для этого жирные кислоты переводились в метиловые эфиры.

В качестве стандарта использовались метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) фирмы Sigma – Aldrich. Условия хроматографирования: колонка Ultra 1 50 м, 200 °С / 3 min / 20° min / 290 °С / 20 min. Диапазон масс: 30–500 *m/e*, энергия ионизации 70 эВ, режим ввода пробы: с делением потока 30:1, температура источника ионов: 250 °С, скорость потока газа-носителя 1 мл/мин.

Результаты качественного и количественного анализа исследуемых образцов представлены в табл. 3. Установлено, что наиболее представительными компонентами являются пальмитиновая, стеариновая и бегеновая кислоты. Для количественной оценки МЭЖК использовался метод эталонной добавки с использованием стандарта фирмы Sigma. Снятие спектров проводилось в режиме ион селективного мониторинга по 7 характеристическим ионам *m/e*: 74, 87, 55, 41, 79, 67, 43. В качестве внешнего стандарта для насыщенных МЭЖК использовался стандарт эфира пальмитиновой кислоты. Для ненасыщенных кислот, содержащих одну двойную связь, в качестве стандарта использовался эфир олеиновой кислоты. Считалось, что изменение числа атомов углерода жирных кислот не приводит к изменению численного значения относительных коэффициентов чувствительности, а определяется наличием и количеством двойных связей.

Из табл. 3 следует, что сумма жирных кислот в сапропеле превышает их содержание в сульфидно-иловой грязи в 2 раза, а при их выделении водной вибромагнитной экстракцией – в 3 раза.

Замена органического экстрагента на воду и интенсификация водной вибромагнитной экстракции доказана следующими экспериментальными данными. Во-первых, выход липидов, полученный с помощью вибромагнитной экстракции и методом Фолча, сопоставимы (табл. 2). Замена органических экстрагентов на альтернативный в данной системе доказывается наличием высокомолекулярных кислот как насыщенного, так и ненасыщенного ряда (табл. 3), которые используются в качестве поверхностно-активных соединений. При водной вибромагнитной экстракции кроме липидов выделяются водорастворимые БАВ. Их количество сопоставимо с содержанием липидов (табл. 2). Из водорастворимых веществ определены гуминовые и гематомелановые кислоты, содержание которых в сапропеле выше в 17 раз относительно сульфидно-иловой грязи. Сравнение количественного содержания общих липидов, карбоновых кислот, содержащихся в сапропеле и сульфидно-иловой грязи, а также содержание гуминовых кислот различно, причем большее количество этих БАВ содержится в сапропеле, чем в сульфидно-иловой грязи.

Выводы

Показано, что при вибромагнитной экстракции липидов из пелоидов различного генезиса можно использовать воду, как альтернативу органическим растворителям. Вибромагнитная экстракция отно-

Таблица 3. Содержание жирных кислот в пелоидах различного генезиса и их экстрактах при доверительной вероятности $P=0,95$ и $n=3$

Жирные кислоты	$t_{дл}$, мин	Содержание жирных кислот, мг _{жк} /г _{а.с.с.}			
		Нативный сапропель	Коллоидный экстракт сапропеля	Нативная сульфидно-иловая грязь	Коллоидный экстракт сульфидно-иловой грязи
Каприновая C _{10:0}	3,4	0,0041±0,0003	–	–	–
Ундециловая C _{11:0}	3,7	0,0031±0,0003	–	–	–
Лауриновая C _{12:0}	3,9	0,019±0,004	0,024±0,003	0,011±0,004	0,0041±0,0004
Тридециловая C _{13:0}	5,6	0,010±0,005	0,047±0,002	–	–
Миристиновая C _{14:0}	5,7	0,050±0,002	0,013±0,004	0,033±0,002	0,014±0,004
Пентадециловая C _{15:0}	7,3	0,018±0,004	0,038±0,002	0,028±0,003	0,011±0,004
Пальмитолеиновая C _{16:1(9)}	8,9	0,011±0,005	0,012±0,005	0,014±0,003	0,013±0,003
Пальмитиновая C _{16:0}	9,5	0,300±0,020	0,077±0,001	0,054±0,006	0,016±0,002
Маргариновая C _{17:0}	12,6	0,012±0,005	0,045±0,002	–	–
Линолевая C _{18:2(9,12)}	15,2	0,0043±0,003	0,023±0,003	0,014±0,003	0,013±0,003
Олеиновая C _{18:1(9)}	15,6	0,012±0,005	0,033±0,003	0,021±0,002	0,027±0,002
Стеариновая C _{18:0}	17,1	0,130±0,040	0,069±0,001	0,11±0,02	0,041±0,003
Арахидиновая C _{20:0}	23,6	0,013±0,005	0,032±0,002	0,011±0,004	0,0091±0,0001
Бегеновая C _{22:0}	25,6	0,110±0,030	0,030±0,003	0,014±0,004	0,0032±0,0005
Лигноцеридиновая C _{24:0}	27,6	0,028±0,003	0,029±0,003	0,019±0,003	0,0073±0,0002
Сумма		0,720	0,470	0,330	0,159

сится к интенсивному процессу, позволяющему в одной стадии выделить как гидрофобные в мицеллярной форме, так и гидрофильные биологически активные соединения, сократить время экстракции и перейти к «зеленой» технологии. Разработанный способ водной вибромагнитной экстракции использован для получения продуктов на основе сапропеля «Паста-пелоид» и «Водный колло-

идный экстракт», применяемых в качестве косметических средств, а также для лечения кожных заболеваний и как субстанция в дополнение к классическому грязелечению. Разработанная методика определения жирных кислот методом хромато-масс-спектрометрии может использоваться для контроля качества сырья, а также при экспертизе препаратов на основе пелоидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Саратиков А.С., Буркова В.Н., Венгеровский А.И., Кураколова Е.А. Новые гепатопротективные и противовоспалительные препараты пелоидов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. – 178 с.
- Цыпленков К.В. Оптимизация технологии процесса извлечения липидов из илово-сульфидной грязи // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 18. – С. 87–94.
- Кейтс М. Техника липидологии. Выделение, анализ и идентификация липидов. – М.: Мир, 1975. – 320 с.
- Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. – Новосибирск: РАН, 2006. – 228 с.
- Водорастворимая кормовая добавка из органического сырья и способ ее получения: пат. Рос. Федерация. № 2335918; заявл. 27.03.06; опубл. 10.10.07, Бюл. № 29. – 10 с.
- Vilkhu K., Mawson R., et al. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry – A review // Innovative food science and emerging technologies. – 2008. – № 9. – P. 161–169.
- Metherel A.H., Taha A.Y., et al. The application of ultrasound energy to increase lipid extraction throughput of solid matrix samples (flaxseed) // Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids. – 2009. – № 81. – P. 417–423.
- Молчанов Г.И. Ультразвук в фармации. – М.: Медицина, 1980. – 206 с.
- Яцун С.Ф., Мищенко В.Я., Мищенко Е.В. Использование вибрационного воздействия в процессах массообмена // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. – 2008. – № 5. – С. 99–101.
- Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде: пат. Рос. Федерация. № 97363; заявл. 15.02.10; опубл. 10.09.10, Бюл. № 25. – 7 с.
- Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues // Journal of Biological Chemistry. – 1957. – № 226. – P. 497–509.
- Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 157 с.
- Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А.В., Лебедь В.И. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 72 с.

Поступила 07.09.2012 г.

УДК 678.724.23.66.095.262.002.51

СВОЙСТВА ВЫСОКОИНДЕКСНЫХ МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ «POLIMIR»

Е.М. Скворцевич, Е.О. Коваль, Э.А. Майер*

ООО «Томскнефтехим»

*Томский политехнический университет

E-mail: keo@tnhk.ru

Приведены результаты работ по расширению марочного ассортимента полиэтилена высокого давления на базе ООО «Томскнефтехим» за счет совершенствования технологического процесса. Представлено сравнение значений показателей качества производимых высокоиндексных марок полиэтилена с широко используемыми импортными аналогами.

Ключевые слова:

Полиэтилен высокого давления, структура и свойства полимера, реология расплава.

Key words:

High pressure polyethylene, structure and properties of polymer, melt rheology.

Производство полиэтилена высокого давления в ООО «Томскнефтехим» осуществляется на технологических линиях «Polimir-75» по технологии, разработанной совместно с НП «Лейна- Werke» [1]. В результате модернизации технологического процесса [2], дооснащения узла дозирования пероксидов, применения смешанного инициирования [3] улучшилась управляемость процесса и стабильность работы реактора. Данная модернизация позволила проводить работы по расширению марочного ассортимента продукции, в частности производства высокоиндексных марок полиэтилена.

Полиэтилен низкой плотности с высокими значениями показателя текучести расплава от 4 до 10 г/10 мин, также как и многие другие полимеры, используется для ламинирования методом экструзии таких материалов как бумага, алюминиевая фольга, картон и других. Данные покрытия используют как адгезивы, барьерные слои для защиты от влаги и механических воздействий, промежуточные слои, поверхности для нанесения печати. Это те применения, где линейный полиэтилен низкой плотности используется редко [4]. Актуальность работы в данном направлении также связана с тем, что для работы современного высокоскоростного оборудования требуется полимер с высокими значениями показателя текучести расплава [5].

Для изготовления покрытий методом экструзии применяют, как правило, такие марки полиэтилена, как Petrothene NA 204-000, Petrothene NA 219-000, Ultrathene UE 635-000 производства Lyondell Basell Industries, LD 250, LD 251, LD 258, LD 259 производства Exxon Mobil™ и т. д. На российском рынке, по данным Федеральной таможенной службы [6], наиболее востребована марка Novex 20P730 производства Ineos Polyolefins. Импорт данной марки в Россию в 2011 г. составил 85 тыс. т. На плацдарме экономического союза СНГ получить новую высокоиндексную марку полиэтилена высокого давления — ПЭВД 12203-250 с показателем текучести расплава 25 г/10 мин. — удалось заводу «Полимир» (Белоруссия) в автоклавных реакторах [7].

С целью замещения импортного полиэтилена отечественным сырьем и расширения марочного ассортимента на одной из линий производства полиэтилена ООО «Томскнефтехим» были отработаны режимы работы трубчатого реактора по температуре, давлению, расходу инициаторов, и выпущена опытная партия полиэтилена марки 16803-070 объемом 60 т. В качестве иницирующей системы использовались смеси органических перекисей с кислородом [3]. Для правильного позиционирования данной марки на рынке изучены физико-метрические, молекулярно-массовые, калориметрические, реологические свойства полученного продукта в сравнении с широко используемой на российском рынке маркой Novex 20P730.

Для определения физико-механических свойств полиэтиленов марки 16803-070 и Novex 20P730 образцы готовили по ГОСТ 11262-80 методом прессования. Исследование проводили на разрывной машине Zwick Z010. Показатель текучести расплава измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73. Молекулярно-массовые характеристики регистрировали на гелепроникающем хроматографе типа Waters GPCV2000. Значения температур и энтальпий фазовых переходов, степень кристалличности определяли на приборе DSC 204F1 (NETSCH), в соответствии с ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83. Реологические характеристики полиэтиленов записывали на вискозиметре Smart Rheo 1000 (CEAST).

Значения показателей качества исследуемых образцов, определенных по ГОСТ 16337-77, отличаются в пределах точности метода (табл. 1) и соответствуют требованиям стандарта.

Значения полидисперсности (M_w/M_n) исследованных образцов сопоставимы и находятся в интервале 15...16, что типично для полиэтилена высокого давления (табл. 2). Средневесовые (M_w) и среднечисловые (M_n) молекулярные массы образцов имеют близкие значения.

На гелехроматограммах полиэтилена марки 16803-070 и Novex 20P730 (рис. 1) явно выражены три моды полимера с различной молекулярной

массой. Вероятнее всего, наличие трёх мод в молекулярно-массовом распределении полиэтилена марки 16803-070 с максимумами 190, 70, 20 тыс. а.е.м. связано с наличием трёх зон инициирования реакторного блока [8].

Таблица 1. Физико-механические характеристики полиэтиленов марок 16803-070 и Novex 20P730

Показатель	Значение для марок полиэтиленов		
	16803-070*	Novex 20P730	16803-070
Показатель текучести расплава, г/10 мин	7,0±25 %	8,6±0,6 %	7,0±0,5 %
Плотность, г/см ³	0,9170...0,920	0,91837	0,9171
Предел текучести при растяжении, МПа	Не менее 8,8	12,1	10,2
Прочность при разрыве, МПа	Не менее 8,8	9,8	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 450	480	660
Модуль упругости при растяжении, МПа	Не нормируется	131	84
Модуль упругости (секущий), МПа	88...127	235	136
		205	126
		168	109
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	11,8...19,6	9,4	6,6
Твердость по Шору, отн. ед.	Не нормируется	Д1/55	Д1/52
Температура размягчения по Вика, при 10 Н, °С	Не нормируется	88	79

*Требования ГОСТ 16337-77.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов полиэтилена

Марка полиэтилена	M_N	M_W	M_W/M_N	M_Z	M_{Z+1}	q'
168	16868	261530	15,49	3151774	12341710	0,3131
20P730	18555	293695	15,85	2971118	8977405	0,2985

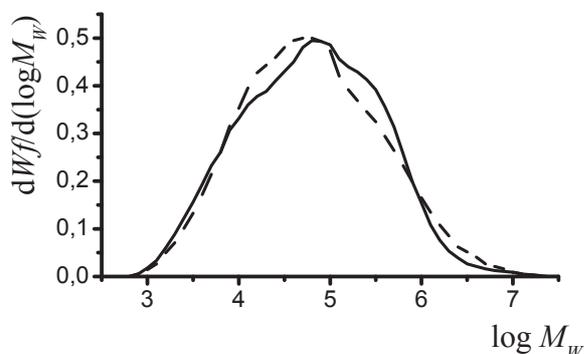


Рис. 1. Гельхроматограммы полиэтиленов марок 16803-070 (сплошная линия) и Novex 20P730 (пунктирная линия)

Значения температур и энтальпий фазовых переходов, степени кристалличности являются важными характеристиками для процесса изготовления покрытий методом экструзии. Значительных различий между образцами полиэтилена марок 16803-070 и Novex 20P730 выявлено не было (табл. 3). На термограмме обоих полиэтиленов наблюдается присутствие экзотермического пика с температурой кристаллизации 55...58 °С. Данный пик, вероятнее всего, можно отнести к кристаллизации низкомолекулярного полиэтилена, присутствующего в продукте.

Таблица 3. Калориметрические характеристики полиэтиленов марок 16803-070 и Novex 20P730

Показатель	Значение для марки	
	16803-070	Novex 20P730
Температура плавления, °С	106	108
Энтальпия плавления, Дж/г	124	122
Температура кристаллизации, °С	91,3	92,4
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	127	130
Кристалличность, %	42,5	41,8

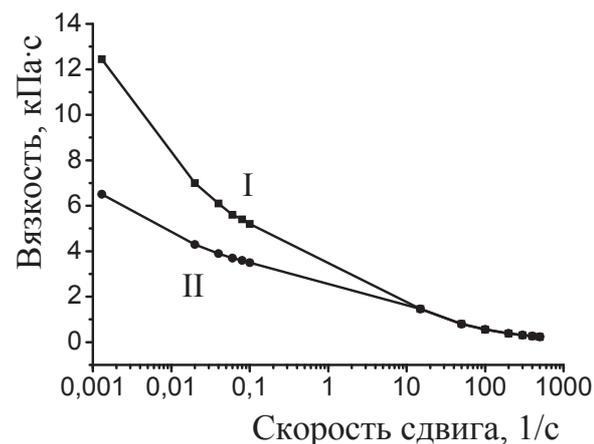


Рис. 2. Реологические кривые полиэтиленов 16803-070 (I) и Novex 20P730 (II)

Полученная реологическая кривая полиэтилена марки 16803-070 сопоставима с реологической кривой полиэтилена Novex 20P730 при скоростях сдвига 500...15 с⁻¹ (рис. 2) и изменяется от 230 до 1600 Па·с. При скоростях сдвига менее 15 с⁻¹ вязкость расплава полиэтилена марки 16803-070 выше, чем у аналога. Это, очевидно, связано с различиями в разветвленности структуры полимеров, о чем свидетельствуют более высокие значения q' -фактора (табл. 2) и большее количество высокомолекулярной составляющей (M_Z и M_{Z+1}) для полиэтилена марки 16803-070 [9].

Выводы

Установлено, что физико-механические, молекулярно-массовые, калориметрические и реологические свойства полиэтилена марки 16803-070 сопоставимы с полиэтиленом марки Novex 20P730.

Показано, что полученный полиэтилен марки 16803-070 имеет более высокую вязкость расплава при скоростях сдвига менее 15 с^{-1} по сравнению с

Novex 20P730. Это связано, вероятно, с большей разветвленностью полимера и более высоким содержанием высокомолекулярной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клаус Г. Основные направления совершенствования производства ПЭНП на ТНХК // Пластические массы. – 1992. – Т. 86. – № 6. – С. 10–12.
2. Климов И.Г., Кондратьев Ю.Н., Власов А.В., Коваль О.В., Майер Э.А. Позиционирование производства ПЭВД на постсоветском пространстве по развитию технологии и выпуску продукции // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 6. – С. 314–321.
3. Способ полимеризации этилена: пат. 2447088 Рос. Федерация. № 2010126994/04; заявл. 01.04.10; опубл. 10.04.12, Бюл. № 1.
4. Encyclopedia of Polymer and Technology / Ed. N. Maraschin. – N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2005. – V. 2. – P. 436–439.
5. Фомин М.Ф., Гордеев В.К. Ситуация на мировых рынках ПЭВД, перспективы расширения марочного ассортимента ПЭВД на рынках СНГ // Полиэтилен 2006: Труды III Московской Междунар. конф. – М., 2006. – С. 45–46.
6. Федеральная таможенная служба // Таможенная статистика по внешней торговле. 2012. URL: <http://www.customs.ru> (дата обращения: 01.12.2011).
7. ОАО «НАФТАН» завод «ПОЛИМИР» // Полиэтилен высокого давления. 2012. URL: <http://www.polymir.by/sale/PVD2/> (дата обращения: 05.06.2012).
8. Климов И.Г. Модернизация технологического процесса «Polimig» производства полиэтилена в ООО «Томскнефтехим» // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 169–174.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.

Поступила 14.06.2012 г.

УДК 678.743.2

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛИМОДАЛЬНОСТИ ЭНДОТЕРМ ПЛАВЛЕНИЯ МАРОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.А. Трубоченко, Е.О. Коваль, М.А. Мацько*, Э.А. Майер**

ООО «Томскнефтехим»

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

**Томский политехнический университет

E-mail: keo@tnhk.ru

Методом рентгенофазового анализа установлено образование гексагональных β -, β_2 -фаз и моноклинных α_1 -, α_2 -фаз полипропилена при определении температур фазовых переходов второго плавления методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Доказано, что основной причиной полимодальности эндотерм плавления является наличие в полимере β -нуклеатора – стеарата кальция, инициирующего полиморфизм структуры.

Ключевые слова:

Дифференциально-сканирующая калориметрия, производство полипропилена, свойства полимеров.

Key words:

Differential scanning calorimetry, polypropylene plant, properties of polymers.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), благодаря относительной аппаратурной простоте, экспрессности и информативности, в последние десятилетия из инструмента научных исследований структуры и характеристик полимеров превратилась в распространенный метод аналитического контроля технологического процесса производства полипропилена (ПП), статистических и гетерофазных сополимеров пропилена и этилена. Данный метод был впервые использован в ООО «Томскнефтехим» для экспрессного определения tacticности ПП, критичного показателя качества при использовании низкостереоспецифической каталитической системы на основе δ -TiCl₃ [1]. При внедрении микросферического TiCl₃ ДСК успешно применялась при изучении влияния спосо-

ба синтеза на структуру и морфологию синтезируемого ПП [2, 3], для оценки свойств получаемых полимеров при испытаниях разрабатываемых титан-магниевого катализаторов полимеризации ПП [4], для контроля качества производимых блок-сополимеров пропилена и этилена [5, 6], при разработке и постановке на производство статистических сополимеров пропилена и этилена [7], производстве композиционных материалов [8] и разработке технологий физико-химического модифицирования полимерных материалов [9, 10].

В последние годы ДСК применяют на производстве как метод технологического контроля ведения процесса при производстве статистических сополимеров пропилена с этиленом [11] и специальных марок ПП, предназначенных для произ-

водства биаксиальноориентированных пленок [12]. Температура плавления ($T_{пл}$) полимера, при этом, является паспортной характеристикой материала и косвенным показателем содержания этиленовых звеньев в сополимере. При использовании одного типа катализатора полимеризации определение содержания этиленовых звеньев в сополимере с использованием ДСК коррелируют с данными, полученными методами ИК и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

При определении по методике ISO 11357-1 $T_{пл}$ марок ПП, полученных на титан-магниевых катализаторах, наблюдается бимодальный максимум на экспериментальной кривой ДСК при втором плавлении, в отличие от первого плавления. Наблюдаются также низкотемпературные эндотермические процессы незначительной интенсивности, не всегда четко выраженные на диаграммах. Появление дополнительных эндотермических эффектов вызывает вопросы в плане достоверности проведенных анализов или наличия неконтролируемых параметров процесса полимеризации.

В работе приведены результаты исследований возможных причин появления полимодальности эндотерм второго плавления марок ПП, так как на термограммах фазовых переходов ПП, синтезированных на катализаторах других поколений, подобного не наблюдалось [4].

Методика экспериментов

Образцы ПП с показателем текучести расплава (ПТР) от 2,2 до 35 были предоставлены производством полипропилена ООО «Томскнефтехим».

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров проводили с помощью гель-хроматографа Waters-150C в комплекте с дифференциальным вискозиметром Viscotek Model 100 при температуре 140 °C. ПТР образцов определяли по ГОСТ 11645-73. Калориметрические свойства определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии с использованием прибора DSC 204 F1 (NETZSCH) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83 в атмосфере аргона, при нагревании со скоростью 10 °C/мин., выдержке при 210 °C в течение 10 мин. и последующим охлаждением со скоростью 10 °C/мин. Калибровку прибора осуществляли по методике ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83. Надмолекулярную структуру образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра XRD-7000S

Результаты и обсуждение

Анализ термограмм второго плавления показывает, что для всех образцов ПП (таблица) характерно наличие фазового перехода в области 145...148 °C. Для образцов 1, 2 наблюдается появление перегиба в области 152...155 °C, трансформирующегося в хорошо разрешенный пик экспериментальной кривой ДСК в случае образцов 3–5. При плавлении образцов 4, 5 (рис. 1) наблюдается два четко выра-

женных фазовых перехода в высокотемпературной области.

Таблица. Основные калориметрические и молекулярно-массовые характеристики образцов полипропилена

Показатель	Образцы				
	1	2	3	4	5
Температура первого плавления, °C	165	164,4	165,6	165,9	165,7
Температуры второго плавления, °C	146,4/ 163,6	147,3/ 155,2/ 163,5	147,9/ 154,2/ 163,6	147,3/ 153,9/ 161,5/ 167,8	144,5/ 152,1/ 159,3/ 166,7
Энтальпия первого плавления, Дж/г	106	107,2	95,7	96,5	95,6
Энтальпия второго плавления, Дж/г	122,6	128,0	119,8	113,7	101,0
Степень кристалличности, %	58,7	61,2	63,1	59,8	53,2
Температура кристаллизации, °C	110,2	116,9	117,6	113,4	109,0
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	92,3	99,4	110,7	106,5	97,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,2	5,4	9,3	15	35
Среднечисловая молекулярная масса, $M_n \times 10^3$	159	120	64	48	56
Среднемассовая молекулярная масса, $M_w \times 10^3$	568	467	290	240	250
Коэффициент полидисперсности, M_w/M_n	3,57	3,88	4,5	5,0	4,5

Образцы 1–5 стабилизированы Ирганоксом – 0,1 мас. % и стеаратом кальция – 0,05 мас. %.

Ранее было установлено [13, 14], что на экспериментальной кривой ДСК гранулята продукции и готовых изделий наблюдаются повторяющиеся низкоинтенсивные максимумы при температуре 147...148 °C, а также два фазовых перехода в высокотемпературной области, которые относятся к плавлению гексагональной β -фазы и моноклинных α_1 -, α_2 -фаз ПП, соответственно. Образование β -модификации ПП может инициироваться тремя факторами: определенным режимом кристаллизации, ориентационными воздействиями, либо наличием нуклеирующих соединений [15]. Нами при записи термограмм методом ДСК использовался стандартный режим кристаллизации, при котором образцы не подвергаются сдвиговым нагрузкам, поэтому два первых фактора можно не рассматривать.

Для проверки третьего фактора образец 1 (таблица) был подвергнут двум циклам «плавление-кристаллизация» в ДСК для последующего исследования методом РФА. На дифрактограммах данных образцов наблюдается появление максимумов интенсивности при 2θ равном 16 и 21° (рис. 2). После второго цикла «плавление-кристаллизация» интенсивность рефлексов увеличивается, как и степень кристалличности – 30,0; 40,0; 42,7 % соответственно. Интенсивность рефлекса при значе-

нии $2\theta=16^\circ$ характеризует содержание ПП с гексагональной кристаллической решеткой, а рефлекса при $2\theta=21^\circ$ – степень ее упорядоченности [13]. Рефлексы при 2θ равных 16 и 21° на рентгенограмме нестабилизированного порошка ПП не выражены.

При втором плавлении высокоиндексных образцов 4, 5 (таблица) наблюдаются четыре хорошо разрешенных пика на экспериментальной кривой ДСК с максимумами $T_{пл}$ в области $147, 153, 160$ и 167°C (рис. 1, кривая 2, образцы 4, 5). Последующий цикл «плавление-кристаллизация» дает идентичный вид экспериментальной кривой ДСК, как и в случае образца 3, что свидетельствует о сохраняющейся причине образования данных фаз ПП, так как выдержка при температуре 210°C в течение 10 мин. позволяет устранять «память» структуры [16]. Идентичность дифрактограмм после однократного и двукратного плавления образца 3 (рис. 3) показывает, что после первой кристаллизации образуется равновесное количество β -фазы. Данный факт, вероятно, связан с молекулярно-массовыми характеристиками данного полимера.

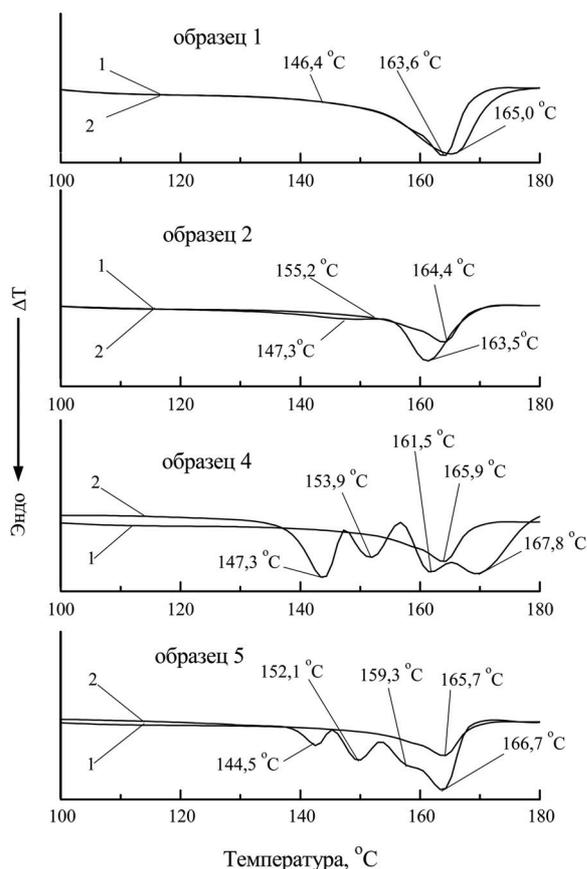


Рис. 1. Термограммы фазовых переходов образцов полипропилена. Плавление: 1) первое; 2) второе

Для подтверждения данного предположения были проанализированы методом ДСК пробы порошка ПП без стабилизации с различными ПТР. Эндотермические пики первого и второго плавления данных образцов не имеют полимодального характера (рис. 4).

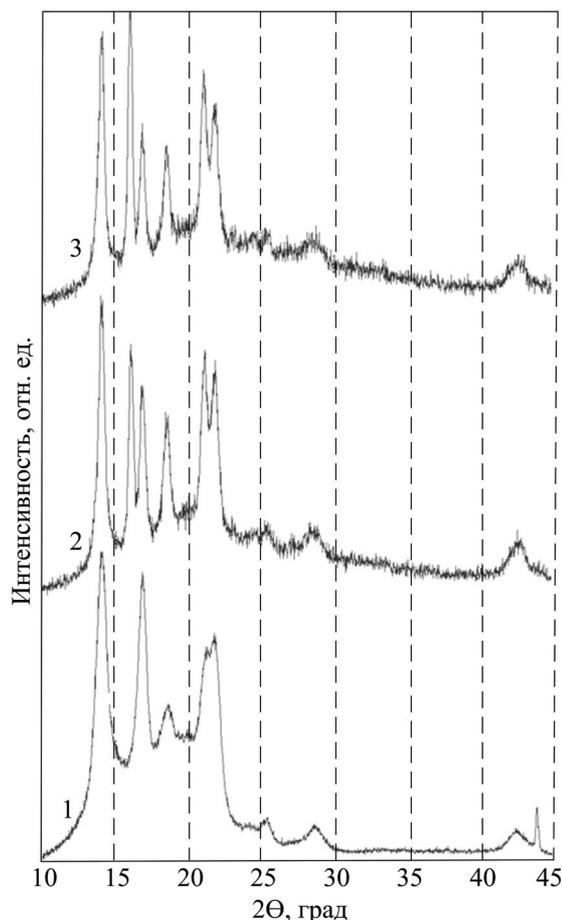


Рис. 2. Дифрактограммы образца ПП 1: 1) исходный порошок; 2 и 3) после первого и второго плавления

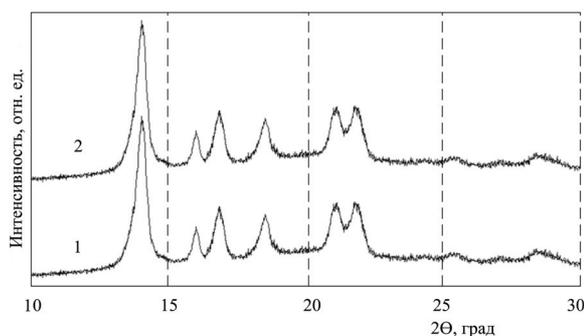


Рис. 3. Дифрактограммы образца 3. Плавление: 1) однократное; 2) двукратное

Из полученных результатов следует, что режим неизотермической кристаллизации не приводит к образованию заметных количеств несовершенных кристаллитов β -формы ПП с $T_{пл}$ 147°C . Присутствие в рецептуре стабилизации стеарата кальция является определяющим фактором, с уменьшением молекулярной массы ПП наблюдается появление β_2 -формы ПП, эндотермы плавления которой наблюдаются в области $152...153^\circ\text{C}$. Наблюдаемого в работе [16] рекристаллизационного перехода β -формы ПП в α -форму через плавление не отмечено. Наличие одновременно α_1 и α_2 фаз объясняется, вероятно, другими причинами.

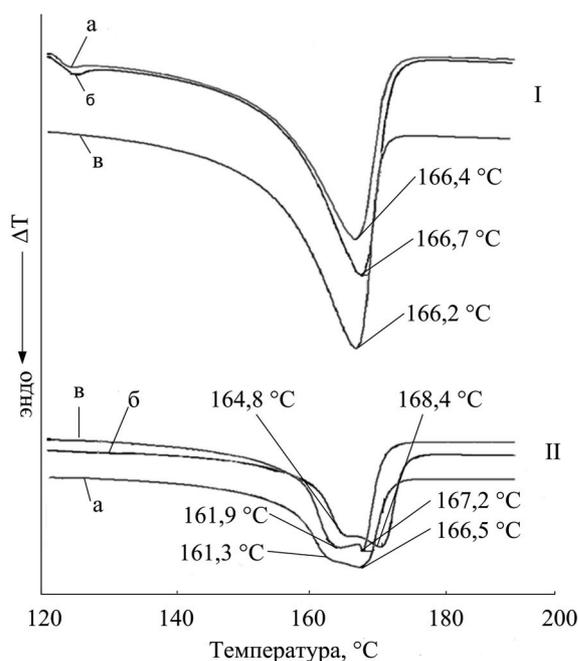


Рис. 4. Термограммы фазовых переходов нестабилизированных порошков ПП с ПТР: а) 3,7; б) 10; в) 23 г/10 мин. Плавление: I) первое; II) второе

При использовании каталитической системы, состоящей из треххлористого титана (алюмотермического или микросферического) и диэтилалюминий хлорида, не было отмечено такого заметного влияния стеарата кальция на полиморфизм ПП. Использование данных систем приводило к относительно высокому содержанию хлор-ионов в по-

лимере. При использовании алюмотермического треххлористого титана содержание хлор-ионов в полимере составляет 50...70 ppm, а с микросферическим катализатором – до 20 ppm. С переходом на титан-магниевого катализатор содержание активных ионов хлора снизилось до 1...2 ppm. В данной ситуации стеарат кальция не расходуется на связывание хлор-ионов. Аналогичные результаты были опубликованы и для стеарата лантана [17]. Избыток стеарата кальция способствует образованию β -фазы при нескольких циклах термообработки, а наличие значительных количеств β -кристаллов, как известно [18], приводит к снижению прочностных характеристик изделий при испытаниях, и снижению показателя изотактичности – растворимости в *n*-гептане при температуре 95...98 °С.

Выводы

1. Показано, что основной причиной полимодальности эндотерм плавления полипропилена при использовании метода определения температуры плавления по ISO 11357-1 является наличие в полимере β -нуклеатора – стеарата кальция, инициирующего полиморфизм структуры.
2. Установлено, что в присутствии стеарата кальция содержание гексагональной β -фазы в полимере увеличивается с уменьшением его молекулярной массы.
3. Для корректного определения температуры плавления полипропилена предложено снизить концентрацию стеарата кальция в рецептуре стабилизации его высокоиндексных марок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майер Э.А., Рассказов А.Н., Берзин В.Н., Иванчев С.С. Методы определения степени тактичности полипропилена // Пластические массы. – 1987. – № 6. – С. 49–52.
2. Майер Э.А., Райда В.С., Рассказов А.Н., Лабзовский С.Я. Влияние способа синтеза на свойства полипропилена // Пластические массы. – 1988. – № 11. – С. 4–6.
3. Быстрова Л.Ю., Ярополова Л.Н., Майер Э.А. Особенности структуры полипропилена, синтезированного с применением высокоактивного треххлористого титана // Пластические массы. – 1990. – № 3. – С. 13–15.
4. Майер Э.А., Иванчев С.С. Свойства полипропилена, синтезированного на титан-магниевого катализаторе // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Т. 33А. – № 5. – С. 1012–1017.
5. Грозная Э.Н., Ярополова Л.Н., Майер Э.А. Взаимосвязь структуры и свойств блок-сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1989. – № 4. – С. 31–34.
6. Богдан С.Н., Ильина С.В., Кормин Н.М., Рыжикова И.Г., Майер Э.А. Изучение разнотипности структуры частиц сополимеров, синтезированных на высокоактивных катализаторах // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 25–27.
7. Способ получения полипропилена и сополимеров пропилена с этиленом: пат. 2312111 Рос. Федерация. № 2006104839/04; заявл. 16.02.06; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34.
8. Минич А.С., Лабзовский С.Я., Братчиков А.В., Юртаев О.Н., Грозная Э.Н., Майер Э.А. Взаимосвязь состава и свойств тальконаполненных композиций на основе блок-сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 44–46.
9. Ивансон Б.П., Максимова Н.В., Ильина С.В., Грозная Э.Н., Майер Э.А. Радиационное модифицирование полипропилена и гетерофазного сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 34–37.
10. Грозная Э.Н., Иванчура В.Л., Иволгин В.Я., Майер Э.А. Разработка технологических основ производства блок-сополимера пропилена с этиленом контролируемой реологии // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 28–30.
11. Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В., Мещеряков Е.П., Агафонова А.И., Казаков Ю.М., Коваль Е.О., Галибеев С.С., Майер Э.А. Разработка и организация производства новых марок статистических сополимеров пропилена с этиленом в ООО «Томскнефтехим» // Пластические массы. – 2011. – № 11. – С. 42–44.
12. Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В., Мещеряков Е.П., Агафонова А.И., Казаков Ю.М., Коваль Е.О., Галибеев С.С., Майер Э.А. Разработка специальной марки полипропилена для биаксиально-ориентированной пленки // Пластические массы. – 2011. – № 11. – С. 45–47.
13. Guan-yi Chi, Bin Huang, You-hong Cao, Zhi-qun He, Zhe-Wen Han. Studies on the β -form of isotactic polypropylene. The melting behavior of predominantly β -form samples // Makromol. Chem. – 1986. – V. 187. – P. 643–652.
14. Corradini P., Napolitano R., Oliva L., Petraccone V., Pirozzi B., Guerra G. A possible structural interpretation of the two DSC melting peaks of isotactic polypropylene in the α -modification // Macromol. Chem., Rapid Commun. – 1982. – № 3. – P. 753–756.
15. Encyclopedia of Polymer and Technology / Ed. N. Maraschin. – N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2005. – V. 11. – P. 296.

16. Varga J. Melting memory effect of the β -modification of propylene // *Journal of Thermal Analysis*. – 1986. – V. 31. – P. 165–172.
17. Qing-Feng Yi, Xiao-Jing Wen, Jin-Yong Dong, Charles C. Han. A novel effective way of coprising a β -nucleating agent in isotactic polypropylene: Polymerized dispersion and polymer characterization // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – Iss. 23. – P. 5053–5063.
18. Jacoby P., Bersted B.H., Kissel W.J., Smith S.E. Studies of the β -crystalite form of isotactic polypropylene // *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*. – 1986. – V. 24. – P. 461–491.

Поступила 10.07.2012 г.

УДК 678.743.2

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

А.Р. Ионов, В.К. Дудченко, А.А. Трубченко, Д. Мунтеану*, И.И. Новошинский*, Э.А. Майер**

ООО «Томскнефтехим»

*ЗАО «БАСФ», г. Москва

**Томский политехнический университет

E-mail: mea@tnhk.ru

Рассмотрены состав, свойства и основные области применения современных каталитических систем IV и V поколений для промышленного производства полимеров на основе пропилена. Для непрерывного суспензионного процесса синтеза полимеров в ООО «Томскнефтехим» исследована временная зависимость обмена реакторных сред. Выполнены сравнительные опытно-промышленные испытания модификаций катализатора LYNX с целью последующей в перспективе замены применяемой марки. В сопоставимых условиях наработаны партии базовых полимеров, для которых выполнен комплекс сравнительных исследований по молекулярной структуре и потребительским показателям качества. Сформулирован вывод о возможности замены применяемого титан-магниевого катализатора на новую модификацию, удовлетворяющую требованиям REACH.

Ключевые слова:

Титан-магниевые каталитические системы, полипропилен, суспензионная полимеризация пропилена.

Key words:

Ti-Mg catalytic systems, polypropylene, propylene suspension polymerization.

Промышленные каталитические системы (КС) IV поколения для полимеризации пропилена (ПП) на основе титан-магниевого катализатора (ТМК) являются сложными соединениями, включающими следующие компоненты:

- твёрдый компонент – ТМК, представляемый брутто-формулой $(MgCl_2)_x(TiCl_4)_y(D_1)_z$, где x , y , z – стехиометрические коэффициенты, выраженные в массовых долях ингредиентов и изменяющиеся в пределах: $x=0,75...0,84$; $y=0,06...0,09$; $z=0,1...0,16$; D_1 – «внутреннее» электронодонорное соединение (далее по тексту – донор);
- алюминийорганический сокатализатор – $Al(Et)_3$;
- стереорегулирующее соединение («внешнее» электронодонорное соединение) – D_2 (далее по тексту – донор).

На практике в качестве донора D_1 , как правило, применяются эфиры двухосновных органических кислот (фталаты, сукцинаты), в качестве донора D_2 используются алкил-, циклоалкил-, алкоксидные соединения кремния различного состава (преимущественно диметоксисиланы с изопропиловыми, циклопентильными и циклогексильными группами) [1].

От молекулярной структуры внутреннего донора зависит: распределение и местоположение молекул $TiCl_4$ на боковых гранях первичных кристаллитов (ламелей) $MgCl_2$; прочность связи между ла-

мелями носителя; изоспецифичность КС и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера [2]. При этом наибольшая активность и изоспецифичность КС IV поколения обеспечиваются в большей мере оптимальным сочетанием внутреннего и внешнего донора, чем их индивидуальными свойствами. Молекулярная структура внешнего донора влияет на изоспецифичность КС, ММР и молекулярную массу полимера. Состав КС определяет свойства получаемого полимера и доступный марочный ассортимент продукции. При этом свойства конкретного ТМК зависят от выбранных соотношений Al/Ti и Si/Ti и молекулярной структуры внешнего донора [1, 3, 4]. В табл. 1 приведены составы основных типов промышленных КС, применяемых при выпуске наиболее востребованных марок продукции.

КС IV поколения далее по тексту условно обозначаются комбинацией « $MgCl_2/TiCl_4/D_1-Al(Et)_3-D_2$ ». Комбинации « $MgCl_2/TiCl_4/фталат-AlR_3-алкоксисилан$ » являются в настоящее время наиболее распространёнными в производстве широкого ассортимента марок полимеров общего назначения: гомополимеры, статистические и гетерофазные сополимеры пропилена с этиленом, – характеризующиеся средним ММР ($M_w/M_n=7...8$). В присутствии комбинации « $MgCl_2/TiCl_4/сукцинат-AlR_3-алкоксисилан$ » получают марки ПП с широким ММР

Таблица 1. Состав КС и области применения полимеров

Комбинация КС	Внутренний донор	Внешний донор	M_w/M_n	Применение
$MgCl_2/TiCl_4$ /фталат- AlR_3 -алкоксисилан	Эфиры орто-фталевой кислоты	Диалкил,-диалкоксисилан	7...8	Общее назначение
$MgCl_2/TiCl_4$ /сукцинат- AlR_3 -алкоксисилан	Эфиры янтарной кислоты	Диалкил,-диалкоксисилан	12...15	Производство труб и листовых профилей
$MgCl_2/TiCl_4$ /диэфир- AlR_3	2,2'-диалкил-1,3-диметоксипропан	отсутствует	5...5,5	Производство волокон

($M_w/M_n=12...15$), высокой молекулярной массой и изотактичностью [4]. Соответствующие марки, отличающиеся повышенной кристалличностью и, как следствие, высоким модулем сдвига, более эффективны в производстве труб и листовых профилей. В то же время указанные комбинации « $MgCl_2/TiCl_4$ /сложный эфир- AlR_3 -алкоксисилан», применяемые во всех видах технологических процессов и обеспечивающие более 90 % мирового объёма производства ПП указанных марок, не достаточно эффективны в производстве волоконных марок ПП.

Значительный прогресс в исследовании фундаментальных закономерностей катализа с участием нанесённых катализаторов позволил разработать КС V поколения, включающие ТМК, содержащий в качестве внутреннего донора диэфир, в частности, 2,2'-диметил-1,3-диметоксипропан. Соответствующая КС – « $MgCl_2/TiCl_4$ /диэфир- AlR_3 », не содержащая внешнего донора, позволяет получать ПП с относительно узким ММР ($M_w/M_n \approx 5$) и относительно низкой молекулярной массой [1, 3], что улучшает качество волоконных марок. ТМК V поколения имеют более высокую и стабильную активность по ходу полимеризации и характеризуются также более высокой чувствительностью к водороду как к активатору активности и как к регулятору молекулярной массы [5]. С другой стороны, катализаторы, содержащие сложный эфир в качестве внутреннего донора, имеют кинетические профили с существенным падением активности по ходу полимеризации. Последнее, по-видимому, связано как с побочной реакцией восстановления ионов титана в центрах роста при взаимодействии с сокатализатором, так и с повышенной реакционной способностью сложного эфира (в сравнении с простым) в реакциях с активным компонентом ТМК и сокатализатором, в частности, с дезактивирующим взаимодействием гидридных связей титана в активных центрах с карбонильным кислородом эфира с образованием «Ti-O»-связей [6–8].

Установка полимеризации в ООО «Томскнефтехим» имеет две технологические линии и общий для них узел приготовления и дозирования компонентов КС. Поэтому при использовании конкретной КС возможен выпуск только соответствующих ей полимеров, указанных в табл. 1. Использование различных КС для диверсификации выпускаемого марочного ассортимента принципиально возможно и в данном случае, но этому неизбежно будут сопутствовать проблемы логистики. В ООО «Томскнефтехим» в результате модернизации производ-

ства внедрена КС IV поколения с применением ТМК марки Lynx 1010HA, успешно применяемая с начала 2010 г. и удовлетворяющая технико-экономическим требованиям к процессингу и качеству продукции [9, 10]. В качестве внутреннего донора данный катализатор содержит диизооктилфталат. По объективным причинам в 2012 г. возникла необходимость тестирования других модификаций ТМК с целью замены в перспективе применяемой марки вследствие запрещения REACH использования в составе ТМК ряда фталатов, в том числе диизооктилфталата. В связи с этим в Компании СИБУР выполнен мониторинг коммерческих типов ТМК, не ограничиваемых REACH к применению, и лабораторные тестирования, что позволило выбрать марки ТМК для сравнительных промышленных испытаний в идентичных условиях технологического процесса: применяемая промышленная марка Lynx 1010HA (далее по тексту – ТМК-I) и опытная марка Lynx NP-1010HA (далее по тексту – ТМК-II).

С целью исключения наработки переходных партий ПП и минимизации расхода опытной партии ТМК промышленные сравнительные испытания при наработке многотоннажных партий полимеров проводили в условиях непрерывного и стационарного режима процесса при последовательной замене дозирования предполимеризованных катализаторов: дозирование суспензии ТМК-II начинали непосредственно после завершения дозирования ТМК-I. При наработке каждой опытной марки полимера последовательно использовали два контейнера с ТМК-II (по 30 кг каждый) с тем, чтобы в случае проявления существенных отклонений в тексте порошка полимера (уширение гранулометрического состава и/или снижение насыпной плотности) или других показателей качества, наблюдаемых для первого контейнера, внести необходимые изменения в условия предполимеризационной обработки для второго контейнера ТМК-II.

Реакторы суспензионной полимеризации, оборудованные эффективными перемешивающими устройствами, относятся к аппаратам идеального смешивания. В отличие от реакторов идеального вытеснения, для которых время контакта совпадает с временем полного обмена реакторной среды, в непрерывных процессах с реакторами идеального смешивания обмен среды происходит значительно медленнее. Для корректности сравнения свойств полимеров количество опытной партии катализатора должно быть достаточным для достижения на выходе технологической линии требуе-

мой степени обмена полимера от предыдущей партии ТМК на полимер, синтезированный в присутствии опытной партии. В связи с этим расчётные оценки временной зависимости степени обмена реакторной среды в последовательно расположенных аппаратах (первичный реактор, вторичный реактор, дегазатор, сборник суспензии, аналитический бункер) представляют практический интерес.

Биномиальное выражение, характеризующее временную зависимость обмена реакторной среды, выведено на основе нижеуказанных допущений для дозирования и выгрузки компонентов.

$$\alpha(\tau) = M_t / M_0 = [1 - \Delta M / M_s]^{t / \Delta \tau}, \quad (*)$$

где $\alpha(\tau)$ – степень обмена реакторной среды, равная текущей доле ПП в реакторе, полученного в присутствии ТМК-I, от общей массы полимера M_0 ; M_t – текущая масса ПП, полученного в присутствии ТМК-I, в момент τ после начала дозирования ТМК-II; M_0 – стационарная масса ПП в реакторе, которая при $\tau=0$ полностью представлена полимером, полученным в присутствии ТМК-I; $\Delta M = \sum_i(\Delta m)_i$ – суммарная масса компонентов, равная сумме стационарных массовых расходов компонентов на входе в реактор за время $\Delta \tau$, при этом для каждого i -го компонента за время $\Delta \tau$ дозируется соответствующая порция $(\Delta m)_i$; M_s – стационарная масса суспензии в реакторе; $\Delta \tau$ – фиксированный промежуток времени, равный единице времени или другому достаточно малому промежутку; τ – текущее время с момента начала дозирования в реактор опытной партии ТМК-II.

Выражение (*) применимо для первичного реактора полимеризации, на вход которого непрерывно дозируются исходные компоненты, а на выходе непрерывно выгружается суспензия полимера, при следующих допущениях: 1) операции дозирования всех компонентов (включая ТМК-II) и выгрузки суспензии осуществляются ступенчато равными порциями с массой $\Delta M = \sum_i(\Delta m)_i$ для каждого промежутка времени $\Delta \tau$; 2) в течение каждого промежутка $\Delta \tau$ выполняются три последовательные операции: (а) дозирование реагентов в количестве ΔM , (б) гомогенизация суспензии в реакторе, (в) выгрузка из реактора суспензии в том же количестве; 3) для каждого компонента значения $(\Delta m)_i$ и $\Delta \tau$ связаны между собой выражением для его массового расхода на входе в реактор $(\Delta m)_i / \Delta \tau$, задаваемого производственным персоналом.

Простой вывод выражения (*) для краткости изложения не приводится.

Установлено, что для производственных значений $\Delta M / \Delta \tau$ и M_s выражение (*) удовлетворительно описывает непрерывный процесс обмена среды для $\Delta \tau \leq 0,3$ ч, так как результаты расчёта при этом слабо зависят от величины $\Delta \tau$ и, следовательно, выражение (*) соответствует условию непрерывности дозирования и выгрузки. При увеличении $\Delta \tau > 0,3$ ч из расчёта следует, что величина $\alpha(\tau)$ уменьшается быстрее и существенно зависит от $\Delta \tau$.

Результаты расчёта $\alpha(\tau)$ для первичных реакторов технологических линий «А» и «В» совпадают.

На рис. (кривая 1) представлены результаты расчёта на основе выражения (*) степени обмена реакторной среды первичного реактора линии «В» для $\Delta \tau = 0,16$ ч, $\Delta M = 1200$ кг/ч, $M_s = 25000$ кг.

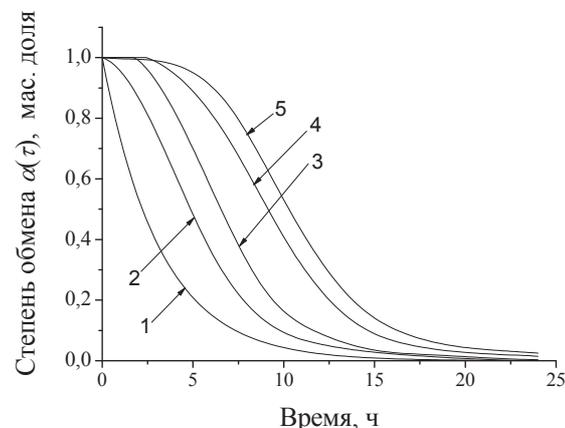


Рисунок. Временная зависимость $\alpha(\tau)$ реакторной среды в аппаратах установки полимеризации, где кривые 1–5 соответствуют последовательно расположенным аппаратам: первичный реактор, вторичный реактор, дегазатор, сборник суспензии, аналитический бункер

Обмен реакторных сред в последующих аппаратах происходит с замедлением вследствие поступления на вход каждого последующего аппарата суспензии полимера из предыдущего в соответствии со сдвигом во времени. На рисунке кривые 2–5 характеризуют расчётные зависимости $\alpha(\tau)$ для вторичного реактора, дегазатора, сборника суспензии и аналитического бункера соответственно с учётом значений $\alpha(\tau)$ в составе суспензий, поступающих на вход каждого аппарата, массы суспензий в аппаратах и вышеуказанных допущений. Относительная погрешность расчётов составляет $\pm 10\%$. Видно, что в стационарных условиях процесса через 12 ч с момента начала дозирования ТМК-II доля полимера в аналитическом бункере, относящаяся к ТМК-I, составляет ~ 20 мас. %, через 15 и 18 ч ~ 8 и 5 мас. % соответственно. Экспериментальное сравнение свойств проб порошков из аналитического бункера и гранулятов, отобранных через 12, 15 и 20 ч после начала дозирования ТМК-II не выявило заметных отличий. Таким образом, технологически допустимое время для удовлетворительного обмена среды на выходе из технологической линии в данном случае составляет не менее 12 ч, а через 16 ч является достаточным для практически полного обмена среды на выходе линии. Результаты расчёта использованы для определения массы опытных партий ТМК и исключения выпуска переходных партий полимеров, связанных с остановом линии и опорожнением реакторов.

В табл. 2 и 3 представлены технологические параметры процессинга при сравнительных испытаниях вышеуказанных модификаций ТМК. Управление параметрами реакторов полимеризации осуществлялось в регламентных условиях производственного и аналитического контроля.

Таблица 2. Показатели сравнительных промышленных испытаний при выпуске полипропилена марки PPH030GP общего назначения

Параметры и показатели процесса (линия «А»)	Модификации ТМК марки Lynx			
	1010НА		NP-1010НА	
	Реакторы			
	Первичный	Вторичный	Первичный	Вторичный
Температура, °С	70	70	70	70
Давление, атм	7,5	3,8	7,5	3,9
Расход ТЭА, кг/ч	3,5	–	3,8	–
Расход донора, кг/ч	0,18	–	0,20	–
Расход пропилена, кг/ч	5100	–	5600	–
Расход растворителя, кг/ч	5400	–	5900	–
Содержание водорода в газовой фазе, об. %	0,50	0,22	0,48	0,20
Концентрация растворимой фракции ПП, г/л	2,5	2,5	2,6	2,6
Выход ПП, кг _{ПП} /Г _{ТМК}	17,5	20,0	18	19,5
Растворимые в ксилоле, мас. %	1,9		2,0	
Показатель текучести расплава, г/(10 мин)	3,1		3,0	
Насыпная плотность порошка, г/л	545		543	

Таблица 3. Показатели сравнительных промышленных испытаний при выпуске статсополимера пропилена и этилена марки PPR007EX

Параметры и показатели процесса (линия «В»)	Модификации ТМК марки Lynx			
	1010НА		NP-1010НА	
	Реакторы			
	Первичный	Вторичный	Первичный	Вторичный
Температура, °С	50	50	50	50
Давление, атм	4,5	6,7	4,5	–
Расход ТЭА, кг/ч	2,6	–	2,5	–
Расход донора, кг/ч	0,54	–	0,52	–
Расход пропилена (C ₃), кг/ч	3400	–	3350	–
Расход этилена, кг/час	72,0	28,0	70,6	28,0
Расход растворителя (C ₇), кг/ч	4200	–	4150	–
Содержание водорода в газовой фазе, об. %	0,28	0,08	0,27	0,07
Содержание этилена в газовой фазе, об. %	1,56	1,56	1,55	1,61
Концентрация растворимой фракции ПП, г/л	3,5	3,6	3,5	3,6
Выход СПЭ, кг _{СПЭ} /Г _{ТМК}	13,5	15,0	14,0	15,5
Растворимые в ксилоле, %	9,2		9,5	
Содержание этиленовых звеньев, мол. %	3,2		3,1	
Показатель текучести расплава, г/(10 мин)	0,36		0,37	
Насыпная плотность порошка СПЭ, г/л	545		543	
Гранулометрический состав порошка СПЭ				
Размеры сит, мкм	мас. %			
630	3,23		4,96	
400	3,27		3,66	
315	10,05		9,01	
200	64,09		44,72	
160	11,74		28,01	
63	7,37		8,87	

Основная функция вторичного реактора состоит в конверсии растворённого пропилена, что снижает нагрузку в секции рекуперации мономера. Для исключения наработки бимодальных полимеров необходимо во вторичном реакторе поддерживать состав среды близкий к первичному для стабилизации значений показателя текучести расплава (ПТР) и состава статсополимера (СПЭ) пропилена и этилена. Видно, что параметры процесса обеспечивают одинаковый состав реакционной среды. По данным аналитического контроля практически

совпадают следующие показатели: ПТР, концентрация фракции, растворимой в ксилоле, концентрации водорода и этилена в газовой фазе реакторов, состав статсополимера.

В табл. 4 и 5 приведены результаты анализов методом ЯМР-¹³C микроструктуры макромолекул для опытно-промышленных партий полимеров. Установлено: а) молярные доли стереоизомерных пентад различных конфигураций в сравниваемых гомополимерах достаточно близки, что указывает на аналогию в стереоспецифичности и региоспе-

цифичности модификаций ТМК (табл. 4); б) для партий СПЭ практически совпадают брутто-составы и молярные доли соответствующих последовательностей (триад и диад) сомономерных звеньев (табл. 5). Последнее является следствием близкой сополимеризующей способности модификаций ТМК, что независимо подтверждается аналитическим контролем содержания этилена в газовой фазе реакторов (табл. 3).

Таблица 4. Микроструктура полипропилена PPH030GP

Последовательности стереоизомерных пентад	Доля пентад, мол. %	
	Модификации ТМК марки Luyx	
	1010HA	NP-1010HA
mmmm	94,72	94,67
mmmr + rmmr	1,96	1,90
mmrr + mrrm + rrrr	1,84	1,75
mrrr + rrrr	0,70	0,77
rrrr + mrrm	0,78	0,91

Табл. 6 иллюстрирует типичные потребительские свойства опытно-промышленных партий PPH030GP и PPR007EX, установленные для обеих модификаций ТМК. В пределах допустимых погрешностей методов испытаний опытные и промышленные партии СПЭ характеризуются одинаковыми значениями характеристик физико-механических и теплофизических свойств, молекулярно-массового распределения.

Следует отметить, что, в отличие от газозависимых процессов и процессов в жидком мономере, для марочного ассортимента полипропилена, синтезированного в условиях суспензионного процесса,

наблюдается тенденция сужения ММР до $M_w/M_n=4...6$ [11]. Возможные причины – дезактивация части центров роста при их взаимодействии с ингибирующими примесями в составе растворителя, а также экстракция растворителем низкомолекулярных и пониженной тактичности полимерных цепей.

Таблица 5. Микроструктура статсополимера PPR007EX

Последовательности звеньев	Доля последовательности звеньев, мол. %	
	Модификации ТМК марки Luyx	
	1010HA	NP-1010HA
Распределение триад		
PPP	88,1	89,4
PPE	6,7	5,8
EPE	0,6	0,5
PEP	3,0	2,9
EEP	1,1	1,0
EEE	0,5	0,4
Распределение диад		
PP	91,5	92,3
PE	7,5	6,8
EE	1,0	0,9
Степень случайности: $r_{EE}r_{PP}=4[EE][PP]/[PE]^2$	6,5	7,2
Доля P-звеньев в составе сополимера	95,5	95,7
Доля E-звеньев в составе сополимера	4,5	4,3

r_E и r_P – константы сополимеризации, P – звено пропилена, E – звено этилена.

Таблица 6. Потребительские свойства промышленных партий полимеров

Показатели	Модификации ТМК марки Luyx				Методы испытаний
	1010HA		NP-1010HA		
	Марки полипропилена				
	PPH030GP	PPR007EX	PPH030GP	PPR007EX	
Показатель текучести расплава, г/(10 мин)	3,0	0,36	3,0	0,37	ГОСТ 11645
Предел текучести при растяжении, МПа	34,0	25	34,0	25	ГОСТ 11262
Прочность при разрыве, МПа	21,0	29,4	21,0	29,0	
Относительное удлинение при разрыве, %	>400	570	>400	570	
Относительное удлинение при пределе текучести, %	10	16	10	18	
Модуль упругости при изгибе, МПа	1520	800	1500	820	ГОСТ 9550
Ударная вязкость по Изоду при 23 °С, кДж/м ² (образцы с надрезом)	3,2	12,5	3,1	13,0	ГОСТ 19109
Индекс желтизны YI, отн. ед.	79,5	79,4	79,6	78,8	ТУ 2211-103-70353562-2010
Температура 2-го плавления, °С	162,7	145,4	162,4	146,2	ДСК*
Температура кристаллизации, °С	112,0	99,8	112,2	101,5	
Характеристики ММР					
M_n (среднечисленная мол. масса)		92550		94200	ГПХ**
M_w (среднемассовая мол. масса)		622400		613300	
M_w/M_n		6,73		6,51	

* ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, прибор «NETZSCH DSC 200 F3».

** ГПХ – гель-проникающая хроматография, прибор «Waters 150 C».

Выводы

1. Проведённые сравнительные промышленные испытания новой модификации титан-магниевых катализаторов NP-1010HA при производстве базовых марок полипропилена и статистического сополимера пропилена с этиленом показали применимость основных технологических параметров для обеспечения производительности процесса и качества продукции.
2. Выполненные анализы микроструктуры макромолекул, ММР, теплофизических и физико-механических показателей полимеров свидетель-

ствуют о близких характеристиках модификаций титан-магниевых катализаторов Lunx 1010HA и NP-1010HA – стереоспецифичности и активности, сополимеризующей способности, значениях констант реакции переноса цепи с водородом.

3. Для постановки на производство новой модификации титан-магниевых катализаторов в перспективе целесообразна наработка и аналогичные исследования всего марочного ассортимента продукции, а также испытания в переработке у потребителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albizzati E., Gianini U., Morini G., Galimberti M., Barino I., Scordamaglia R. Recent Advances in Propylene Polymerization with MgCl₂-supported Catalysts // *Macromolecular Symposia*. – 1995. – V. 89. – № 1. – P. 73–76.
2. Gianini U. Polymerization of olefins with High-Activity Catalyst // *Makromolekulare Chemie – Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1981. – V. 5. – № 1. – P. 216–229.
3. Lie B.P., Nitta T., Nakatani H., Terano M. Stereospecific Nature of Active Sites on TiCl₄/MgCl₂ Ziegler–Natta Catalyst in the Presence of an Internal Electron donor // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 204. – № 3. – P. 395–402.
4. Lie B.P., Nitta T., Nakatani H., Terano M. Presize Arguments on the Distribution Active Sites on MgCl₂-Supported Ziegler–Natta Catalysts // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – V. 213. – № 1. – P. 7–18.
5. Busico V., Cipullo R. Microstructure of polypropylene // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – V. 26. – № 3. – P. 443–533.
6. Keii T., Suzuki E., Tamura M., Doi Y. Propylene Polymerization with a Magnesium Chloride-Supported Ziegler Catalyst. 1. Principal Kinetics // *Makromolekulare Chemie – Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1982. – V. 183. – № 10. – P. 2285–2304.
7. Busico V., Corradini P., Ferraro A., Proto A. Polymerization of propene in the Presence of MgCl₂-Supported Ziegler–Natta Catalysts // *Makromolekulare Chemie – Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1986. – V. 187. – № 5. – P. 1125–1130.
8. Noristi L., Barbe P.C., Baruzzi G. Effect of the Internal/External Donor Pair in High Yield Catalyst for propylene polymerization. 1. Catalyst–Cocatalyst Interaction // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1991. – V. 192. – № 5. – P. 1115–1127.
9. Майер Э.А., Ионов А.Р., Аркатов О.Л., Зыков В.В., Коваль Е.О., Дудченко В.К. Модернизация технологии производства полипропилена // *Пластические массы*. – 2011. – № 11. – С. 14–17.
10. Майер Э.А., Коваль Е.О., Климов И.Г. Совершенствование процесса производства полипропилена по суспензионной технологии в ООО «Томскнефтехим» при внедрении новых каталитических систем // *Катализ в промышленности*. – 2011. – № 5. – С. 75–80.
11. Скворцевич Е.М., Коваль Е.О., Мацько М.А., Майер Э.А. Сравнительная оценка молекулярно-структурных характеристик полипропилена при синтезе марочного ассортимента на различных каталитических системах // *Пластические массы*. – 2011. – № 11. – С. 39–41.

Поступила 18.06.2012 г.

УДК 547.313:542.97

ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХРОМ-ПИРРОЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Т.М. Зильберштейн, В.А. Кардаш, В.В. Суворова, А.К. Головки*

ООО «Научно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим» (НИОСТ), г. Томск

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ztm@niost.ru

Рассмотрено влияние температуры, концентрации катализатора и других параметров на активность и селективность хром-пиррольного катализатора реакции тримеризации этилена, а также на технико-экономические параметры будущего процесса получения гексена-1 по указанной реакции. Выбраны предпочтительные условия проведения процесса. Предложен способ удаления остатков катализатора из побочных продуктов процесса тримеризации этилена.

Ключевые слова:

Тримеризация этилена, гексен-1, хром-пиррольный катализатор, селективность катализатора.

Key words:

Ethylene trimerization, hexene-1, Cr-pyrrole catalyst, catalyst selectivity.

Введение

Динамичный рост мирового производства полиэтилена определяет высокий спрос на сомомеры. Традиционный способ получения альфа-олефинов – олигомеризация этилена. Большинство действующих в настоящее время промышленных процессов олигомеризации этилена дают в качестве продуктов широкий спектр олефинов от C_4 до C_{18} и более тяжелых. Области применения образующихся алкенов различны. Наиболее востребованы так называемые сомономерные альфа-олефины – бутен-1, гексен-1 и октен-1. Это связано с их использованием в производстве полиэтилена. Также значительна потребность в дещене-1, который служит сырьем для получения синтетических моторных масел. Спрос на прочие олефины значительно ниже. Более подробно данная тема описана в обзоре процессов олигомеризации этилена [1]. В настоящее время гексен-1 является крупнотоннажным полупродуктом органического синтеза. Он находит применение, главным образом, как сомономер в производстве полиэтилена низкого давления и линейного полиэтилена пленочных марок.

Такая ситуация способствовала поиску альтернативных путей получения α -олефинов, позволяющих селективно получать наиболее ценные из них. В частности, открытая еще в 60-х гг. прошлого века реакция селективной тримеризации этилена в гексен-1 была доведена компанией Phillips Petroleum до промышленной реализации в 2004 г. Катализатор Phillips представляет собой смесь нестехиометрического состава. Он готовится из этилгексаноата хрома (III) ($Cr(EN)_3$), 2,5-диметилпиррола (ДМП), триэтилалюминия (ТЭА) и галогенсодержащего сокатализатора диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Типичное соотношение компонентов составляет 1:3:8:11 или 1:3:6,5:5. [2]. Нами разработан усовершенствованный способ приготовления катализатора тримеризации этилена [3], схожего по компонентному со-

ставу с катализатором Phillips, однако обладающего намного более высокой активностью и благодаря этому способного обеспечивать высокую производительность при значительно более низком давлении этилена. Такой катализатор может быть использован в промышленном процессе получения гексена-1. Преимущество разработанного катализатора, как ожидается, позволит обеспечить улучшение технико-экономических характеристик процесса по сравнению с реализованными технологиями.

Целью данной работы являлось выявление факторов, определяющих селективность и продуктивность разработанного катализатора тримеризации этилена для последующего выбора оптимальных условий проведения реакции, а также выбор технических решений для разделения целевого и побочных продуктов.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментов использовалась установка на базе автоклава реактора, снабженная термостатом, линиями дозировки этилена и водорода через регуляторы расхода, линиями подачи водорода, азота, линией вакуумирования, а также системой управления с интерфейсом на базе компьютера. Схема установки приведена на рис. 1.

Катализатор готовился согласно ранее описанному улучшенному методу, с использованием соотношения $Cr(EN)_3:ДМП:ТЭА:ДЭАХ=1:5:36:14$ [3].

Реактор высушивали при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в токе азота, затем вакуумировали и заполняли водородом. При проведении реакции в периодическом режиме циклогексан (200 мл) добавляли с помощью дозирочного насоса в атмосфере водорода. Растворитель насыщали водородом при атмосферном давлении и желаемой температуре реакции. Раствор катализатора в циклогексане (2 мл, 6 мкмоль Cr) вводили с помощью шприца в реактор в противотоке водорода. Этилен быстро добавлялся для создания

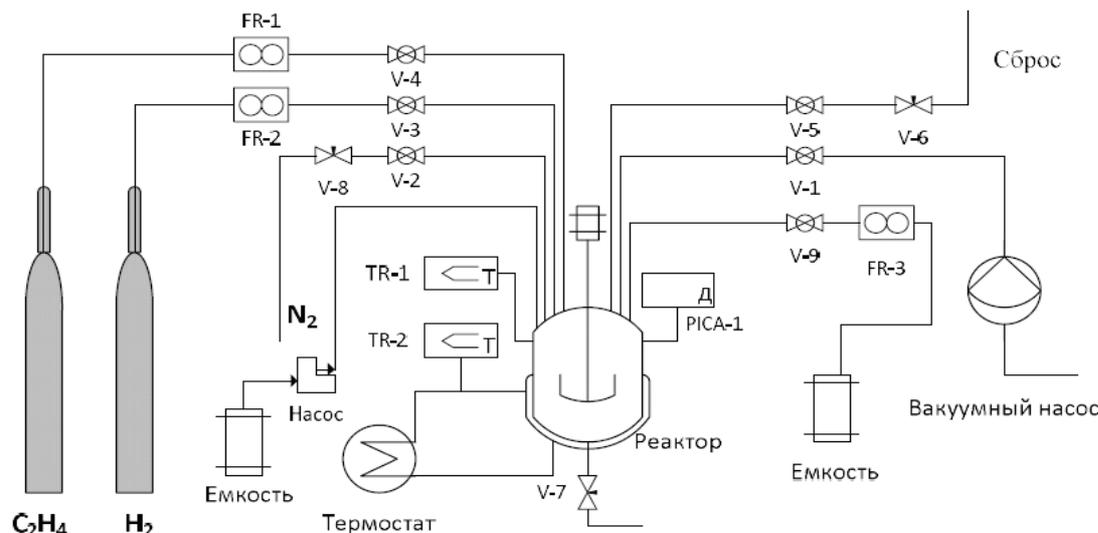


Рис. 1. Схема реакторной установки: V – клапаны; TR – датчики температуры; PICA – датчик давления; FR – регуляторы расхода

желаемого давления, затем этилен дозировали так, чтобы поддерживать давление постоянным. В ходе реакции проводилось перемешивание со скоростью 800 об/мин. Температура в реакторе поддерживалась постоянной с помощью автоматической системы. Пробоотбор производили через донный клапан в ходе реакции.

При проведении реакции в непрерывном режиме осуществлялась непрерывная подача насосом раствора катализатора с концентрацией 0,08 ммоль Cr/л, и выгрузка реакционной смеси через регулятор расхода FR-3 под избыточным давлением этилена в реакторе, так, чтобы потоки в реактор и из реактора были уравновешены.

Анализ реакционной смеси производился на хроматографе Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором. Испарение пробы проводилось в испарителе для работы с капиллярными колонками G3440A 113. Температура испарителя – 240 °С; давление – 111 КПа; обдув септы – 0,05 мл/с; деление потока 200:1. Разделение смеси компонентов проводилось на капиллярной колонке HP-5 неполярного типа, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина слоя фазы – 0,25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, программируемый нагрев колонки от 50 до 120 °С со скоростью 7 °С/мин., от 120 до 280 °С со скоростью 30 °С/мин.

Результаты и обсуждение

Изучение реакции в диапазоне температур от 30 до 70 °С показало слабую зависимость активности катализатора от температуры, как видно из данных по массе этилена (E), прошедшего через расходомер в ходе реакции (рис. 2). Увеличение скорости реакции с ростом температуры компенсируется одновременным снижением концентрации этилена в растворе. При температурах 70 °С и выше активность катализатора снижается, ускоряется его деградация.

Ввиду того, что реакция тримеризации этилена сопровождается выделением значительного количества тепла (77,2 кДж/моль этилена), требуется тщательно контролировать температуру процесса, не допуская ее превышения. В то же время отбор тепла реакции легче обеспечить при повышенной температуре, т. к. для конечного сброса тепла может быть использована обратная вода. Таким образом, наиболее предпочтительным вариантом температурного режима реакции является ее проведение при 60...65 °С.

Используемое давление этилена влияет на его концентрацию в растворе, поэтому с повышением парциального давления этилена возрастает скорость реакции и активность катализатора. Однако повышение давления процесса ведет к увеличению капитальных затрат на оборудование из-за большей требуемой толщины стенок. Кроме того, увеличение скорости реакции с ростом давления приводит к росту тепловыделения и предъявляет повышенные требования к устройствам для отвода тепла реакции. Следует отметить, что благодаря быстрой деградации катализатора при температурах выше 90 °С, для данного процесса невозможно потенциально опасная ситуация неконтролируемого разогрева и ускорения реакции.

Образующийся в ходе реакции гексен-1 способен конкурировать с этиленом при координации с каталитическим центром, благодаря чему протекает побочная реакция со-тримеризации одной молекулы гексена-1 и двух молекул этилена. При этом образуется смесь изомерных деценов. Поэтому повышение давления этилена, при постоянстве концентрации гексена и прочих параметров, ведет к увеличению селективности реакции. Напротив, увеличение концентрации гексена приводит к обратному эффекту. Поэтому проведение реакции при высоких концентрациях гексена-1 нежелательно. С другой стороны, чем выше конечная концентрация гексена-1, тем меньше энергозатра-

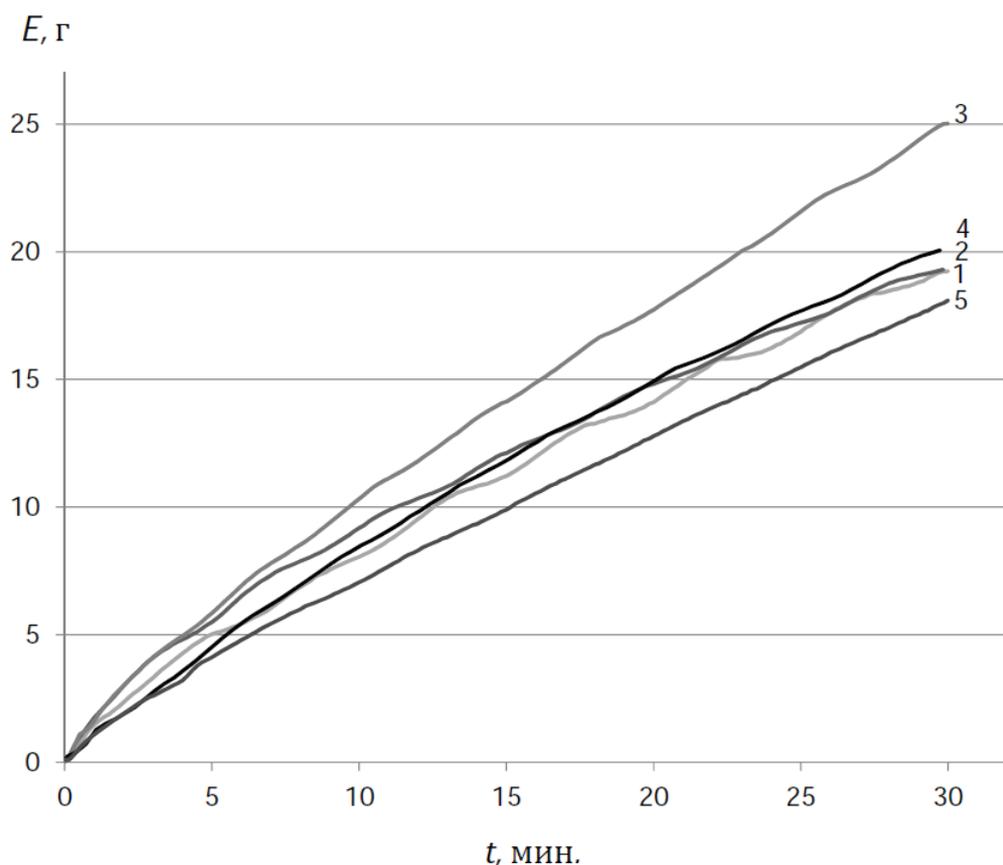


Рис. 2. Поглощение этилена (E) в ходе реакции при давлении 0,8 МПа и различных температурах: 1) 30; 2) 40; 3) 50; 4) 60; 5) 70 °C

ты на отделение его от растворителя. В связи с этим для увеличения селективности протекания целевой реакции предпочтительно использовать либо каскад реакторов смешения, в которых последовательно возрастает концентрация целевого продукта, либо реактор вытеснения.

Выбор конечной концентрации гексена-1 в перспективном технологическом процессе следует сделать исходя из технико-экономической оценки, учитывающей энергозатраты, цену сырья и побочных продуктов (деценовой фракции), а также данные по селективности реакции в зависимости от концентрации гексена-1. В табл. 1 приведены данные по изменению селективности реакции тримеризации в непрерывном режиме в реакторе с мешалкой при постепенном увеличении равновесной концентрации гексена-1.

Таблица 1. Зависимость селективности реакции от концентрации гексена-1

Концентрация гексена-1, мас. %	Селективность реакции по гексену-1, мас. %
21,6	92,2
23,4	90,9
30,5	89,3
36,0	88,4

В ходе исследования нами установлено, что селективность образования гексена-1 зависит от температуры проведения реакции, выбора метода сушки этилгексаноата хрома и прочих условий. Наиболее значимое влияние оказывает концентрация катализатора в реакционной смеси. Как видно из рис. 3, б, с увеличением концентрации катализатора с 2,5 до 4 мг Сг/л селективность реакции по гексену-1 остается примерно постоянной, а при дальнейшем увеличении до 5 мг/л резко падает. Аналогичная зависимость выявлена и для активности катализатора (рис. 3, а). При снижении концентрации катализатора с 2,5 до 1 мг Сг/л наблюдается значительный рост удельной активности катализатора от 85 до 180 кг олефинов/(г Сг·ч) (рис. 3, а). При концентрациях катализатора 1...2 мг/л формальный порядок реакции по концентрации катализатора является отрицательным. В диапазоне концентраций от 2,5 до 4 мг Сг/л порядок реакции по катализатору близок к единице.

Снижение активности катализатора при повышенных концентрациях может быть объяснено агрегацией его частиц, которая может приводить к уменьшению числа активных частиц. При низких концентрациях катализатора можно предположить обратный процесс – уменьшение количества образующихся ассоциатов. Кроме того, возможно, что диссоциированные частицы обладают большей активностью по сравнению с агрегированными.

Наличие корреляции между активностью катализатора и селективностью реакции при изменении концентрации катализатора позволяет предположить, что селективность реакции также зависит от степени агрегации частиц катализатора.

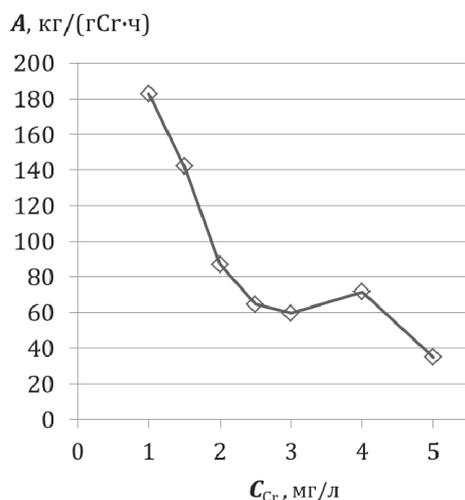


Рис. 3. Зависимость а) активности A и б) селективности s катализатора от его концентрации C_{Cr}

Таким образом, в процессе тримеризации предпочтительно использовать концентрацию катализатора 2 мг Cr/л и менее. При этом следует иметь в виду, что низкая концентрация катализатора приводит к повышению чувствительности процесса к примесям в растворителе и сырье, таким как влага и кислородсодержащие соединения. В связи с этим следует подбирать концентрацию катализатора с учетом допустимого уровня примесей в реакционной среде.

В качестве растворителя могут быть использованы различные алифатические углеводороды. Однако в случае смесей углеводородов, таких как нефрас или петролейный эфир, даже небольшие примеси ароматических соединений способны значительно снижать активность катализатора. Отрицательное влияние аренов объясняется прочной координацией ароматического кольца на каталитический центр, что приводит к его ингибированию. Кроме того, использование смесей углеводородов усложняет последующее выделение ректификацией целевых и побочных продуктов и регенерацию растворителя. Поэтому для реакции предпочтительнее использовать в качестве растворителя индивидуальное химическое соединение — алифатический углеводород.

Как отмечалось выше, в ходе реакции помимо гексена-1 образуются побочные продукты. В табл. 2 приведен типичный состав продуктов реакции тримеризации этилена. С учетом такого состава рассмотрим возможные углеводородные растворители для реакции. Могут применяться 3 основных типа растворителей: легколетучий с температурой кипения ниже, чем у гексена-1; умеренно летучий с температурой кипения на 10...50° выше, чем

у гексена-1 и труднолетучий с температурой кипения более чем на 50° выше, чем у гексена-1. Каждый из них имеет свои достоинства и ограничения.

Таблица 2. Типичный состав продуктов реакции тримеризации этилена

Компонент	Содержание, мас. %	Температура кипения, °С
Бутен-1	1,9	-6,6
Гексен-1	90,5	63,5
Гексены	0,7	64...67
Октен-1	0,3	122...123
Децены	5,0	160...172
C_{12+}	0,8	>200

Так, использование легколетучего растворителя, такого как пентан или бутан, облегчает выделение целевого продукта гексена-1 из-за значительного отличия его температуры кипения, вследствие чего требуемая чистота разделения достигается при сравнительно небольшой высоте ректификационной колонны. Однако низкая температура кипения растворителя приводит к его большим потерям в цикле, что потребует значительного усложнения схемы для улавливания легколетучих паров.

Труднолетучий растворитель также позволяет легко выделить целевой продукт ректификацией, однако его регенерация представляет сложность — требуется очистка от тяжелых олефинов, присутствующих в продуктах реакции. Кроме того, при высокотемпературной ректификации побочных продуктов реакции остатки катализатора, согласно литературным данным [4], приводят к образованию смолоподобных соединений и загрязнению используемой аппаратуры. Поэтому в случае использования труднолетучего растворителя необходима его предварительная очистка от примесей — микроколичеств неорганических компонентов, что также затруднительно технически.

Растворитель, кипящий несколько выше, чем гексен-1, но ниже, чем олефины C_8 , требует большей высоты ректификационной колонны для отделения от целевого продукта. Однако в этом случае удастся избежать обоих недостатков, присущих вышеописанным вариантам. Тяжелые продукты и остатки катализатора можно отделить от растворителя и гексена-1 на первой колонне, а на второй колонне произвести разделение гексена-1 и растворителя. При этом существенных примесей легких или тяжелых продуктов в гексене-1 и возвратном растворителе удастся избежать. Таким образом, использование растворителя с температурой кипения на 10...50° выше, чем у гексена-1 является наиболее предпочтительным.

Выбор конкретного растворителя диктуется как техническими, так и экономическими соображениями. Увеличение разницы в температурах кипения облегчает разделение гексена-1 и растворителя, так что уменьшаются требуемые высота колонны и флегмовое число режима ее работы. Однако стоимость растворителя имеет определяющее зна-

чение. Наиболее предпочтительным является циклогексан, благодаря своей низкой стоимости, обеспеченной простотой получения индивидуального вещества из бензола и наличием крупнотоннажных производств, производящих и потребляющих это соединение.

Выделение побочных продуктов является важной частью технологии, и позволяет, *во-первых*, увеличить экономическую эффективность процесса, и, *во-вторых*, обеспечить соблюдение требований по охране окружающей среды. Ввиду того, что используемые соединения металлов (хрома, алюминия) представляют опасность для окружающей среды при попадании в значительных количествах, следует предусмотреть меры по выделению соединений этих металлов из остатков катализатора для безопасной утилизации.

Среди побочных продуктов реакции стоит отметить смесь деценов, полученную в результате конкурирующей реакции со-тримеризации образующегося гексена-1 с двумя молекулами этилена. Поскольку положение бутильного заместителя и двойной связи может быть любым, образуются, главным образом, шесть изомерных деценов, преимущественно с концевым положением двойной связи в цепи, а также 2-замещенный «винилиденный» изомер. Эти соединения обычно составляют около 75 % среди всех тяжелых олефиновых продуктов реакции. Деценовая фракция может быть использована наряду с деценом-1 как сырье для получения полиальфаолефиновых масел.

Образующийся после отделения циклогексана и гексена кубовый остаток содержит фракцию C₁₀ в качестве основного компонента, остаточное количество циклогексана и гексена, а также октен-1 и олефины C₁₂ и более тяжелые. Также в смеси содержатся остатки катализатора. Как уже упоминалось, ректификация тяжелых олефинов в случае присутствия металлоорганических соединений алюминия и хрома приводит к значительному осмолению в кубе колонны. Поэтому перед выделением фракции C₁₀ следует удалить неорганические соединения из смеси. Задача осложняется низким содержанием алюминия (300...500 ppm) и хрома (10...20 ppm), что делает малоэффективными методы осаждения.

Нами предложен способ, позволяющий практически полностью очистить кубовый остаток от соединений алюминия и хрома перед последующей ректификацией. Он включает в себя обработку кубового остатка 3 % раствором азотной кисло-

ты в соотношении органика: вода около 1,5:1 по объему, с последующим отфильтровыванием нерастворимого осадка и отделением водного слоя от органического. Органический раствор отправляется на ректификацию, водный раствор фильтруется и пропускается через катионообменник, на котором осаждаются катионы алюминия и хрома, и регенерируется азотная кислота.

Выбор азотной кислоты продиктован тем, что она не образует комплексных ионов с хромом, в отличие от карбоновых кислот [5]. Комплексные ионы обычно не удается в полной мере осадить на ионообменной колонне. Кроме того, азотная кислота, в отличие от серной и соляной, может использоваться в оборудовании, изготовленном из сравнительно недорогих марок нержавеющей стали.

Результаты элементного анализа водных и органических растворов на содержание хрома и алюминия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой представлены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание алюминия и хрома в растворах, ppm

Раствор	Al	Cr
Исходный органический	440	18
Органический после обработки разбавленной водной азотной кислотой	<1	<1
Водный после обработки органического слоя	745	30
Водный после катионообменника	<1	<1

В результате достигается практически полная очистка органической и водной фазы от ионов металлов. При регенерации катионообменной смолы соли хрома и алюминия могут быть выделены в концентрированном виде и отправлены на утилизацию. Очищенный органический раствор затем следует направить на выделение легколетучих компонентов, фракции C₁₀ и тяжелых побочных продуктов.

Выводы

Рассмотрены основные условия проведения процесса тримеризации этилена под действием хром-пиррольного катализатора с образованием гексена-1. Выбраны наиболее предпочтительные с технико-экономической точки зрения варианты по концентрации катализатора, температуре и давлению процесса. Предложен способ утилизации побочных продуктов реакции.

Авторы благодарят ЗАО «Сибур-Холдинг», г. Москва, за финансирование исследований и разрешение на публикацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Г.П., Матковский П.Е. Технологии получения высших линейных альфа-олефинов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 296–302.
- Методы получения катализатора олигомеризации олефинов: пат. 7384886 США. № 10/783737; заявл. 20.02.04; опубл. 10.06.08. – 37 с.
- Способ получения каталитической системы для олигомеризации олефинов и способ олигомеризации олефинов: пат.

2412002 Рос. Федерация. № 2009126949; заявл. 13.07.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5. – 22 с.

- Процесс получения олигомеров α -олефинов: пат. 5750816 США. № 609431; заявл. 01.03.96; опубл. 12.05.98. – 13 с.
- Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 221 с.

Поступила 26.04.2012 г.

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ю.И. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.К. Занин, А.А. Татаурщиков

Томский политехнический университет

E-mail: afanasjevayi@sibmail.com

ООО «КИНЕФ», г. Кириши

E-mail: Zanin_I_K@kinef.ru

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

Ключевые слова:

Гидроочистка, обессеривание, дизельное топливо, квантово-химические расчеты, термодинамика, кинетическая модель.

Key words:

Hydrotreating, desulphurization, diesel fuel, quantum-chemical calculations, thermodynamic, kinetic model.

Процессы гидроочистки нефтяных фракций занимают одно из ведущих мест в переработке нефти, что обусловлено высокими требованиями к качеству продукции – дизельным топливам. Основная цель процесса гидроочистки дизельного топлива – снижение содержания серы в продукте-гидрогенизате [1].

В дизельной фракции сернистые соединения (СС) представлены сульфидами, гомологами и бензолами тиофена, в меньшей степени меркаптанами и дисульфидами. По сравнению с бензиновой фракцией дизельная фракция содержит сульфидов на порядок больше. Если во фракции 40...200 °С содержание их может быть до 0,34 мас. %, то во фракции 200...360 °С – до 7,33 мас. % в дистилляте. Содержание дисульфидной серы в дизельных фракциях составляет менее 0,006 мас. %.

Исключение – дистилляты меркаптановых нефтей [2]. Содержание меркаптанов и дисульфидов с повышением температуры кипения фракции увеличивается медленнее, чем содержание сульфидов и тиофенов.

Основным представительным классом сероорганических соединений в дизельной фракции являются соединения, содержащие атом серы в составе ароматических гетероциклов – тиофены, бензотиофены и их алкилзамещенные гомологи.

Современные средства моделирования для анализа работы различных производств весьма многообразны. Они позволяют автоматизировать стадии инженерного труда и свести к минимуму затраты рабочего времени, трудовых ресурсов и денежных средств. При этом поставленная задача решается оптимально, с учетом накопленного опыта и данных.

В последнее время широкое распространение получили различные программные пакеты, позволяющие моделировать процесс гидроочистки. Среди зарубежных программ следует отметить такие, как HYSYS канадской компании Huprotech Ltd.

Hysim, Aspen Plus американской компании Aspen Technologies Inc., Pro II компании Simulation Sciences Inc., CHEMCAD III фирмы ChemStations, PRO-SIM компании Bryan Research & Engineering Inc., DESIGN II – новый пакет компании WinSim Inc. Среди Российских программ следует отметить КОМФОРТ ВНИИГАЗа и GIBBS фирмы «Топэнергобизнес» [3]. Основным недостатком этих моделирующих систем является отсутствие возможности полного учета реакционной способности компонентов сырья, что приводит к погрешностям расчетов. Компьютерная моделирующая система, построенная на физико-химической основе, позволяет учитывать изменение состава сырья. Основу такой системы составляет кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива.

Целью данных исследований является проведение термодинамического анализа протекающих реакций для классов сернистых соединений: меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов, формализация механизма и составление схемы превращений веществ, разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива.

Для расчета термодинамических параметров процесса гидроочистки (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) была использована программа Gaussian 03 и GaussView. В качестве метода расчета выбран метод DFT – Density Functional Study. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), электронная корреляция Ли, Янга и Пара (LYP). Базисом был избран набор 6–311G. Расчет проводился при средних условиях процесса гидроочистки (327 °С и 3 МПа). Результаты расчетов некоторых сернистых соединений представлены в табл. 1.

Таким образом, исследования показали, что при гидрообессеривании наиболее реакционноспособными являются меркаптаны, сульфиды, дисульфиды.

Таблица 1. Значения термодинамических параметров реакций гидрирования сернистых соединений (при 327 °С и 3 МПа)

Группа сернистых соединений	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	
меркаптан	$C_2H_5SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	-67,29	-78,35	
	$C_6H_{13}SH + H_2 \rightarrow C_6H_{14} + H_2S$	-67,63	-76,84	
	$C_7H_{15}SH + H_2 \rightarrow C_7H_{16} + H_2S$	-67,62	-76,66	
	$C_9H_{19}SH + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + H_2S$	-67,51	-76,72	
	$C_9H_{19}SH + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + H_2S$ (изобутилмеркаптан)	-55,41	-70,00	
сульфид	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow C_4H_9SH + C_4H_{10}$	-65,77	-81,04	
	$C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-67,74	-77,06	
	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$	-133,51	-158,10	
	$C_5H_{11}SC_5H_{11} + H_2 \rightarrow C_5H_{11}SH + C_5H_{12}$	-65,60	-81,32	
	$C_5H_{11}SH + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$	-67,66	-77,45	
	$C_5H_{12}SC_5H_{12} + H_2 \rightarrow 2C_5H_{12} + H_2S$	-133,26	-158,77	
	$CH_3SC_2H_5 + H_2 \rightarrow CH_3SH + C_2H_6$	-63,06	-78,69	
	$CH_3SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$	-78,46	-76,61	
$CH_3SC_2H_5 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 + H_2S$	-141,51	-155,30		
дисульфид	$CH_3SSC_4H_9 + H_2 \rightarrow CH_3SH + C_4H_9S$	-38,39	-57,74	
	$CH_3SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$	-78,46	-76,61	
	$C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-55,41	-70,00	
	$CH_3SSC_4H_9 + 3H_2 \rightarrow CH_4 + C_4H_{10} + 2H_2S$ (метил-трет-бутилдисульфид)	-172,25	-204,35	
	$C_3H_7SSC_3H_7 + H_2 \rightarrow 2C_3H_7SH$	-36,78	-53,30	
	$C_3H_7SH + H_2 \rightarrow C_3H_8 + H_2S$	-67,65	-77,57	
$C_3H_7SSC_3H_7 + 3H_2 \rightarrow 2C_3H_8 + 2H_2S$	-172,09	-208,38		
тиофен	$C_4H_4S + 2H_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2S$ (тиофен) (бутадиен-1,3)	-78,56	-52,47	
	$C_4H_6 + H_2 \rightarrow C_4H_8$ (бутен-2)	-121,06	-62,89	
	$C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	-111,04	-46,92	
	$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$ (тиофен) (бутан)	-310,66	-162,29	
	$C_5H_6S + 2H_2 \rightarrow C_5H_8 + H_2S$ (3-метилтиофен)	-76,21	-44,22	
	$C_5H_8 + H_2 \rightarrow C_5H_{10}$ (2-метилбутадиен-1,3)	-117,41	-63,29	
	$C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$	-104,23	-36,55	
	$C_5H_6S + 4H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$ (тиофен) (2-метилбутан)	-297,85	-144,06	
бензотиофен	$C_8H_6S + H_2 \rightarrow C_8H_8S$	-78,97	-17,96	
	$C_8H_8S + H_2 \rightarrow C_8H_{10}S$	-50,61	-13,21	
	$C_8H_{10}S + H_2 \rightarrow C_8H_{12}S$	-72,00	-84,16	
	$C_8H_6S + 3H_2 \rightarrow C_8H_{10} + H_2S$ (бензотиофен) (этилбензол)	-201,58	-115,33	
	$C_9H_8S + H_2 \rightarrow C_9H_{10}S$	-69,48	-5,20	
	$C_9H_{10}S + H_2 \rightarrow C_9H_{12}S$	-42,27	-4,08	
	$C_9H_{12}S + H_2 \rightarrow C_9H_{14}S$	-71,52	-85,83	
	$C_9H_8S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{12} + H_2S$ (2-метилбензотиофен) (пропилбензол)	-183,28	-95,11	
	дифенил-тиофен	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow C_{12}H_{10}S$ (дифенил)	-94,79	-64,99

Причем меркаптаны разрушаются по связи C—S с образованием сероводорода и углеводорода. Энергия Гиббса гидрирования меркаптанов составляет в среднем -77 кДж/моль. При этом способность к гидрированию у разветвленных меркаптанов (например, изобутилмеркаптана) чуть ниже (-70 кДж/моль). Это может быть объяснено стягиванием электронной плотности с метильных групп на атом углерода, соединенный с серой, что приводит к возникновению более прочной связи C—S, чем в линейном меркаптани и, следовательно, необходимости затратить больше энергии для разрыва данной связи.

Сульфиды проходят две стадии гидрирования: первая — разрыв связи C—S с образованием более легкого меркаптана и соответствующего углеводорода; вторая — гидрирование образовавшегося меркаптана с выделением углеводорода и сероводорода. Средняя энергия Гиббса гидрирования сульфидов до меркаптанов по группе составляет -80 кДж/моль, тепловой эффект реакций — 65 кДж/моль.

При гидрировании дисульфидов первоначально происходит насыщение связи S—S в молекуле дисульфида водородом и ее последующий разрыв с образованием двух соответствующих меркаптанов, после этого их гидрирование до углеводорода и сероводорода (табл. 1). Энергия Гиббса гидрирования дисульфидов до меркаптанов составляет в среднем -54 кДж/моль, энтальпия реакций равна -37 кДж/моль.

Соединения ряда тиофена наименее активны. Показано, что первой реакцией тиофена является не гидрирование связи C=C, а расщепление связи C—S с образованием бутадиена-1,3 [4], который в последующем гидрируется сначала до бутена-2 и потом до бутана. Средняя энергия Гиббса гидрирования тиофенов до диеновых углеводородов и сероводорода составляет -50 кДж/моль. Внутри группы сернистых соединений скорость гидрообессеривания снижается с увеличением молекулярной массы: так суммарная энергия Гиббса реакции гидрирования тиофена до УВ составляет $-162,29$ кДж/моль, а для метилтиофена она снижается до $-144,06$ кДж/моль.

Гидрогенолиз бензотиофенов протекает через гидрирование тиофенового кольца. При гидрогенолизе замещенного бензотиофена после насыщения тиофенового кольца происходит насыщение связи C—S в нем с образованием арилмеркаптанов. Они являются промежуточными соединениями, т. к. были найдены продукты их гидрирования (при гидрировании 2-метилбензотиофена образуется 75 % н-пропилбензола) [4]. Энергия Гиббса реакции гидрирования бензотиофена до УВ составляет $-17,96$ кДж/моль.

Гидрообессеривание дибензотиофена происходит с высокой селективностью до дифенила [4] с энергией Гиббса $-64,99$ кДж/моль.

При гидрогенолизе соединений ряда тиофена с увеличением молекулярной массы вещества (с увеличением числа бензольных колец в молекуле, числа радикалов), уменьшается способность к гидрированию данного соединения. Например, гидрирование тиофена протекает с энергией Гиббса $-52,47$ кДж/моль, в то время как данное значение для гидрирования бензотиофена $-17,96$ кДж/моль, т. е. в 2,5 раза меньше.

Таким образом, скорость гидрирования сернистых соединений уменьшается в ряду: меркаптаны > сульфиды > дисульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены, что соответствует увеличению их стабильности. Так, согласно [5], из всех сернистых соединений легче всего гидрируются меркаптаны и сульфиды, труднее – тиофены и бензолы, что подтверждено расчетами (табл. 1) и литературными данными [4]. При одних и тех же условиях первые гидрируются на 95 %, а тиофены на 45...50 %. Значительно труднее гидрируются алкилированные дибензотиофены и конденсированные полиядерные сероароматические соединения, превращения которых при гидрообессеривании недостаточно глубоки [6].

При составлении математической модели процесса невозможно учесть реакции превращения всех индивидуальных компонентов, т. к. их количество в дизельной фракции достигает 300–400 веществ. Поэтому для сокращения списка протекающих реакций необходима формализация схемы превращений. При этом построенная на основании формализованной схемы превращений математическая модель должна оставаться чувствительной к составу перерабатываемого сырья. Только в этом случае она будет обладать прогнозирующей способностью.

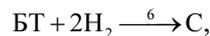
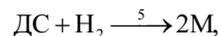
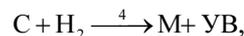
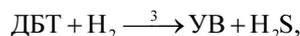
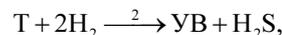
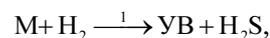
На основании расчетов термодинамических параметров реакций, протекающих в процессе серочистки дизельного топлива, была составлена схема превращений веществ (рис.). Все группы серосодержащих органических соединений (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены) были формализованы в отдельные группы псевдокомпонентов по значению изобарно-изотермического потенциала их гидрирования водородом до соответствующих углеводородов и сероводорода. Такое объединение для сульфидов, меркаптанов и дисульфидов было сделано на основании нескольких фактов. Во-первых, расчеты показали (табл. 1), что энергия Гиббса реакций гидрирования в каждой группе для всех

компонентов примерно одинакова и почти не зависит от длины углеводородной цепи. Во-вторых, содержание данных компонентов в сырье исследуемого процесса (дизельной фракции) минимально, и при средних условиях процесса 327 °С и 3 МПа степень превращения данных веществ составляет в среднем 95 % [4].

Вместе с тем скорость реакций гидрогенолиза различных групп сернистых соединений весьма различается. Таким образом, в зависимости от преобладания тех или иных СС в топливе остаточное содержание общей серы на выходе из установки гидроочистки, при неизменных технологических параметрах, может колебаться в широких пределах. Для прогнозирования остаточного содержания серы на выходе из установки, активности катализатора, подбора оптимальной температуры необходимо создание математической модели, учитывающей компонентный состав СС, с последующей разработкой компьютерной моделирующей системы (КМС).

В основе КМС лежит модель превращения СС, присутствующих в сырье процесса гидроочистки. На основании формализованной схемы составлена кинетическая модель, разработка которой представлена ниже.

Согласно формализованной схеме в процессе гидрообессеривания дизельного топлива с учетом перечисленных групп псевдокомпонентов протекают следующие реакции:



где М – меркаптаны; С – сульфиды; ДС – дисульфиды; Т – тиофены; БТ – бензотиофены; ДБТ – дибензотиофены; УВ – углеводороды; H_2 – водород; H_2S – сероводород.

Примем допущение, что во всех рассматриваемых превращениях порядок реакции по компонентам равен их стехиометрическим коэффициентам. Из допущения о том, что реакция протекает в кинетической области согласно закону действующих масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению константы скорости на кон-

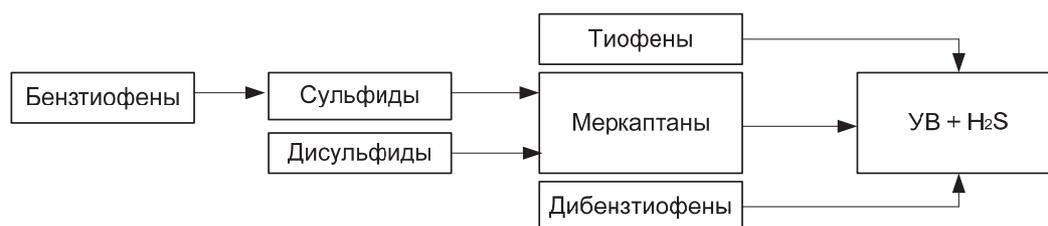


Рисунок. Формализованная схема превращений серосодержащих веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива

Таблица 2. Погрупповая кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива

Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени
Меркаптаны	$\frac{dC_M}{d\tau} = -k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2} + 2 \cdot k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2}$
Сульфиды	$\frac{dC_C}{d\tau} = -k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2} + k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2$
Дисульфиды	$\frac{dC_{ДС}}{d\tau} = -k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2}$
Тиофены	$\frac{dC_T}{d\tau} = -k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2$
Бензотиофены	$\frac{dC_{БТ}}{d\tau} = -k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2$
Дибензотиофены	$\frac{dC_{ДБТ}}{d\tau} = -k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
Углеводороды	$\frac{dC_{УВ}}{d\tau} = k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2 + k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2}$
Сероводород	$\frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2 + k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
Водород	$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} - 2 \cdot k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2 - k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2} - k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2} - k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2$

центрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов [7]. Отсюда можно расписать скорости превращения и составить кинетическую модель, учитывающую изменение концентраций каждого из псевдокомпонентов:

$$\begin{aligned} W_1 &= k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2}, \\ W_2 &= k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2, \\ W_3 &= k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}, \\ W_4 &= k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2}, \\ W_5 &= k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2}, \\ W_6 &= k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2, \end{aligned}$$

где W_i – скорость i -й химической реакции; k_i – константа скорости i -й реакции.

Кинетическая модель по группам веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива представлена в табл. 2.

Начальные условия $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i -соответствующее СС (меркаптан, сульфид, тиофен и т. д.).

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы k_1-k_6 являются эффективными,

т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для численной реализации модели проводится оценка этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных по концентрациям веществ в сырье и продукте реакций [8].

Таким образом, проведена оценка реакционной способности основных групп серосодержащих веществ при средних условиях процесса (327 °С и 3 МПа) с использованием квантово-химических методов расчета. Составлена формализованная схема превращений, состоящая из 6 групп сернистых псевдокомпонентов. Предложенный уровень формализации заключается в объединении углеводородов в реакционные серии по значению изобарно-изотермического потенциала. Разработанная кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Кинетическая модель процесса является основой для построения компьютерной моделирующей системы для расчета и прогнозирования оптимального технологического режима работы промышленных установок.

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. Моделирующие программы для нефтяной и газовой промышленности. 2012. URL: www.old.technoil.ru/reviews/amodeling_review.htm (дата обращения: 11.07.2012).
4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / под ред. В.А. Столяровой. – СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2005. – 1142 с.
5. Технологический регламент установки гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7 завода ООО «КИНЕФ». Индекс регламента: ТР.СМК II-007–2011, г. Кириши.
6. Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 104 с.
7. Зактейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов: учебное пособие. – М.: Химия, 1973. – 223 с.
8. Иоффе И.И. Гетерогенный катализ; Физико-химические основы. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.

Поступила 26.06.2012 г.

УДК 66.01

МОНИТОРИНГ РАБОТЫ УСТАНОВОК ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ ОПТИМАЛЬНОГО РАСХОДА ВОДЫ В РЕАКТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, Р.В. Романовский, И.М. Долганов

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

С использованием разработанной кинетической модели процесса проведен мониторинг работы установки дегидрирования в условиях постоянного и увеличивающегося расхода воды. Показано, что проведение процесса в режиме увеличивающегося расхода воды в реактор позволяет увеличить длительность рабочего цикла установки в среднем на 15 %.

Ключевые слова:

Математическая модель, прогнозирование, нестационарность, оптимизация.

Key words:

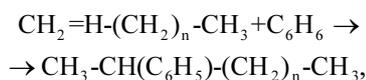
Mathematical model, forecasting, nonstationarity, optimization.

Введение

Одними их важнейших многостадийных производств современной нефтехимии является производство линейных алкилбензолов (ЛАБ) – полуфабрикатов для получения синтетических моющих средств (СМС), – включающее в себя комплекс промышленных установок дегидрирования, гидрирования и алкилирования.

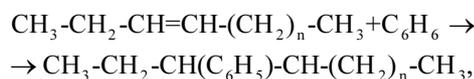
Вместе с тем экологичность поверхностно-активных веществ на основе ЛАБ обеспечивается поддержанием низкого содержания нелинейных алкилбензолов, образующихся при алкилировании бензола разветвленными алкенами, а также дифенилалканов, образующихся при взаимодействии бензола с диеновыми углеводородами. Целевые ЛАБ образуются при алкилировании бензола алкенами-1 (в результате появляются поверхностно-активные вещества с высокой степенью биохимической разлагаемости), а также алкенами-2,3... Происходит образование:

- 1) 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола:



где n от 7 до 11;

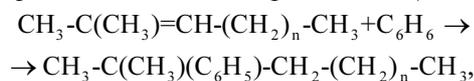
- 2) 3...7-фенилалканов из алкенов-2,3... и бензола (показано на примере образования 3-фенилалкана):



где n от 5 до 9;

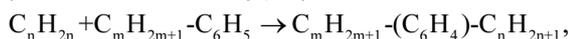
Процесс алкилирования, кроме реакций получения линейных алкилбензолов, включает ряд побочных реакций, которые значительно влияют на качество и выход продукта:

- 3) фенилалканов с разветвленной боковой цепью из изоалкенов и бензола (показано на примере образования 2-метил-2-фенилалкана):



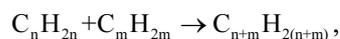
где n от 5 до 9;

- 4) диалкилбензолов (ДАБ) из ЛАБ и алкенов:



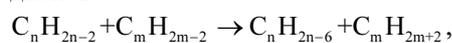
где n от 10 до 14; m от 10 до 14;

- 5) димеров из алкенов:



где n от 10 до 14; m от 10 до 14;

- 6) ТАР (тяжелых ароматических углеводов) из диенов:



где n от 10 до 14; m от 10 до 14.

На кафедре химической технологии топлив и химической кибернетики Томского политехнического университета разработаны кинетические модели каждой стадии данной комплексной технологии и модель химико-технологической системы в целом [1, 2]. В основу модели положена схема превращений углеводородов [3]. Схема превращений составлена на основе термодинамического анализа протекающих реакций [4]. Такая модель позволяет прогнозировать показатели качества получаемой продукции при различных условиях протекания процессов и управлять нефтехимическим производством таким образом, чтобы минимизировать концентрацию побочных соединений на каждой стадии, улучшая экологичность продукта.

Одним из вариантов улучшения экологических свойств ЛАБ является повышение селективности процесса дегидрирования – начальной стадии всего производства. Наряду с образованием целевых алкенов на этой стадии образуются также диены и триены, а также непредельные углеводороды изостроения, что является основной причиной ухудшения биохимической разлагаемости ЛАБ.

Повысить селективность процесса дегидрирования позволяет периодическая подача воды в реактор дегидрирования, причем в строго определенном количестве (в зависимости от состава сырья, типа загруженного катализатора, степени дезактивации катализатора, температуры процесса и других факторов расход воды должен быть различен).

Учет при моделировании перечисленных факторов нестационарности позволил придать математической модели сложного нефтехимического процесса прогнозирующие свойства, что обеспечило при внедрении ее на производстве повышение эффективности управления комплексом промышленных установок.

Цель работы: с использованием разработанной кинетической модели процесса провести мониторинг работы установки дегидрирования в условиях постоянного и увеличивающегося расхода воды.

Мониторинг работы промышленной установки дегидрирования

Последний сырьевой цикл работы катализатора дегидрирования продолжался 370 суток с 10.03.2011 по 14.03.2012. При этом в реактор подавалось различное количество воды с сохранением тенденции к постепенному увеличению (с 4 до 9 л/ч). Среднее значение концентрации моноолефинов в продуктовой смеси в цикле составило 8,8 мас. %. Средняя погрешность расчета концентрации моноолефинов в продуктовой смеси на математической модели составила 0,16 мас. % (относительная погрешность – 2 %), рис. 1.

Среднее значение концентрации диолефинов в продуктовой смеси в цикле составило 0,6 мас. %, причем оно резко увеличилось (приблизительно на 0,2 мас. %) при подъеме температуры после 260 суток пробега. Средняя погрешность расчета концентрации диолефинов в продуктовой смеси

на математической модели составила 0,08 мас. % (относительная погрешность – 14 %), рис. 2.

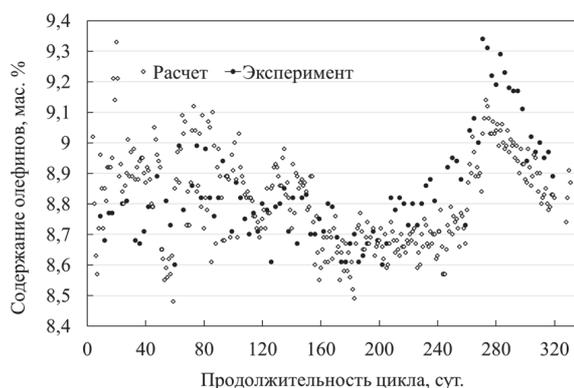


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентрации олефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования

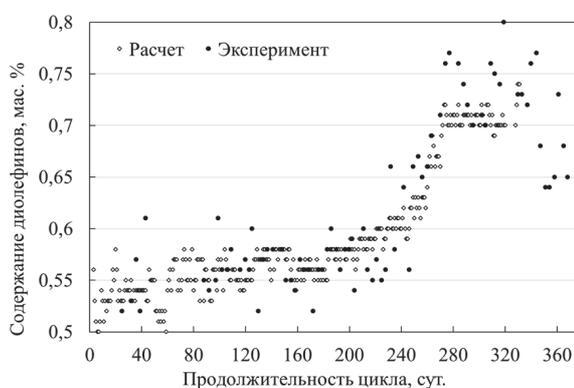


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентрации диолефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования

В указанный период наблюдается достаточно плавный режим подъема температуры в первые 260 суток, а затем температура достаточно сильно увеличена для обеспечения повышенного выхода ЛАБ в связи с необходимостью обеспечить максимальную выработку целевого продукта на катализаторе в течение ограниченного периода времени, рис. 3.

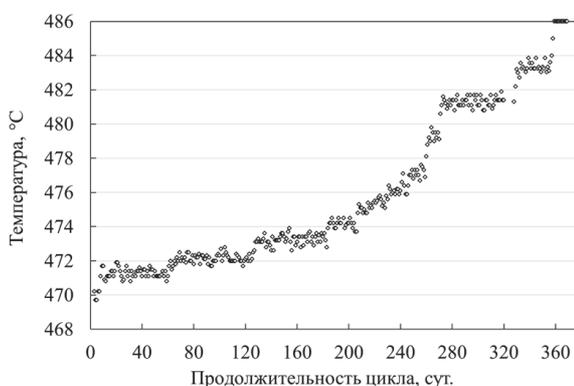


Рис. 3. Темп подъема температуры в цикле (данные за февраль и март 2012 г.)

Срок службы катализатора дегидрирования в рабочем цикле 2011–2012 гг. составил 370 дней с сохранением выработки (176,7 т в сутки) и качества ЛАБ, рис. 4, а. Предыдущий цикл 2008–2009 гг. продлился 280 дней, рис. 4, б. Средняя выработка ЛАБ составила 174,0 т в сутки.

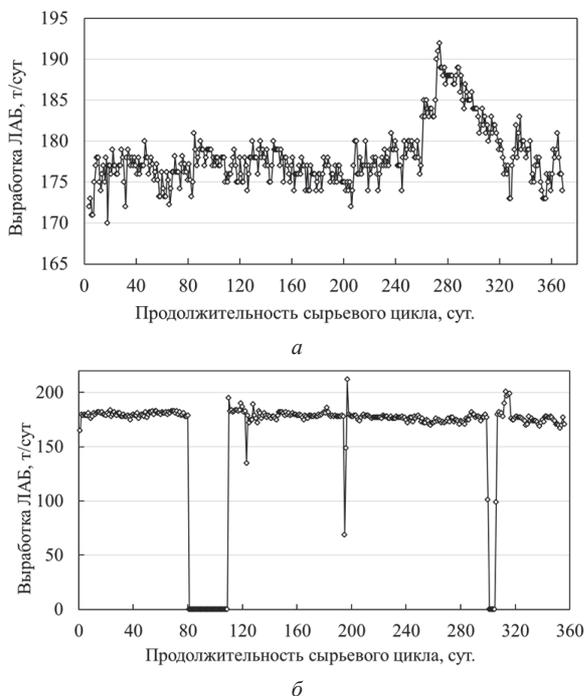


Рис. 4. Среднесуточная выработка ЛАБ в цикле а) 2011–2012 гг.; б) 2008–2009 гг.

Прогноз длительности работы катализатора дегидрирования

Одной из основных проблем при эксплуатации катализаторов нефтепереработки и нефтехимии является их обратимая дезактивация коксом. Одним из вариантов повышения ресурсоэффективности процесса дегидрирования является продление срока службы платиносодержащего катализатора. Это возможно осуществить различными технологическими приемами (разбавление сырья водяным паром, водородсодержащим газом).

Вместе с тем высокая влажность плохо влияет на свойства катализатора, частично его дезактивируя. При этом усиливаются побочные реакции крекинга и изомеризации. Поэтому необходимо поддерживать оптимальную влажность в системе.

С этой целью были разработаны методика и компьютерная программа для расчета оптимального расхода воды в реактор дегидрирования, основанные на поддержании термодинамического равновесия реакции окисления коксогенных соединений водой [2].

С использованием разработанной модели процесса были проведены прогнозные расчеты и выданы рекомендации по подаче воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры. При этом необходимо учитывать изменение состава перерабатываемого сырья и концентрацию олефинов в продуктах процесса дегидрирования.

Так, расчеты при фиксированном составе сырья, соответствующем дате отбора 25.01.2012 (табл. 1), показали, что в зависимости от заданной концентрации олефинов (рис. 5) необходимо поддерживать различный расход воды в реактор дегидрирования. При этом необходимо учитывать, что, чем выше заданная концентрация олефинов, тем выше темп подъема температуры (рис. 6) и выше скорость дезактивации катализатора коксом. Срок службы катализатора при работе в оптимальном режиме обводнения катализатора составляет около 410 дней (при заданной концентрации олефинов 8,5 мас. %), около 340 дней (при концентрации 9,0 мас. %) и около 250 дней (при концентрации 9,5 мас. %), рис. 6.

Таблица 1. Состав сырья реактора дегидрирования высших алканов

Компонент	Содержание компонента в сырье, мас. % на 25.01.2012
C_9H_{20}	0,02
$C_{10}H_{22}$	13,34
$C_{11}H_{24}$	32,01
$C_{12}H_{26}$	29,25
$C_{13}H_{28}$	22,05
$C_{14}H_{30}$	0,47
ЛАБ	0,98
Изоалканы	2,89

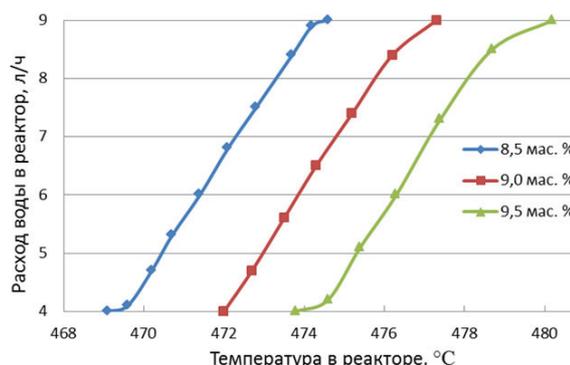


Рис. 5. Оптимальный график расхода воды в реактор дегидрирования в зависимости от заданной концентрации олефинов

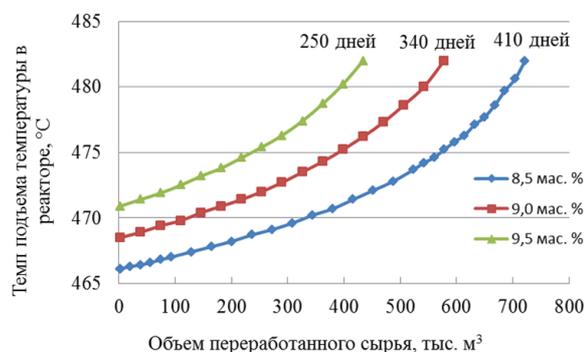


Рис. 6. Температура и срок службы катализатора при работе в оптимальном режиме обводнения катализатора на сырье 25.01.2012 в зависимости от концентрации олефинов

Расход воды в реактор дегидрирования в зависимости от продолжительности работы катализатора представлен в табл. 2.

Таблица 2. Расход воды в реактор в зависимости от продолжительности работы катализатора

Расход воды, л/ч	Время работы катализатора, сут.
4,0	1
4,7	190
5,3	210
6,0	230
6,8	250
7,5	270
8,4	290
9,0	310

Динамика коксонакопления определяющим образом влияет на срок службы катализатора, поскольку обуславливает количество активных центров на его поверхности и, следовательно, выработку целевого продукта. Так, подаваемая в процессе вода позволяет замедлить процесс коксообразования за счет более полного окисления аморфных коксогенных структур, что представлено на рис. 7.

Состав сырья оказывает значительное влияние на динамику коксонакопления. С использованием разработанной программы был рассчитан оптимальный график расхода воды в реактор и срок службы катализатора при работе на различном по составу сырье. При проведении расчетов за основу был взят состав сырья за 13.03.2012 и два модельных состава, отличающихся от выбранного молярной массой смеси в меньшую (сырье (а)) и большую (сырье (б)) сторону, табл. 3.

Таблица 3. Составы сырья реактора дегидрирования алканов C₉-C₁₄

Компонент	Содержание компонента в сырье, мас. %		
	Сырье (а)	Сырье на 13.03.2012	Сырье (б)
C ₉ H ₂₀	0,01	0,01	0,04
C ₁₀ H ₂₂	16,01	14,28	13,42
C ₁₁ H ₂₄	31,28	29,45	26,18
C ₁₂ H ₂₆	28,74	29,52	32,01
C ₁₃ H ₂₈	21,09	23,25	24,55
C ₁₄ H ₃₀	0,36	0,36	0,42
Циркулирующие ЛАБ	0,13	0,15	0,26
Изоалканы	2,38	2,98	3,12
Молекулярная масса смеси	164,12	165,13	166,09

Результаты прогнозных расчетов на математической модели по определению оптимального расхода воды в реактор дегидрирования для различного по составу сырья приведены в табл. 4.

Таблица 4. Температурный режим и график расхода воды в реактор дегидрирования в зависимости от продолжительности сырьевого цикла и молекулярной массы сырья

Сутки работы катализатора	Температура дегидрирования, °С	Расход воды, л/ч
Молекулярная масса сырья 164 г/моль		
1	469,4	4,0
190	472,8	4,1
200	473,0	4,3
210	473,3	4,6
220	473,5	4,9
230	473,8	5,1
240	474,0	5,5
250	474,3	5,7
260	474,6	6,1
270	474,9	6,4
280	475,2	6,7
290	475,6	7,1
300	475,8	7,4
310	476,2	7,8
320	476,6	8,3
330	477,0	8,6
340	477,4	9,0
440	483,9	9,0
450	484,9	9,0
Молекулярная масса сырья 165 г/моль		
1	469,0	4,0
180	472,6	4,2
190	472,8	4,6
200	473,1	4,9
210	473,4	5,2
220	473,7	5,5
230	473,9	5,8
240	474,3	6,2
250	474,6	6,5
260	474,9	6,8
270	475,3	7,3
280	475,6	7,6
290	476,1	8,0
300	476,5	8,5
310	476,9	8,9
320	477,4	9,0
420	484,9	9,0
430	486,1	9,0
Молекулярная масса сырья 166 г/моль		
1	468,4	4,0
180	472,0	4,2
190	472,3	4,5
200	472,5	4,7
210	472,8	5,1
220	473,1	5,4
230	473,3	5,7
240	473,7	6,0
250	474,0	6,3
260	474,3	6,7
270	474,7	7,1
280	475,0	7,5
290	475,4	7,9
300	475,8	8,3
310	476,2	8,8
320	476,7	9,0
420	484,0	9,0

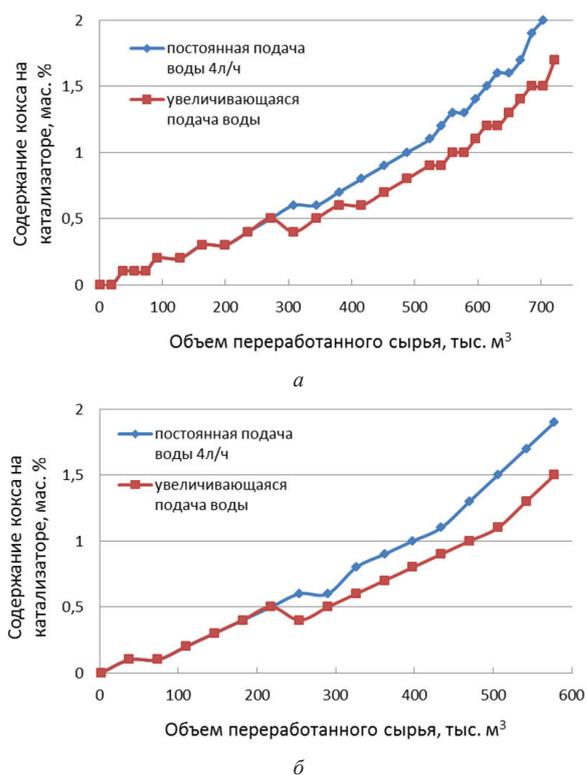


Рис. 7. Динамика коксонакопления при заданной концентрации олефинов а) 8,5 мас. %; б) 9,0 мас. % в зависимости от режима подачи воды

Результаты расчетов показали, что в зависимости от состава сырья (его молекулярной массы)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долганова И.О., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 109–112.
2. Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С. 80–87.
3. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Функ А.А., Кравцов А.В. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} на поверхности платиновых катализаторов // Известия Томского

необходимо корректировать график расхода воды в реактор дегидрирования, т. к. от содержания циркулирующих алкилароматических и изоалкановых углеводородов в значительной степени зависит интенсивность коксообразования на поверхности платиносодержащего катализатора. Чем выше их содержание, тем выше должна быть температура процесса для сохранения требуемой выработки целевого продукта, тем больше воды в реактор нужно подавать. При этом срок службы катализатора может колебаться от 420 до 440 суток.

Выводы

1. Установлено, что срок службы катализатора дегидрирования зависит от режима подачи воды в реактор и составляет 370 и 280 дней при увеличивающейся и постоянной подаче воды соответственно.
2. Разработанная нестационарная математическая модель процесса дегидрирования позволяет рассчитать оптимальный режим подачи воды в реактор в зависимости от указанных параметров.
3. Проведение прогнозных расчетов на модели позволяет оценить продолжительность рабочего цикла катализатора при различных режимах обводнения катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.V37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов $C_{12}-C_{27}$ в промышленных реакторах, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».

политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 85–89.

4. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Термодинамический анализ процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} нормального строения // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 80–88.
5. Францина Е.В., Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Максимова Е.А. Исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования высших парафинов и их взаимосвязи с физическими свойствами катализаторов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 100–104.

Поступила 28.06.2012 г.

УДК 66.011

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ HYSYS – IZOMER

Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, Ю.А. Смольянова

Томский политехнический университет
E-mail: ied@zmail.ru

В статье изложен способ оптимизации состава сырья процесса изомеризации пентан – гексановой фракции регулированием режимных параметров работы реакторов и колонн разделения с использованием комплексной математической модели HYSYS – IZOMER. Подбор оптимальных технологических условий сопряженных процессов каталитического превращения углеводородов и ректификации позволит снизить содержание гептановых углеводородов и, тем самым, продлить срок службы катализатора СИ-2 на промышленной установке Л-35–11/300. Данный вывод подтверждается представленными результатами моделирования различных режимов работы реактора изомеризации и колонны. Оптимизация состава сырья позволяет проводить процесс изомеризации эффективнее за счет снижения содержания компонентов C_{7+} .

Ключевые слова:

Изомеризация, технологические режимы, моделирование, колонна ректификации, реактор.

Key words:

Isomerization, technological regimes, simulation, distillation column, reactor.

Цель работы: оптимизация состава углеводородного сырья в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS – IZOMER.

Переход России на выпуск высококачественных моторных топлив: стандартов ЕВРО-3, ЕВРО-4 и ЕВРО-5 с низким содержанием ароматических углеводородов повысил спрос на изомеризаты. Это привело к необходимости совершенствования технологии эксплуатации действующих установок изомеризации. Одной из основных задач, возникающих при этом, является обеспечение длительного срока службы платиносодержащего катализатора и повышения тем самым энерго- и ресурсоэффективности процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Принципиально важно решать подобные задачи с учетом сопряженности ректификационных и реакционных процессов, а также взаимного влияния режимов работы колонн и реакторов. Проведение экспериментальных исследований на промышленных установках на уровне, обеспечивающем достоверность исследований, является трудоемким и затратным. Эту многофакторную задачу оптимизации работы реакторного и колонного оборудования наиболее эффективно возможно решить с использованием математических моделей, построенных на физико-химической основе.

Компьютерная моделирующая система IZOMER, представляющая собой программно реализованную математическую модель реакторного блока процесса изомеризации на катализаторе СИ-2, позволяет рассчитывать углеводородный состав и октановое число изомеризата [1–3].

Исходными данными для расчетов являются:

- состав и расходы сырья и водородсодержащего газа;
- температуры по реакторам;

- давление в реакторах.

Для обоснования достоверности исследований выполнена проверка на адекватность математической модели реальному процессу по экспериментальным данным с установки Л-35–11/300 ООО «КИНЕФ». Результаты расчета, приведенные на рис. 1, показывают незначительное отклонение, сопоставимое с погрешностью хроматографического метода анализа, рассчитанных значений октанового числа от экспериментальных. Это подтверждает возможность проведения исследований по совершенствованию процесса изомеризации с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER.

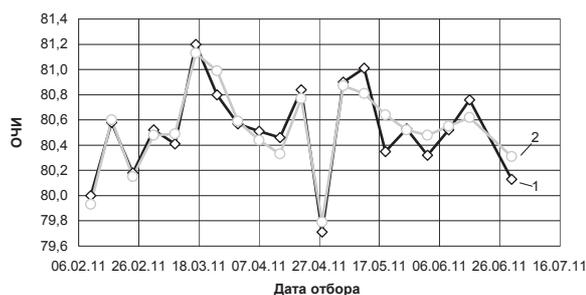


Рис. 1. Сравнение рассчитанных с использованием модели и экспериментальных значений октанового числа изомеризата, определенное по исследовательскому методу (ОЧИ): 1 – расчет на модели, 2 – эксперимент

От температуры, давления и углеводородного состава перерабатываемого сырья зависит основной показатель процесса – октановое число. Состав сырья поступающего на установку может существенно изменяться. На рис. 2 показано влияние состава сырья на октановое число изомеризата, определенное по исследовательскому методу. Расчеты проводили при заданном технологическом режиме:

- Расход сырья – 90 м³/ч.
- Температура на входе в первый реактор – 138 °С.
- Давление – 3,1 МПа.

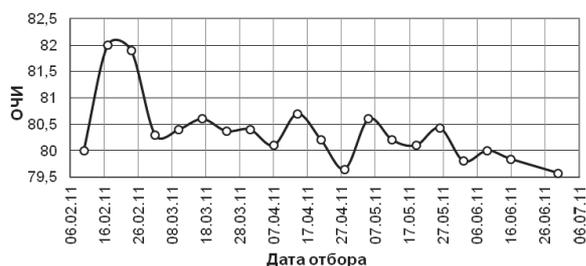


Рис. 2. Влияние состава сырья на октановое число изомеризата

Как видно из графика октановое число изомеризата в зависимости от состава сырья изменяется в пределах 1...2 пунктов. Движущей силой процесса изомеризации является разность концентраций алканов нормального и изостроения имеющих разную температуру кипения. Так значения энергии Гиббса при температуре 20 °С в реакции изомеризации н-пентана составляет –3,72 кДж/моль [3]. Термодинамические расчеты показали, что процесс изомеризации является равновесным. Условия равновесия протекания реакции изомеризации, которое зависит от времени контакта и температуры, определяет выход целевого продукта – изоалканов. Поддержание интегральной константы равновесия протекания реакций на постоянном уровне при изменении углеводородного состава перерабатываемого сырья определяющим образом влияет на селективность превращения углеводородов.

Колебания состава сырья на установке Л-35–11/300 обусловлены, в первую очередь, различными источниками сырья. Сырье процесса поступает с установок: АВТ-6, АВТ-2, АВТ-1 и ГФУ. Состав сырья процесса изомеризации (фр. н. к. 62 °С), полученного при вторичной перегонке бензинов, зависит от состава бензиновой фракции н. к. 105 °С и режима работы колонны. Технологическая схема представлена на рис. 3.

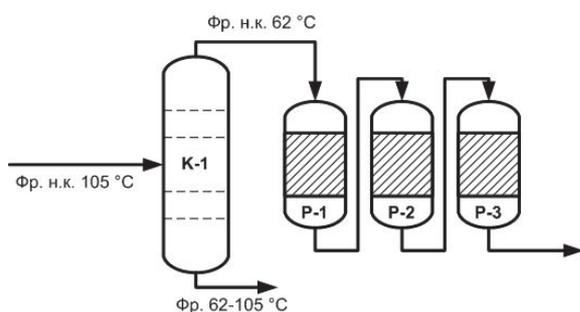


Рис. 3. Технологическая схема реакторного блока процесса изомеризации

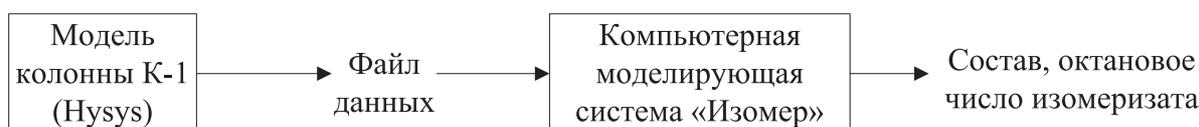


Рис. 4. Блок-схема комплексной модели процесса изомеризации

В колонне К-1 фракция н. к. 105 °С разделяется на фракции н. к. 62 °С (верхний продукт) и 62...105 °С (нижний продукт). В дальнейшем фракция н. к. 62 °С отправляется на гидроочистку, затем при температуре около 130 °С в смеси с водородсодержащим газом поступает в первый реактор изомеризации.

Комбинированная математическая модель процесса ректификации бензиновой фракции н. к. 105 °С и изомеризации фракции н.к. 62 °С представлена интегрированным с HYSYS модулем.

Моделирование процесса ректификации проводится в программном пакете HYSYS. Связь между двумя системами осуществляется при помощи текстового файла, содержащего данные о составе и свойствах сырья изомеризации (фр. н. к. 62 °С). Файл данных формируется автоматически средствами HYSYS. Затем этот файл считывается компьютерной системой IZOMER, которая производит расчет реакторного блока изомеризации. В выходном файле IZOMER содержится состав и октановое число продукта. Блок-схема комплексной модели представлена на рис. 4.

Одним из важных показателей качества сырья процесса изомеризации является содержание углеводородов C₇₊. Повышенное содержание этих углеводородов приводит к протеканию экзотермических реакций гидрокрекинга и дезактивации катализатора. Выполненные расчеты на модели показали, что тепловой режим ребойлера колонны К-1 в значительной степени влияет на концентрацию углеводородов C₇₊ в сырье изомеризации (фр. н. к. 62 °С). На рис. 5 представлена зависимость концентрации углеводородов C₇₊ в сырье изомеризации от температуры низа К-1 при различных составах фракции н. к. 105 °С.

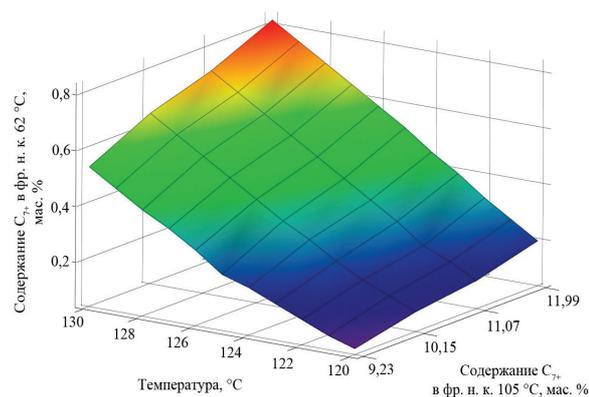


Рис. 5. Содержание C₇₊ в сырье изомеризации в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер колонны К-1

Повышение температуры низа колонны К-1 приводит к нежелательному увеличению содержания тяжелых углеводородов в сырье изомеризации. Таким образом, с использованием комплексной математической модели можно подобрать оптимальный режим работы колонн вторичной ректификации бензинов с минимальным содержанием углеводородов C_{7+} в сырье изомеризации.

Выводы:

1. Разработанная комплексная математическая модель позволила повысить ресурсоэффектив-

ность процесса изомеризации за счет оптимизации значений технологических параметров в сырьевой колонне К-1 с учетом требований для катализатора СИ-2 к содержанию компонентов C_{7+} .

2. Выполненные исследования показали, что изменение содержания C_{7+} в фр. н.к. 105 °С в интервалах 9,23 – 11,99 приводит к повышению содержания гептанов в сырье изомеризации от 0,2 до 0,8 мас. % в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвак Е.И., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Исследование влияния структуры химико-технологической системы на эффективность изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 63–68.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов реформинга и изомери-

зации бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. – № 10. – С. 27–31.

3. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – т. 312. – № 3. – С. 34–37.

Поступила 25.06.2012 г.

УДК 66.011

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ НА ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ»

М.В. Киргина, М.В. Короленко, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев

Томский политехнический университет
E-mail: iceflame@sibmail.com

Представлены возможные варианты оптимизации с использованием компьютерной моделирующей системы «Compounding», процесса компаундирования высокооктановых бензинов на предприятии «Газпромнефть-Омский НПЗ». В основу оптимизации положена математическая модель расчета детонационной стойкости бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси.

Ключевые слова:

Компаундирование, математическое моделирование, оптимизация, многокомпонентные смеси.

Key words:

Compounding, mathematic modeling, optimization, multi component mixtures.

Введение

Процесс производства высокооктановых бензинов вовлекает в себя большое число различных компонентов, что в условиях изменяющегося состава сырья и экологических требований к товарной продукции делает данный процесс крайне сложным для оптимизации. Целью данной работы является оптимизация процесса производства товарных бензинов на предприятии ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-Омский НПЗ» по таким параметрам, как расход и углеводородный состав вовлекаемых в процесс компаундирования потоков. Также в ходе оптимизации выработаны рецептуры смешения товарных бензинов с применением ки-

слородсодержащих добавок и антидетонационных присадок для различных марок бензина, позволяющих повысить ресурсоэффективность процесса за счет экономии дорогостоящих и высокооктановых компонентов.

Производство экологически чистых товарных бензинов

В 2008 г. постановлением Правительства Российской Федерации был утвержден технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Требования, устанавливаемые

данным регламентом, соответствуют действующим и перспективным европейским нормам (EN 228). Согласно регламенту для автомобильных бензинов, нормируются характеристики, влияющие на экологию, такие как содержание свинца, серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов (табл. 1).

Согласно изменениям № 748, внесенным в технический регламент

от 07.09.2011 г., вводятся следующие сроки перехода на экологические классы топлива [1]:

- Евро 2 – до 31 декабря 2012 г. (ранее – до 31 декабря 2010 г.);
- Евро 3 – до 31 декабря 2014 г. (ранее – до 31 декабря 2011 г.);
- Евро 4 – до 31 декабря 2015 г. (ранее – до 31 декабря 2014 г.);
- Евро 5 – срок выпуска в оборот, как и ранее, не ограничен.

Таблица 1. Требования, предъявляемые к товарным бензинам, согласно техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»

Характеристики	Нормы в отношении			
	Евро 2	Евро 3	Евро 4	Евро 5
Содержание, мас. % (не более)				
Ароматических углеводородов	–	42	35	35
Олефиновых углеводородов	–	18		
Бензола	–	1	1	1
МТБЭ	15			
Концентрация серы, мг/кг (не более)	500	150	50	10
Концентрация свинца, мг/дм ³	отсутствие			
Давление паров, кПа				
В летний период	–	45...80		
В зимний период	–	50...100		

Производство высокооктановых бензинов – сложная проблема для ряда отечественных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) в силу того, что, помимо базового процесса каталитического риформинга, для этого необходимы процессы каталитического крекинга, алкилирования и изомеризации легких парафинов, а также более жесткие процессы гидроочистки. Однако на НПЗ, которые не располагают данными технологиями, внедрение этих процессов требует значительных капиталовложений; необходимо дополнительно извлекать из риформатов бензол и ограничивать «жесткость» риформинга. Октановое число в этом случае повышают дорогостоящими, по сравнению с катализаторами, присадками и добавками. Кислородсодержащая добавка – метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) является наиболее эффективной из существующих на сегодняшний день. Наиболее экологически безопасной и экономически выгодной является ее смесь с антидетонационной присадкой монометиланилином (ММА) [2].

Технология приготовления бензина не является универсальной для различных нефтеперерабаты-

вающих заводов ввиду разнообразия реализованных на предприятиях промышленных процессов переработки нефти, а также изменяющегося состава сырья. Изменение норм и требований, применяемых к товарным бензинам, вынуждает корректировать даже отработанные рецептуры смешения. В условиях постоянно меняющегося состава сырья и активности катализаторов экспериментальные методы определения смесевых характеристик товарных бензинов не применимы ввиду многофакторности этой задачи. Для решения задачи многокритериальной оптимизации процесса компаундирования наиболее эффективен метод математического моделирования с разработкой и использованием компьютерных моделирующих систем.

На сегодняшний день на рынке компьютерных моделирующих систем существует ряд коммерческих пакетов, таких как: Aspen Process Industry Modeling System (Aspen PIMS) компании Aspen Technology Inc., Blend Ratio Control (BRC) и Refinery and Petrochemical Modeling System (RPMS) компании Honeywell International Inc. и Blend Optimization and Supervisory System (BOSS) компании Invensys plc., позволяющих оптимизировать использование сырьевых ресурсов цеха смешения. Эти программы дают возможность автоматически рассчитывать оптимальную с экономической точки зрения рецептуру смешения [3–5]. Однако, несмотря на значительные достоинства подобных программ, применение их в ряде случаев затруднительно, ввиду того, что при проведении расчетов часто используются не фактические свойства тех или иных компонентов, а условные характеристики смешения, что может привести к значительным погрешностям расчетов и потере ресурсоэффективности процесса компаундирования.

Расчет детонационной стойкости бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси

Развитие производства бензинов, в первую очередь, связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива – детонационную стойкость, численным эквивалентом которой является октановое число бензина. Главная трудность при расчете процесса компаундирования заключается в том, что детонационная стойкость не является аддитивным свойством, то есть октановые числа смешения (ОЧС) потоков значительно отличаются от взвешенной суммы октановых чисел (ОЧ) отдельных компонентов. Разница между ОЧ и ОЧС может быть существенной и достигать 20 пунктов [6].

Выполненные нами исследования показали, что причиной отклонений является наличие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между углеводородами, входящими в состав бензинов. Установлено, что силы межмолекулярного взаимодействия определяющим образом зависят от полярности молекул компонентов бензиновой смеси.

Полярность молекулы может быть охарактеризована величиной дипольного момента. По величине дипольного момента можно судить о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле. Поскольку детонационная стойкость является интегральной характеристикой реакционной способности, напрямую зависящей от структуры молекул, возникающие межмолекулярные силы будут влиять на неаддитивность октановых чисел смешения бензинов.

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают склонность к ассоциации углеводородных и неуглеводородных компонентов, благодаря ММВ в бензинах могут образовываться ассоциаты – надмолекулярные структуры. Образование в бензиновой смеси надмолекулярных структур придает ей принципиально иные свойства, отличные от свойств истинных растворов. Образование ассоциатов оказывает влияние на свойства смеси в целом, снижает реакционную способность взаимодействующих молекул, повышает энергию активации процесса.

Снижение реакционной способности молекул приводит к увеличению индукционного периода, являющегося интегральной характеристикой воспламенения и определяющего фактически скорость развития цепного процесса.

Повышение индукционного периода приводит к увеличению времени накопления пероксидных радикалов, что в свою очередь задерживает момент наступления возможной детонации. Системе необходимо больше времени для накопления избыточного количества пероксидов, и общая детонационная стойкость бензиновой смеси увеличивается [7].

Ранее нами была установлена количественная закономерность между величиной полярности компонентов бензиновой смеси и неаддитивностью ОЧС и разработана математическая модель для их расчета [8, 9]:

$$\text{ОЧ}_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n (\text{ОЧ}_i \cdot C_i) + B,$$

где $\text{ОЧ}_{\text{см}}$ – октановое число смешения бензинов; B – суммарное отклонение ОЧ от аддитивности; C_i – концентрация i -го компонента, отн. ед.

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; B_i = \alpha \left(\frac{D_i}{D_{\text{max}}} \right)^n,$$

где B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -й молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул; α и n – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D ; D_{max} – максимальный дипольный момент молекул тяжелых ароматических углеводородов.

Неаддитивность при смешении проявляют не только углеводороды, но и добавки и присадки,

вовлекаемые в процесс компаундирования в силу их полярности. На основе механизма действия присадок, который заключается в разрушении пероксидов, была разработана математическая модель процесса компаундирования, учитывающая влияние антидетонационных присадок на прирост октанового числа базового бензина [8, 9].

Положенные в основу моделирующей системы математические модели были проверены на адекватность реальному процессу в работе [10]. Компьютерная моделирующая система «Comrounding», созданная на основе этих моделей, позволяет осуществлять расчет детонационной стойкости и давления насыщенных паров как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками. Этот программный продукт дает возможность рассчитывать оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения товарного бензина требуемой марки и отвечающего всем требованиям стандартов.

Оптимизация производства товарных бензинов на Омском НПЗ

На Омском НПЗ сформирован один из самых полных наборов технологических процессов, существующих сегодня в нефтепереработке, что обеспечивает вовлечение большого количества компонентов в товарные продукты, позволяет выпускать топливо различных марок. В 2011 г. «Газпромнефть-ОМНПЗ» выпустил 4,1 млн. тонн автомобильных бензинов, доля высокооктановых бензинов составила 86 % [11].

В табл. 2 приведены результаты расчета октановых чисел по моторному ($\text{ОЧМ}_{\text{ад}}$) и исследовательскому методам ($\text{ОЧИ}_{\text{ад}}$) по аддитивной формуле и результаты расчета октановых чисел по моторному (ОЧМ) и исследовательскому методам (ОЧИ) с учетом межмолекулярных взаимодействий. Также приведено содержание в катализатах ключевых компонентов, таких как бензол, и общая сумма ароматических углеводородов, оказывающих основное влияние на октановое число.

Как видно из табл. 2, наблюдается значительное отклонение октановых чисел катализатов от правила аддитивности: для моторного метода в среднем на 6 пунктов, для исследовательского в среднем на 14 пунктов. Это является существенным и позволяет сделать вывод о том, что учет взаимодействий между молекулами в модели смешения позволяет прогнозировать октановые числа бензинов существенно точнее, чем аддитивные модели.

Кроме того, октановые числа катализатов риформинга в значительной степени различаются в зависимости от состава (диапазон различия октановых чисел составляет 4 пункта).

Как уже отмечалось, углеводородный состав компонентов высокооктановых бензинов не является постоянной величиной даже для одной и той же установки и изменяется в течение вре-

Таблица 2. Результаты расчета октановых чисел катализаторов

Дата отбора	ОЧ _{ад}	ОЧМ	ОЧИ _{ад}	ОЧИ	Содержание, % мас.				
					Диметилбу- таны	Изопен- тан	Ароматика		
							Σ	в т. ч. бензол	в т. ч. С ₉
20.02.08	96,38	90,2	110,71	96,14	1,29	2,15	72,49	5,72	28,33
12.03.08	96,57	90,58	111,28	96,76	0,97	1,98	74,08	5,27	27,88
07.03.08 (катализат № 1)	96,13	89,99	110,47	95,96	1,3	2,16	72,21	5,73	27,98
26.07.07 (катализат № 2)	96,57	90,58	111,28	96,76	0,97	1,98	74,08	5,27	27,88
16.08.07	96,13	89,99	110,47	95,96	1,3	2,16	72,21	5,73	27,98
07.08.08	99,4	93,52	112,96	100,02	1,05	2,51	77,31	5,1	25,62
11.08.08 (катализат № 4)	100,2	93,51	114,26	99,74	1,12	2,18	77,82	6,2	28,86
14.08.08	99,4	92,94	112,71	99,47	1,26	2,44	76,78	7,13	24,93
18.08.08 (катализат № 3)	100,13	93,71	113,97	100,12	0,98	2,2	78,16	5,94	27,3
21.08.08	99,44	93,13	113,06	99,4	1,16	2,37	76,45	6,07	26,97
25.08.08	99,32	93,15	112,78	99,48	1,13	2,43	76,34	6,02	26,23
28.08.08	99,73	93,19	113,27	99,67	1,16	2,46	77,62	6,59	25,9
02.04.09	100,85	94,12	115,58	100,09	1	2,47	78,28	4,9	31,89
23.03.09 (катализат № 5)	100,66	94	115,38	99,96	0,85	2,29	78,34	4,69	31,85
26.03.09	100,43	93,75	115,28	99,69	0,98	2,32	77,98	4,77	31,88
30.03.09 (катализат № 6)	100,39	93,69	115,33	99,52	1,09	2,32	77,25	5,17	32,54

Таблица 3. Рецептуры смешения бензинов

ПОТОКИ	Содержание потока, %								
	ОЧИ 92			ОЧИ 95			ОЧИ 98		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Катализат № 1	55			48			17		
Катализат № 3		53			44			16	
Катализат № 6			54			45			19
Изомеризат	25	40	35	20	30	27	25	30	33
Алкилат	15	5	5	16	13	15	35	30	25
н-бутан	5	2	6		5		8	5	3
изопентан				7		7		5	5
МТБЭ				9	8	6	15	14	15
АДА							0,6	0,8	0,8
ОЧМ	86,9	87,8	88,4	89,2	89,7	89,6	90,9	91,4	91,6
ОЧИ	92,2	92,4	92,8	95,3	95,6	95,1	98,1	98,1	98,1
Бензол, % мас.	3,15	3,15	2,79	2,75	2,61	2,33	0,97	0,95	0,98
Ароматика, % мас.	39,72	41,43	41,72	34,66	34,39	34,77	12,28	12,51	14,68
ДНП, кПа	59,48	62,35	69,72	45,72	63,84	52,47	71,51	71,73	65,75

мени в зависимости от условий процесса и качества исходного сырья. Поэтому для оптимального проведения процесса компаундирования необходим оперативный расчет оптимальной и точной рецептуры смешения компонентов, что и позволяет сделать разработанная компьютерная моделирующая система. С помощью разработанной моделирующей системы были выработаны рецептуры смешения бензинов марок «Регуляр 92», «Премиум 95», «Супер 98» с учётом динамики изменения состава катализаторов, соответствующие всем требованиям действующих стандартов (табл. 3). Рецептуры рассчитаны с вовлечением в процесс компаундирования изомеризата и катализаторов Омского НПЗ, алкилата типового состава, н-бутана и изопентана, а также антидетонационной добавки на основе ММА (АДА) и добавки-оксигената МТБЭ.

С использованием системы «Compounding» было проведено исследование влияние содержания добавки – оксигената МТБЭ на характеристики товарного бензина для марки 95, рецептура II из табл. 3. При снижении содержания МТБЭ в бензине и неизменной концентрации остальных компонентов пропорционально увеличивалось содержание катализата.

Для иллюстрации возможностей программного продукта были проведены расчеты влияния концентрации присадки АДА на основе ММА на прирост октанового числа бензина марки 95, рецептура III из табл. 3 (рисунок).

Из рисунка видно, значение октанового числа увеличивается с повышением концентрации присадки, однако зависимость имеет нелинейный характер, и имеется максимум функции концентрации, после которого дальнейшее увеличение со-

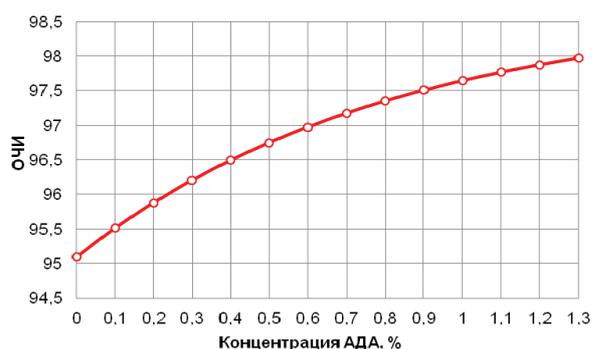


Рисунок. Зависимость ОЧИ бензина марки 95, рецептура III от концентрации присадки АДА

держания присадки является нецелесообразным, т. к. приводит к значительным затратам, не позволяя при этом значительно повысить качество выпускаемого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постановление Правительства РФ от 07.09.2011 N 748 «О внесении изменений в технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» и о некоторых вопросах, связанных с модернизацией нефтеперерабатывающих мощностей». 2011. URL: <http://www.consultant.ru/law/hotdocs/14656.html> (дата обращения 10.06.2012).
2. Производство бензинов ЕВРО-3 и ЕВРО-4. 2011. URL: <http://additive.spb.ru/euro3.html> (дата обращения 12.06.2012).
3. Aspen Technology, Inc. 2011. URL: <http://www.aspentech.com> (дата обращения 05.06.2012).
4. Honeywell – Global Technology Leader in Efficiency, Clean Energy Generation, Safety and Security, and Globalization. 1994. URL: <http://honeywell.com/Pages/Home.aspx> (дата обращения 05.06.2012).
5. Invensys. 2011. URL: <http://www.invensys.com> (дата обращения 05.06.2012).
6. Albahri T.A. Structural group contribution method for predicting the octane number of pure hydrocarbon liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – № 42. – P. 675–662.

Выводы

1. Полярность молекул углеводородов бензиновой смеси оказывает влияние на отклонения октановых чисел смешения от правила аддитивности, поэтому учет взаимодействий между молекулами в модели смешения позволяет прогнозировать октановые числа бензинов значительно более точно, чем аддитивные модели.
2. Моделирование процесса приготовления высокооктановых бензинов на основе учета межмолекулярных взаимодействий между углеводородами бензиновой смеси позволяет обеспечить расчет экономически выгодных соотношений компонентов для каждой партии бензина
3. Предложены оптимальные рецептуры смешения товарных бензинов различных марок, отвечающие требованиям действующего технологического регламента, позволяющие обеспечить ресурсоэффективность производства.

7. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: Изд-во «Техника», 2003. – 464 с.
8. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 9. – С. 9–14.
9. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Математическое моделирование процесса приготовления топливных композиций с использованием антидетонационных присадок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 1. – С. 3–8.
10. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Ф. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
11. ОАО «Газпромнефть-ОМСКИЙ НПЗ». 2011. URL: <http://www.onpz.gazprom-neft.ru> (дата обращения 08.06.2012).

Поступила 25.06.2012 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ C_9 ПИРОЛИЗА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков, Е.И. Ионова

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

Проведено математическое моделирование реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ по результатам кинетического эксперимента. При учете данных как материального, так и теплового баланса удалось адекватно описать экспериментальные данные. Решение обратной кинетической задачи позволило из данных эксперимента найти недостающие параметры модели и уточнить значения констант, полученных экспериментальным путем.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция C_9 , тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, математическое моделирование, обратная кинетическая задача.

Key words:

Catalytic oligomerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, fraction C_9 , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, thermometric method, rate constants, thermal effects, simulation, inverse kinetic problem.

Введение

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), образующихся при пиролизе различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвентом. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и сополимерные смолы. Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих компонентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности [1].

Современное состояние и перспективы развития резинотехнической и шинной промышленности (выбор оборудования, технологические режимы, композиционные рецептуры) связаны с ужесточением требований к применяемым ингредиентам, стабильности их свойств и воспроизводимости качества получаемых изделий. Следует предусмотреть необходимость получения олигомерных продуктов, соответствующих требованиям к нефтеполимерным смолам и превосходящих их.

Доступным и дешевым источником сырья для нефтеполимерных смол являются фракции, содержащие не менее 30 % непредельных реакционно-способных углеводородов. Основным способом производства нефтеполимерных смол является по-

лимеризация жидких продуктов пиролиза по радикальному или ионному механизму в периодических реакторах смешения [2].

Альтернативной технологией получения нефтеполимерных смол является полимеризация его в турбулентном реакторе вытеснения. В связи с этим актуальной проблемой становится математическое моделирование олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина под влиянием различных каталитических систем. В настоящей работе были рассмотрены основные кинетические закономерности процесса ионной полимеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза с использованием гомогенных каталитических систем $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ [3, 4].

Результаты и их обсуждение

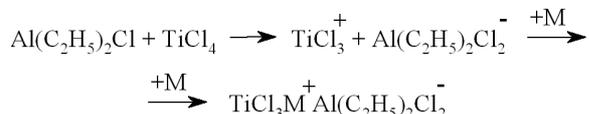
Для создания математической модели изучили кинетику олигомеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза в адиабатическом реакторе смешения [5–8]. Методика проведения кинетического эксперимента и конструкция экспериментальной установки адиабатической термометрии подробно описана в работах [9, 10].

Под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$, как и в присутствии индивидуального $TiCl_4$ [5, 6], протекает процесс катионной олигомеризации фракции C_9 . Об этом свидетельствует близкое значение константы роста цепи k_p , которое оказалось равно $13,2 \pm 0,2$ л/(моль·с) [7]. Большую величину k_p по сравнению с константой при олигомеризации фракции C_9 в присутствии индивидуального $TiCl_4$ можно объяснить присутствием в контактной паре менее жесткого комплексного противоиона на основе $Al(C_2H_5)_2Cl$.

В обоих случаях полимеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза протекает следующим

образом (на примере одного из мономеров, содержащегося во фракции С₉ жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена).

Вначале происходит образование активной частицы – сольватированной ионной пары, образующейся, например, в результате самоионизации кислот Льюиса:

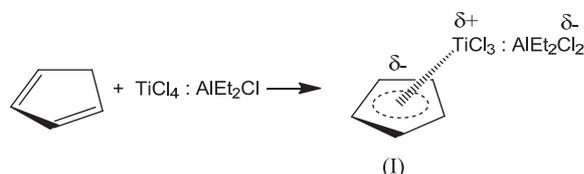


Далее рост цепи осуществляется по одной из двух неопределенных связей дициклопентадиена – норборненовой или циклопентеновой [11–14].

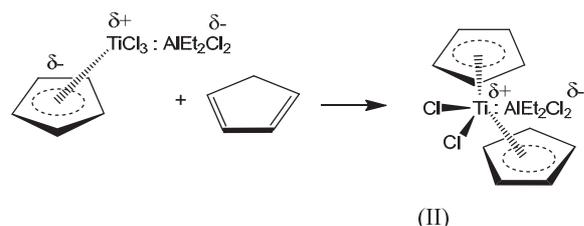
Прекращение процесса полимеризации проводили путем добавления оксида пропилена, при раскрытии эпоксидного цикла которого протекают реакции дезактивации Al(C₂H₅)₂Cl и TiCl₄ с образованием алкоксидов титана и алюминия, неактивных в катионной полимеризации [15–17].

Исходя из кинетических данных, полученных для изучаемой системы (фракция С₉ – Al(C₂H₅)₂Cl:TiCl₄ (1:1 моль)), мы предложили математическую модель полимеризации, которая включает стадии равновесного образования комплексов каталитической системы, активной частицы, а также роста и обрыва цепи.

Стадия инициирования начинается с образования π-комплекса (I) между катализатором и циклопентадиеном, присутствующим в системе:



Далее в избытке циклопентадиена происходит образование сэндвич-комплекса (II):



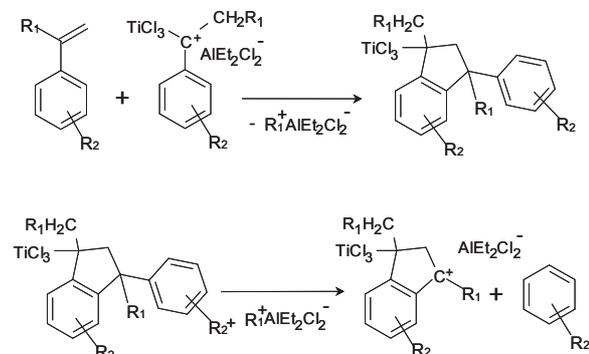
Сложное равновесие при иницировании может завершаться либо перегруппировкой π-комплекса в σ-комплекс и изомерный ион карбония, либо переходом сэндвич-комплекса в полусэндвич-комплекс (I):



Затем также следует перегруппировка π-комплекса в σ-комплекс и изомерный ион карбония.

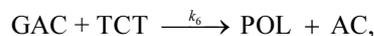
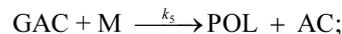
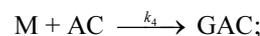
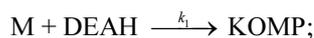
В случае полимеризации стиролов с использованием этой каталитической системы иницирование происходит следующим образом. Олигомеризация начинается с образования комплексного со-

единения катализатора с 1–6 молекулами растворителя, подобного комплексу Густавсона [9]. Поскольку в системе присутствует мономер, обладающий развитой π-электронной системой, то последний конкурирует с растворителем и частично вытесняет его из сольватной оболочки TiCl₄. В результате пересольватации образуется новое комплексное соединение достаточно сложного состава, в котором винильная связь в мономере частично поляризована. Это облегчает последующий процесс раскрытия двойной связи и ведет к увеличению реакционной способности мономера. В случае олигомеризации стиролов образующийся карбокатион превращается в димер индана и олигомерные продукты. При комнатной температуре в реакционной смеси в конечном итоге димер индана распадается на замещенный бензол и инданийный катион [10, 11]:



где R₁ и R₂ – –H, –CH₃ и т. д.

Стадия роста цепи заключается в последующем присоединении молекулы мономера к активному центру, представляющему собой сольватно-разделенную ионную пару. Образование полимера происходит путем передачи цепи на мономер или катализатор (в системе отсутствуют реакции обрыва цепи [13]):



где M – мономеры, содержащиеся во фракции С₉ жидких продуктов пиролиза; TCT –тетрахлорид титана; DEAN – диэтилалюминийхлорид; КОМП – сольватированная молекула катализатора, включая ценовые комплексы тетрахлорида титана; AC – первоначальный активный центр; GAC – растущие активные центры; POL – полимер, нефтеполимерная смола.

Математическая модель была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем. Для упрощения расчетов сделаны допущения:

- скорость полимеризации лимитируется процессом образования активных частиц, т. к. это хорошо объясняет слабую зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера;
- активность всех растущих активных частиц принята одинаковой;
- влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений проводили на ЭВМ с использованием пакета программ, основу которого составляет метод Гира [18], применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка.

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетные значения констант скоростей реакций приведены в табл. 1, там же приведены соответствующие данные, полученные в ходе эксперимента.

На рис. 1 приведено сравнение расчетных модельных кривых с соответствующими экспериментальными.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные величин констант скоростей реакций

Константа	Величина		Размерность
	Расчет	Эксперимент	
k_1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_2	51,2	53 ± 1	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_3	61,0	–	с ⁻¹
k_4	13,2	$13,2 \pm 0,2$	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_5	$9,5 \cdot 10^{-3}$	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_6	$4,0 \cdot 10^{-5}$	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹

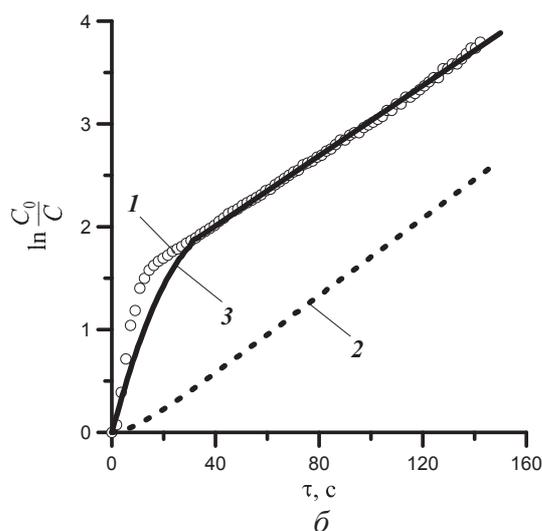
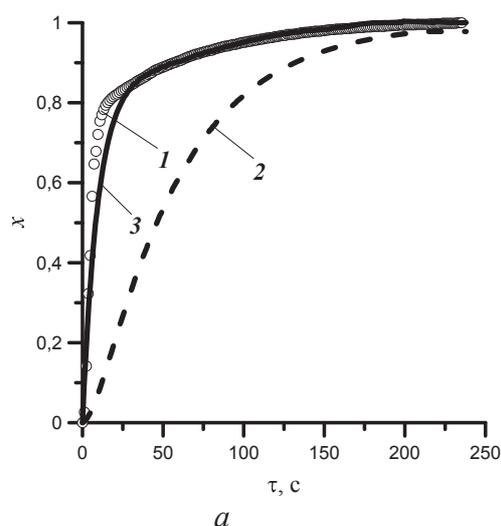


Рис. 1. а) Кинетический; б) полулогарифмический кинетический график полимеризации при исходных концентрациях фракции C_3 и каталитической системы, соответственно 4,33 и 0,050 моль/л: 1) эксперимент; 2) расчет с учетом только материального баланса; 3) расчет с учетом материального и теплового балансов

Как видно из рис. 1, а, модельная кривая 2, рассчитанная с учетом материального баланса, хорошо совпадает с экспериментальной 1 при степенях превращения $x \geq 0,8$, а при более низких степенях превращения кривые отличаются друг от друга вследствие протекающих в системе процессов сольватации и пересольватации компонентов каталитической системы, сопровождающихся значительным тепловым эффектом. При учете данных как материального, так и теплового балансов, удалось адекватно описать полученные экспериментальные данные (кривая 3). При этом использовали экспериментальные значения теплоты полимеризации ΔH_p [15], теплоты сольватации компонентов каталитической системы ΔH_c [14], энергии активации стадии роста цепи E_A и предэкспоненциального множителя k_0 .

Те же отличия присутствуют и на графиках полулогарифмических анаморфоз кинетических данных (рис. 1, б), откуда видно, что только при совместном учете данных материального и теплового балансов удалось адекватно описать полученные экспериментальные результаты (кривая 3).

Таким образом, решение обратной кинетической задачи позволило из данных кинетического эксперимента найти недостающие параметры кинетической модели и уточнить значения параметров, полученных экспериментальным путем. В табл. 2 приведены уточненные параметры кинетической модели полимеризации фракции C_3 под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль).

Анализ кинетической модели показал, что концентрация комплексно-связанных сольватированных частиц компонентов каталитической системы вначале растет, а затем снижается до стационарного значения (рис. 2, а).

Уточненные параметры модели позволили корректно описать экспериментальную термометрическую кривую (рис. 2, б).

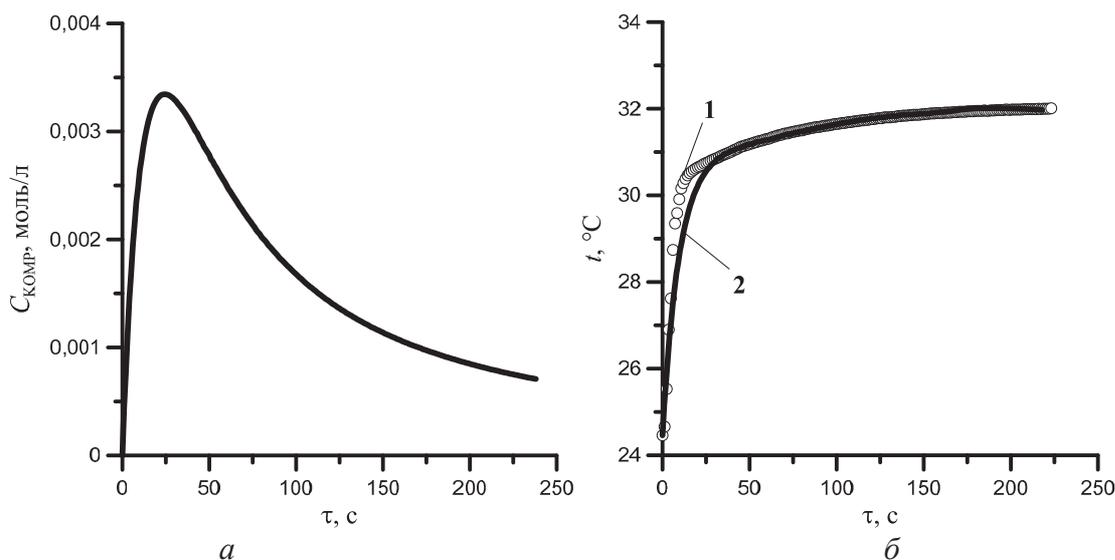


Рис. 2. а) кинетическая кривая образования комплексно-связанных сольватированных частиц компонентов каталитической системы; б) термометрическая кривая полимеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза (4,33 моль/л) под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (0,050 моль/л): 1) эксперимент; 2) расчет с учетом материального и теплового балансов

Таблица 2. Уточненные параметры кинетической модели полимеризации фракции C_9 под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль).

Параметр	Величина		Размерность
	расчет	эксперимент	
k_1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_2	51,2	53 ± 1	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_3	61,0	–	с ⁻¹
k_4	13,2	$13,2 \pm 0,2$	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_5	$9,5 \cdot 10^{-3}$	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
k_6	$4,0 \cdot 10^{-5}$	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
ΔH_p	4,6	5,8	кДж·моль ⁻¹
$-E_A$	18,8	–	кДж·моль ⁻¹
k_0	26330	–	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹

Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза, а также для разработки технологических процессов получения нефтеполимерных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p.
3. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–105.
4. Бондалетов В.Г. Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 106–112.

Выводы

Предложена математическая модель процесса олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль).

Стадия иницирования начинается с образования π -комплекса между катализатором и мономерами, присутствующим в системе. Сложное равновесие при иницировании может завершаться перегруппировкой π -комплекса в σ -комплекс и изомерный ион карбения за счет ионизации винильной связи мономеров в поле сольватной оболочки каталитического комплекса.

Анализ кинетической модели показал, что концентрация комплексно-связанных сольватированных частиц компонентов каталитической системы в начале растет, а затем снижается до стационарного значения. При учете данных как материального, так и теплового баланса удалось адекватно описать полученные экспериментальные данные.

5. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Фитерер Е.П., Евдокимов А.В. Калориметрическое исследование соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 36–39.
6. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Ионова Е.И., Евдокимов А.В., Толмачева В.Я. Закономерности соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции в присутствии тетрахлорида титана и диэтилалюминийхлорида // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 1. – С. 97–100.
7. Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Олигомеризация фракции C_9 под действием каталитического комплекса $TiCl_4:Al(C_2H_5)_2Cl$ // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 82–86.

8. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Извекова Н.В., Зайцева А.П., Шипилова Н.С. Моделирование процесса олигомеризации фракции C_9 пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 90–96.
9. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова М.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–64.
10. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
11. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.
12. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 7. – С. 367–378.
13. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. Полимеризация дициклопентадиена под действием комплексного катализатора // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 163–167.
14. Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of endo-Dicyclopentadiene // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
15. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Белоусова А.С. Исследование стадии дезактивации тетрахлорида титана в процессе получения нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 271–274.
16. Бондалетов В.Г., Толмачева В.Я., Фитерер Е.П., Троян А.А., Мананкова А.А., Петренко Т.В. Исследование дезактивации металлокомплексных катализаторов эпоксидными смолами в синтезе нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 98–100.
17. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2375380 Рос. Федерация; заявл. 04.06.08; опубл. 10.12.09, Бюл. № 34. – 4 с.
18. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

Поступила 26.09.2012 г.

УДК 541.64:66.095.261.4

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ C_9 ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков

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

Рассмотрена математическая модель реакторной системы для проведения реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямоугольного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$. Из сравнения моделей изотермического и адиабатического реакторов следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80 °С для всех исследованных диаметров и расходов мономерной смеси. Показано, что при одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора более высокая степень превращения достигается в аппаратах с большим диаметром.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция C_9 , тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, математическое моделирование, адиабатический реактор, изотермический реактор.

Key words:

Catalytic oligomerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, fraction C_9 , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, thermometric method, rate constants, thermal effects, simulation, adiabatic reactor, isothermal reactor.

Введение

Доступным и дешевым источником сырья для нефтеполимерных смол является сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов. Основным способом производства нефтеполимерных смол является полимеризация жидких продуктов пиролиза по радикальному или ионному механизму в периодических реакторах смешения [1, 2].

Альтернативной технологией получения нефтеполимерных смол является их полимеризация в турбулентном реакторе вытеснения.

Непрерывный реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений и продольного перемешивания. При стационарном режиме работы, т. е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый эл-

элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. В реакторе идеального вытеснения концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине аппарата. Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулентности [3]. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20.

Характерным представителем такого типа реакторов является трубчатый реактор (рис. 1).

Полное математическое описание процесса представляется покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки dV_p для малого промежутка времени $d\tau$, т. к. параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

Материальный баланс можно представить в виде дифференциальных уравнений, относящихся к единице объема. Уравнение материального баланса, составленное для исходного вещества, содержит следующие составляющие [4–6]:

$$dm = Fd\tau - (F + dF)d\tau + dV_p r d\tau,$$

где $Fd\tau$ – приход вещества с потоком, $Fd\tau = VCd\tau = USCd\tau$; $(F + dF)d\tau$ – расход вещества с потоком; $(F + dF)d\tau = (VC + dVC)d\tau$; $dV_p r d\tau$ – изменение вещества в химической реакции; dm – накопление вещества, $dm = dCdV_p$.

Тогда можно записать:

$$dCdV_p = Fd\tau - (F + dF)d\tau + dV_p r d\tau, \quad (1)$$

где r – скорость изменения концентрации вещества в результате химического превращения, моль/(л·с); $F = VC = USC$ – мольный поток вещества, моль/с; V – объемная скорость потока, м³/с; C – концентрация вещества, моль/л; U – линейная скорость потока, м/с; S – площадь поперечного сечения реактора, м².

После деления всех членов (1) на $dV_p d\tau$ конечный вид уравнения материального баланса реактора идеального вытеснения для вещества в размерности (моль/(л·с)) будет иметь вид: $\frac{dC}{d\tau} = \frac{dF}{dV_p} + r$.

Решением этого уравнения является функция $C = f(V_p, \tau)$

В случае стационарного режима работы

$$\frac{dC}{d\tau} = 0 \text{ и уравнение материального баланса упрощается до } \frac{dF}{dV_p} = r.$$

Решением его будет функция

$$C = f(V_p)$$

При $V_p = \text{const}$ (мономолекулярная реакция) и $T_{\text{вх}} = T = T_{\text{вых}}$:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dF}{dV_p} &= \frac{d(USC)}{d(Sz)} = U \frac{dC}{dz} \\ \frac{dC}{d\tau} &= -U \frac{dC}{dz} + r \end{aligned} \right\}.$$

Решение этой системы уравнений – функция $C = f(z, \tau)$.

В случае стационарного режима $\frac{dC}{d\tau} = 0$ и

$$d\tau = \frac{dl}{U} = \frac{dV_p}{V} \text{ (при постоянных } U \text{ и } V \text{ по длине ре-}$$

актора) $\frac{dC}{dz} = \frac{r}{U}$ и $C = f(z)$ или $\frac{dC}{d\tau} = r$ и $C = f(\tau)$.

Результаты и их обсуждение

В качестве модели был принят идеальный реактор вытеснения, не отягощенный продольным и обратным перемешиванием, работающий в адиабатическом тепловом режиме. Для такой модели наиболее просто составить математическое описание, которое в общем случае должно включать в себя уравнения материального и теплового балансов, а также граничные условия, налагаемые на модель из практических соображений.

Из ранее проведенных исследований [7–9] известно, что проведение полимеризации дициклопентадиена и сырья, содержащего этот мономер, при температурах свыше 80 °С приводит к получению частично сшитых полимеров, что ухудшает растворимость продукта в ароматических и хлорированных растворителях. Кроме того, при повышенных температурах образуется большое количество коротких полимерных цепей, что приводит к общему снижению молекулярной массы образующихся продуктов, а также к расширению молекулярно-массового распределения. Поэтому одним из ограничений, принятых при моделировании ре-

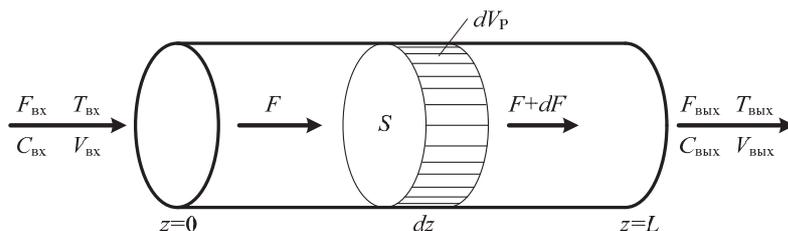


Рис. 1. Материальный баланс трубчатого реактора: z – координата длины; L – длина реактора

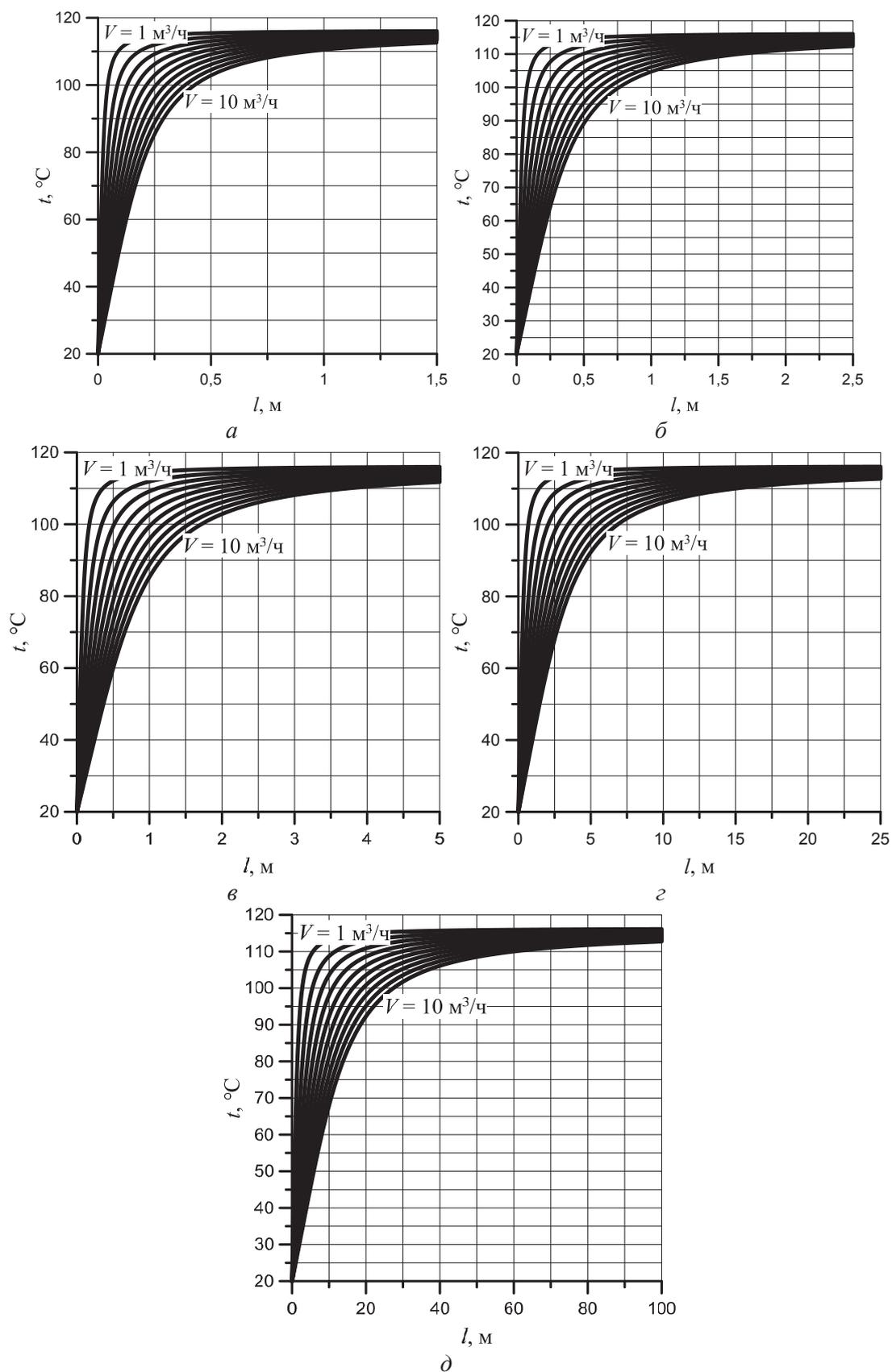


Рис. 2. Результаты моделирования достигаемой температуры при полимеризации фракции C_3 под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. % TiCl_4) для адиабатического реактора диаметром D : а) 0,2; б) 0,15; в) 0,1; г) 0,05; д) 0,025 м

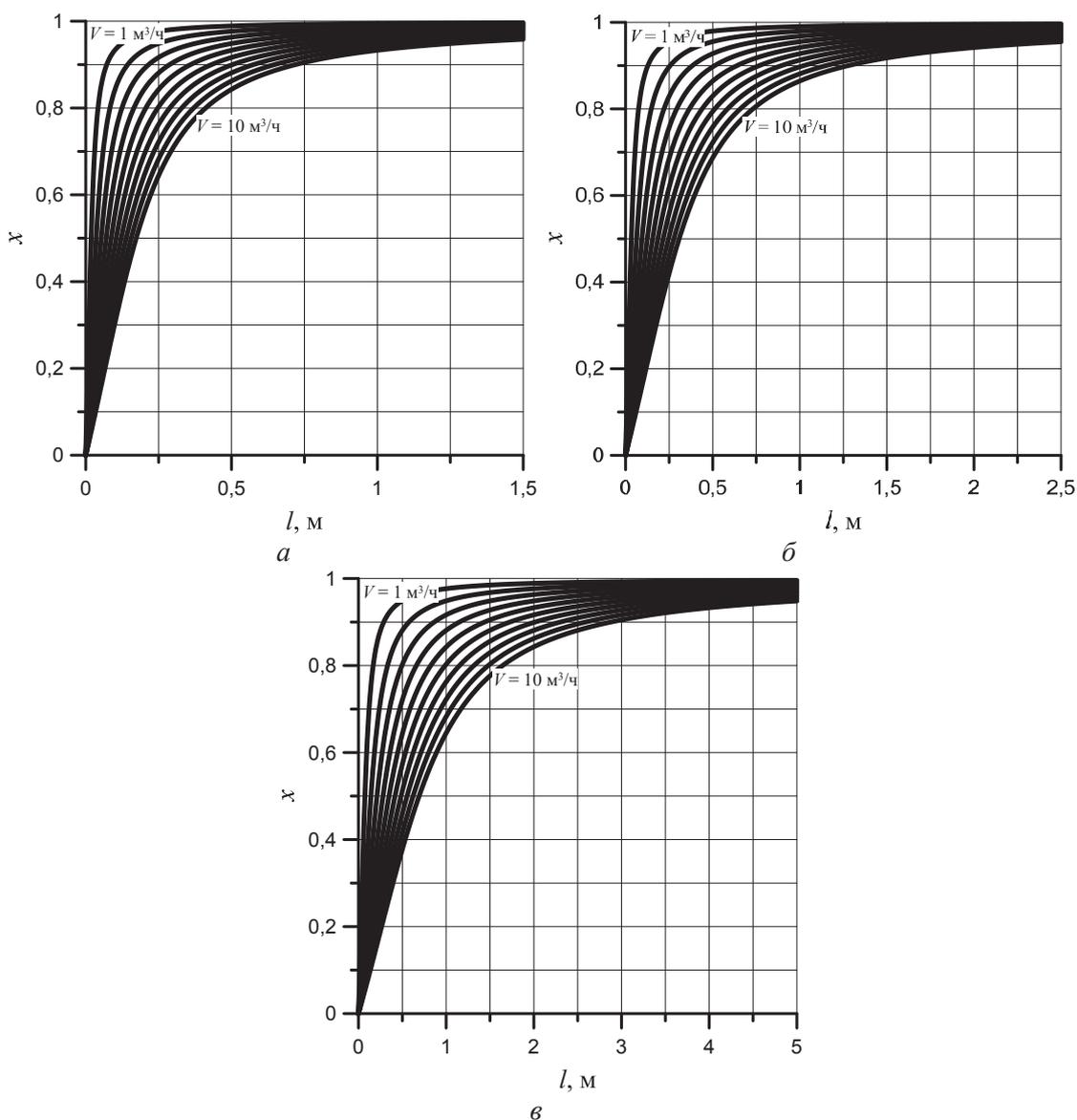


Рис. 3. Результаты моделирования достигаемой степени превращения мономера при полимеризации фракции C_0 под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. % $TiCl_4$) в реакторе диаметром: а) 0,2; б) 0,15; в) 0,1 м

акционного устройства, является наибольшая достигаемая температура в реакторе, равная 80 °С.

Из проведенных ранее исследований [10] было найдено, что в рабочей области реакция получения нефтеполимерных смол имеет 1-й порядок по мономеру и характеризуется следующими термодинамическими параметрами: энергия активации

$E_A = -18800$ Дж/моль; предэкспоненциальный множитель $k_{0p} = 26330$ л/(моль·с); тепловой эффект олигомеризации $\Delta H_p = 4600$ Дж/моль; тепловой эффект сольватации каталитической системы $\Delta H_c = 273000$ Дж/моль [7]. В этом случае математическое описание реактора будет состоять из уравнения материального баланса по мономеру

Таблица 1. Температура, степень превращения и время пребывания, достигаемые в реакторе диаметром 0,05 (I) и 0,025 (II) м и длиной 10 м при различном расходе мономера

$V, m^3/h$		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t, ^\circ C$	I	115,68	114,69	113,77	112,82	111,82	110,77	109,68	108,53	107,34	106,11
	II	115,82	115,01	114,28	113,55	112,79	112,00	111,18	110,33	109,44	108,52
x	I	0,991	0,982	0,971	0,960	0,949	0,936	0,923	0,910	0,896	0,881
	II	0,993	0,986	0,978	0,969	0,960	0,951	0,941	0,931	0,921	0,910
τ, c	I	70,693	35,34	23,56	17,67	14,14	11,78	10,10	8,84	7,85	7,07
	II	88,36	44,18	29,45	22,09	17,67	14,73	12,62	11,04	9,82	8,84

$$U \frac{dC_M}{d\tau} = -k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} C_M,$$

и уравнения теплового баланса

$$U \cdot \frac{dT}{d\tau} = \frac{\Delta H_p}{\bar{c}_p} \cdot k_{0p} \cdot e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} \cdot C_M + \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_p} \cdot k_{0c} \cdot e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} \cdot C_K.$$

Поскольку при составлении математического описания реактора идеального вытеснения применена система координат, движущуюся с потоком ($U=\text{const}$), то можно записать

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_M}{d\tau} &= -k_{0p} \cdot e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} \cdot C_M \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{\Delta H_p}{\bar{c}_p} \cdot k_{0p} \cdot e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} \cdot C_M + \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_p} \cdot k_{0c} \cdot e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} \cdot C_K \end{aligned} \right\}.$$

Данную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали для различных начальных условий (расход мономера и диаметр реактора). Для пяти значений диаметра реактора D и десяти значений V результаты моделирования представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что предельная температура при любом диаметре реактора и максимальной длине выше 80°C (оптимальной для проведения этой реакции [11, 12]), определяется концентрацией мономеров во фракции C_9 и находится в интервале $110\dots 117^\circ\text{C}$ в зависимости от достигаемой степени превращения мономеров (x).

Для реактора диаметром $0,05$ м и $0,025$ м в табл. 1 приведены температура, время пребывания и степень превращения, достигаемые при различных значениях расхода мономера.

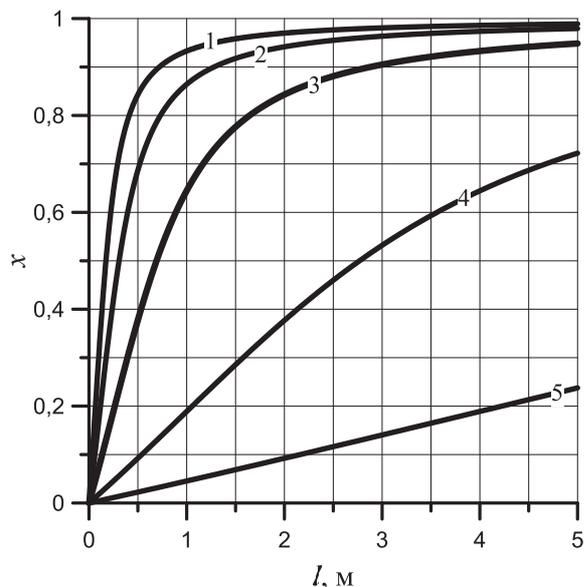


Рис. 4. Результаты моделирования полимеризации фракции C_9 в адиабатическом реакторе под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. % $TiCl_4$) при расходе мономера $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ и диаметре реактора: 1) 0,2; 2) 0,15; 3) 0,1; 4) 0,05; 5) 0,025 м

В реакторах диаметром $0,2$, $0,15$ и $0,1$ м максимальная степень превращения будет достигаться при меньшей их длине (рис. 3).

При одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора максимальная степень превращения достигается в аппарате диаметром $0,2$, $0,15$ и $0,1$ м (рис. 4).

Из сравнения изотермического (80°C) и адиабатического реакторов (рис. 5) следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80°C для всех диаметров.

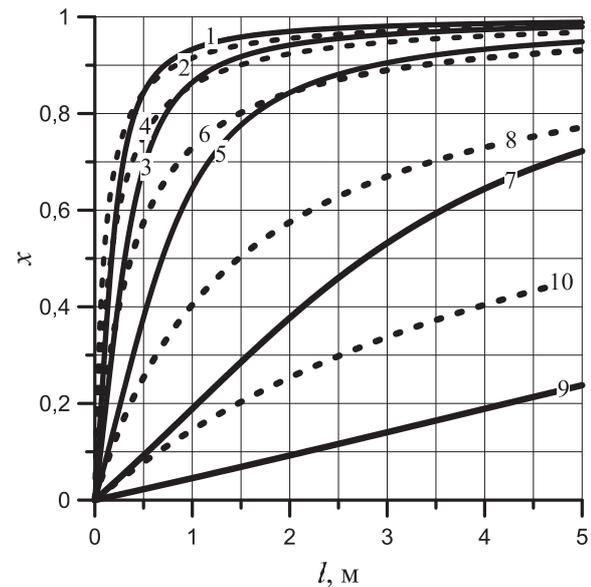


Рис. 5. Результаты моделирования полимеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза в адиабатическом (—) и изотермическом (---) реакторах под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. % $TiCl_4$) при расходе мономера $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ и диаметре реактора: 1, 2) 0,2; 3, 4) 0,15; 5, 6) 0,1; 7, 8) 0,05; 9, 10) 0,025 м

Для прерывания реакции полимеризации применяли оксид пропилена, при раскрытии эпоксидного цикла которого протекают реакции дезактивации катализаторов на основе $TiCl_4$ с образованием неактивных алкоксидов титана [13]. На рис. 6 приведены кривые дезактивации каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ в адиабатическом реакторе вытеснения. При этом значение константы скорости дезактивации при 110°C равняется $6 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а значение теплового эффекта — $364,7 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Влияние величины шага дифференцирования на точность получаемых результатов приведено в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что приемлемая точность по степени превращения достигается при величине шага $0,1$ м, а по температуре — только при величине шага $0,001$ м и меньше, что связано с использованием в тепловом балансе дифференциальных выражений.

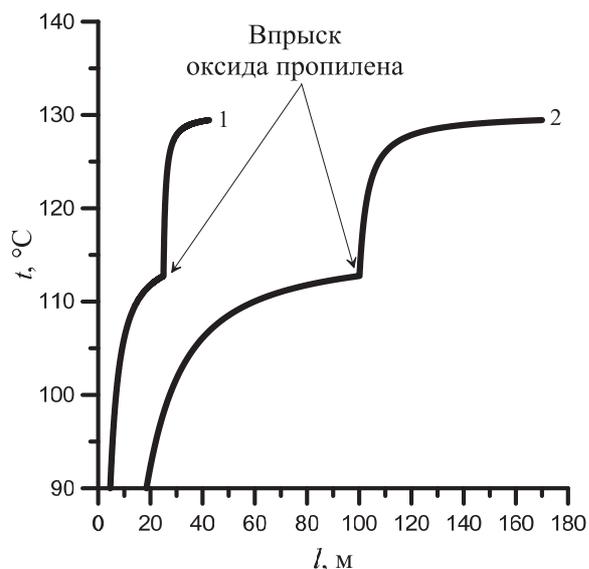


Рис. 6. Результаты моделирования дезактивации оксидом пропилена каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. %) при расходе мономера $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ и диаметре реактора: 1) 0,05; 2) 0,025 м

Таблица 2. Влияние величины шага дифференцирования на точность получаемых результатов (диаметр реактора 0,1 м, длина реактора 25 м, расход мономера $10 \text{ м}^3/\text{ч}$)

Δl	1,0000	0,1000	0,0100	0,0010	0,0001
$t, ^\circ\text{C}$	123,85	114,74	114,12	114,05	114,05
x	0,986	0,977	0,977	0,977	0,977

Приемлемые параметры реактора для обеспечения производительности не менее 60 тыс. т/г жидким продуктам пиролиза, исходя из 335 рабочих дней в году при непрерывном производственном цикле, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры реактора

Диаметр, м	Длина 1*, м	Длина 2*, м	Расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	Степень превращения	Достижимая температура, $^\circ\text{C}$	Значение Re
0,20	0,441	0,474	10,0	0,832	101,93	41783
0,20	0,31	0,81	9,0	0,924	109,72	37605
0,15	0,79	0,84	10,0	0,832	101,88	55711
0,15	0,71	1,44	9,0	0,924	109,72	50140
0,10	1,80	1,90	10,0	0,833	101,97	83567
0,10	1,70	3,10	9,0	0,920	109,36	75210
0,05	7,0	7,6	10,0	0,832	101,91	167133
0,05	6,4	13	9,0	0,924	109,75	150420
0,025	28	30	10,0	0,830	101,73	334266
0,025	25	52	9,0	0,924	109,75	300840

*Длина 1 – место ввода $TiCl_4$ (через 5 с после впрыска мономера и $Al(C_2H_5)_2Cl$); Длина 2 – длина реакционной части.

Параметры дезактивационной части реактора для достижения 95 %-ной дезактивации компонентов каталитической системы приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры дезактивационной части реактора

Диаметр, м	Длина 3*, м	Общая длина реактора, м	Расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	Степень превращения	Достижимая температура, $^\circ\text{C}$	Значение Re
0,20	1,05	1,965	10,0	0,949	146,93	41783
0,20	1,05	2,17	9,0	0,954	147,57	37605
0,15	1,75	3,38	10,0	0,949	146,93	55711
0,15	1,75	3,90	9,0	0,954	147,57	50140
0,10	3,50	4,20	10,0	0,949	146,93	83567
0,10	3,50	8,30	9,0	0,954	147,57	75210
0,05	17,5	32,1	10,0	0,949	146,93	167133
0,05	17,5	36,9	9,0	0,954	147,57	150420
0,025	70	128	10,0	0,949	146,93	334266
0,025	70	147	9,0	0,954	147,57	300840

*Длина 3 – длина дезактивационной части реактора (для достижения 95 %-й дезактивации компонентов каталитической системы).

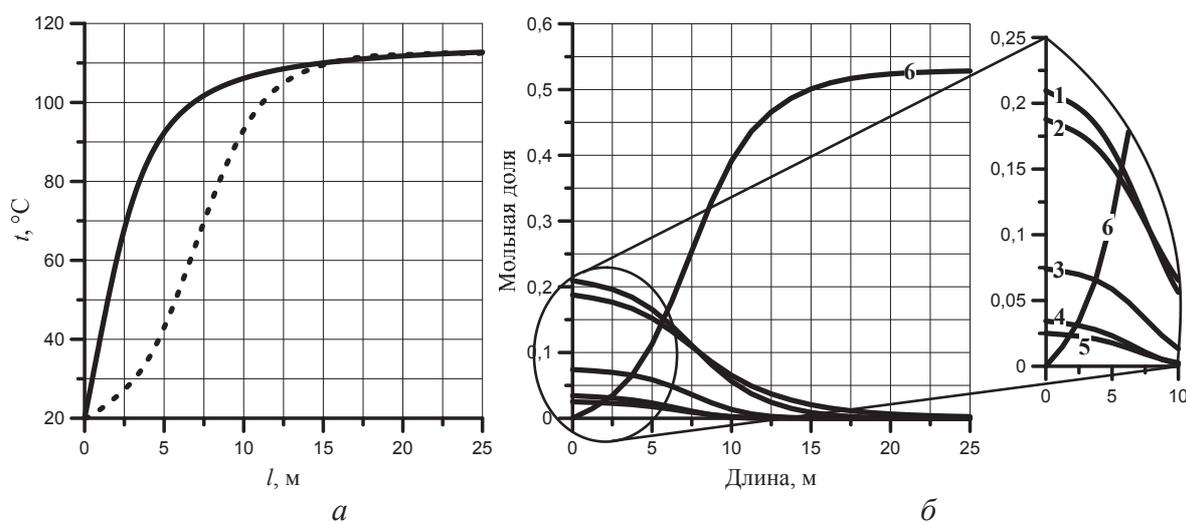


Рис. 7. Результаты моделирования полимеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза в адиабатическом реакторе под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. %) при расходе мономера $9 \text{ м}^3/\text{ч}$ и диаметре реактора 0,05 м: а) достигаемая температура: – по общей скорости процесса; – по скоростям индивидуальных реакций; б) мольные доли компонентов реакционной массы: 1) стирол; 2) ДЦПД; 3) винилтолуол; 4) инден; 5) α -метилстирол; 6) НПС

Из сравнения расчетных данных следует, что для обеспечения надежного турбулентного режима движения реакционной массы ($Re > 10^3$) без применения специальных турбулизирующих элементов, оптимальным выбором будут реакторы диаметром 25 и 50 мм.

Из рис. 7, а видно, что при моделировании реактора по общей скорости процесса (с учетом протекающих процессов пересольватации каталитической системы) предельная температура в адиабатическом реакторе достигается быстрее (кривая —), чем при моделировании по скоростям индивидуальных реакций гомо-, со- и терполимеризации непредельных компонентов фракции C_9 (кривая --). В последнем случае для моделирования использовались константы скорости гомо-, со- и терполимеризации непредельных компонентов фракции C_9 , полученные в работе [7]. На рис. 7, б приведено изменение содержания непредельных компонентов фракции C_9 и образующейся НПС по длине адиабатического реактора диаметром 0,05 м при расходе мономера $9 \text{ м}^3/\text{ч}$ (концентрация каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4 - 2,0 \text{ мас. } \%$).

Выводы

Предложена математическая модель адиабатического и изотермического реакторов вытеснения для проведения реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. %).

Из сравнения изотермического и адиабатического реакторов следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80 °С для всех исследованных диаметров реактора и расхода мономера.

Показано, что при одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора максимальная степень превращения достигается в аппаратах диаметром 0,2, 0,15 и 0,1 м, а оптимальными диаметрами для обеспечения надежного турбулентного режима движения реакционной массы будут 0,05 и 0,025 м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
2. Vervacke D. An introduction to PDCPD. — Waarschoot: Product Rescue, 2008. — 129 p.
3. Ляпков А.А., Иванов Г.Н., Бочкарев В.В. Расчеты реакционной аппаратуры химических производств: учебное пособие. — Томск: Изд-во ТПУ, 2002. — 122 с.
4. Холоднов В.А., Решетилковский В.П., Лебедева М.Ю., Боровинская Е.С. Системный анализ и принятие решений. Компьютерное моделирование и оптимизация объектов химической технологии в Mathcad и Excel. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. — 425 с.
5. Царева З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов. — Харьков: Изд-во ХГПУ, 1997. — 624 с.
6. Анисимов А.В., Тимофеев В.С. Расчет и оптимизация химических реакторов. — М.: Изд-во МИТХТ, 1992. — 39 с.
7. Ионова Е.И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы $Et_2AlCl-TiCl_4$: дис. канд. хим. наук. — Томск, 2012. — 126 с.
8. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Извекова Н.В., Зайцева А.П., Шпилова Н.С. Моделирование процесса олигомеризации фракции C_9 пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — № 3. — С. 90–96.
9. 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.
10. Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Ионова Е.И. Математическое моделирование процесса олигомеризации фракции C_9 пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321. — № 3. — С. 137–141.
11. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — № 10. — С. 101–105.
12. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 3. — С. 106–112.
13. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. — 2009. — Т. 86. — № 7. — С. 367–378.

Поступила 26.09.2012 г.

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПАРАФИНОВ НЕФТИ

В.Г. Сурков, А.К. Головки, М.В. Можайская

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: sur@ipc.tsc.ru

Приводятся результаты изучения влияния условий механического воздействия на превращения высокомолекулярных соединений нефти. Увеличение интенсивности и времени механического воздействия приводит к увеличению содержания твердых парафинов в нефтях. Показано, что механохимическая обработка высокопарафинистых нефтей при температурах до 180 °С приводит к незначительному изменению вещественного состава, в первую очередь снижению содержания твердых парафинов.

Ключевые слова:*Механообработка, парафинистые нефти, содержание парафинов.***Key words:***Machining process, paraffin oil, paraffin content.*

Общеизвестны трудности транспортировки и переработки высокопарафинистых нефтей. В настоящее время на практике в России и мире для улучшения качества товарных продуктов высокопарафинистых нефтей, т. е. получения высокооктановых бензинов, дизельных топлив, используют депрессорные и ингибирующие присадки, компаундирование с высококачественными нефтями, переработку с помощью вторичных процессов – риформинга, платформинга, цеоформинга, изомеризации, висбрекинга, коксования и др. Практически все эти способы имеют ограничения в применении для переработки тяжелого нефтяного сырья, поэтому актуальным является поиск альтернативных методов на основе нетрадиционных технологических процессов. Механохимическое воздействие применительно к тяжелым высокопарафинистым нефтям позволило бы повысить эффективность производства нефтепродуктов, в связи с упрощением аппаратного оформления.

Известно, что при механохимическом воздействии происходит частичная деструкция углеводородов нефти. Можно предположить, что предварительная механообработка нефти будет способствовать разрушению части твердых парафинов, улучшая качество сырья для транспорта и переработки.

В работе [1] показано, что механообработка (МО) высокомолекулярных углеводородов, остающихся после атмосферной перегонки нефти, приводит к разрушению химических связей и образованию веществ с меньшей массой и более низкой температурой кипения. Так, при обработке мазута в экспериментальной вибрмельнице в течение 40 мин., было получено 16 % лёгких фракций.

При активации смеси мазута и гудрона на высокоскоростной ударно-механической установке при температуре 80 °С с частотными характеристиками до 300 с⁻¹ происходят процессы деструкции, газо-выделения, изменяется состав нефтяных остатков. Максимальный выход вакуумного дистиллята достигается при разгонке мазута, обработанного в дезинтеграторе с частотой 150...200 с⁻¹, и превышает

разгонку исходного мазута на 7,6 %. Уменьшение температуры вспышки и увеличение условной вязкости мазута объясняется изменением объёмов дисперсной фазы и дисперсионной среды. Обработка гудрона в дезинтеграторе приводит к увеличению его сопротивляемости внешнему воздействию, степень разрушения структуры с увеличением частоты обработки возрастает [2]. Из гудрона, обработанного с частотой 50...150 с⁻¹, получают битумы с несколько пониженной температурой хрупкости. Обработка с частотой 150...250 с⁻¹ отрицательно влияет на пластичные свойства битума.

В работе [3] описывается способ переработки тяжёлых нефтяных остатков путём их механической обработки в диспергирующей машине роторного типа. Для получения светлых фракций с пределами выкипания 240...420 °С обработку ведут 3...10 мин. в присутствии водорода, который подают со скоростью 1...2 дм³/мин. Полученные результаты показывают, что в условиях проведения МО с применением ГРПА-65 осуществляется механо-деструкция высокомолекулярных составляющих мазутов, максимальное увеличение выхода светлых фракций наблюдается при пятиминутной продолжительности обработки. Увеличение времени обработки создаёт условия для протекания вторичных процессов с образованием высокомолекулярных соединений. Выход светлых фракций 240...420 °С увеличивается с 16,8 до 18,6...34,1 мас. %.

Выход жидких продуктов в результате механообработки нефтяных асфальтенов достигает 42,5 % [4]. Молекулярная масса асфальтенов в процессе механо-деструкции снизилась приблизительно в 3 раза. В работе [5] приведены сравнительные данные о выходе бензиновых (нк-250 °С) и дизельных (200...350 °С) фракций в процессе механо-деструкции и в процессе гидрокрекинга концентрата асфальтенов. При механо-деструкции выход бензиновых фракций составил 8,3 %, дизельных – 25,4 %, для гидрокрекинга – 10,5 и 33,2 мас. %, соответственно. При близких выходах процесс механо-деструкции является более выгодным, как более про-

стой в техническом осуществлении и менее энергозатратный.

В работе [6] показано, что при механической обработке превращение претерпевает целый ряд нефтяных углеводородов (УВ), начиная от индивидуальных жидких и заканчивая фракцией нефти с температурой начала кипения выше 350 °С (мазута). Образование при МО метана и этана свидетельствует в пользу свободнорадикального механизма распада парафиновых УВ. Отмеченное образование УВ изостроения в жидких продуктах может свидетельствовать также о предпочтительном протекании реакций по ионному механизму, через промежуточную стадию образования карбокатионов.

Механодеструкции наиболее подвержены соединения, имеющие сложную структуру. Для полиароматических УВ действие МО однозначно направлено в сторону их деструкции. Продукты механодеструкции обогащают состав других исследованных групп соединений: насыщенных и УВ с меньшим количеством циклов. Исходя из состава продуктов, можно предполагать, что изменения в количественном составе возможны за счёт протекания в процессе МО не только реакций изомеризации, но и процессов циклизации и присоединения [7].

При переходе на более высококипящие фракции, с температурой начала кипения от 200 °С, эффект МО проявляется в большей мере. Так, если изменение УВ состава индивидуальных УВ и бензиновой фракции нефти в ходе МО по жидкой фазе составляли доли процентов, то при МО фракций с температурой кипения выше 200 °С они доходят до десятков процентов.

В работе [8] на основании анализа состава продуктов механообработки углеводородов нефти предложены следующие направления механохимических превращений молекул углеводородов: распад, изомеризация, циклизация, присоединение. При этом наблюдается образование соединений как меньшей, так и большей молекулярной массы, соединений изоструктуры, циклоалканов, а при большей глубине превращений и аренов. Степень превращения углеводородов дистиллятных фракций увеличивается при переходе к более высококипящим фракциям.

Изменения в химическом составе основных групп соединений: алканов, аренов, смол, нафтенов, при механохимической обработке мазута парафинистых нефтей исследованы в работе [9]. Показано, что при непродолжительном времени воздействия механической энергии (1 мин.) почти на 22 % повышается содержание n -алканов, в том числе высокомолекулярных (C_{17+}) на 12 %, а после обработки продолжительностью 10 мин. их содержание снижается на 7,5 % в механообработанной нефти, в том числе твердых парафинов на 4,2 мас. %. Общее содержание аренов уменьшается. Смолы и полиарены могут принимать участие в процессах перераспределения водорода, метильных и других радикалов по соединениям основных групп мазута.

Цель работы – экспериментальное изучение влияния условий механообработки (скорость вращения реакторов, время и температура МО) на изменение группового состава высокопарафинистых нефтей и углеводородов, в первую очередь твердых парафинов.

Механообработку нефтей проводили на установке АГО-2М при скоростях вращения реактора 1290, 1820 и 2220 об/мин., длительности механообработки 10, 20 и 30 мин. Для получения и поддержания заданной температуры использовался термостат ВТ8–2, в качестве теплоносителя использовалось силоксановое масло марки ПМС-100. Прогрев реакторов до необходимой температуры производился одновременно с прогревом теплоносителя и корпуса мельницы. После достижения теплоносителем заданной температуры реактора образцы нефтепродуктов выдерживались в термостате в течение 15 мин., затем проводили механообработку.

Групповой состав исходных и обработанных образцов нефти определяли общеизвестными методами [10], основанными на использовании n -гексана в качестве растворителя на стадиях осаждения асфальтенов и последовательного разделения на окиси алюминия масел (углеводородов) смесью n -гексан – бензол (3:1), смолистых веществ смесью этанол-бензол (1:1).

Анализ индивидуальных алканов в нефтях и продуктах, полученных после обработок, проводили на хроматографе «Кристалл-2000М», с пламенно-ионизационным детектором на кварцевых капиллярных колонках длиной $25 \times 0,22 \cdot 10^{-3}$ м, стационарная фаза – полидиметилсилоксан (SE-54), линейное повышение температуры от 50 до 290 °С со скоростью 4 °С /мин. [11]. Концентрации индивидуальных n -алканов рассчитывали по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали n -гексадекан.

На рис. 1 представлено изменение вещественного состава изученных нефтей в зависимости от скорости вращения реакторов при длительности механообработки 10 мин. В нефти месторождения Столбовое (рис. 1, а) с увеличением интенсивности механического воздействия увеличивается количество асфальтенов (в исходной нефти – 1,6, в механообработанной при скорости вращения реакторов 2220 об/мин. – 2,4 мас. %), количество смол снижается (с 9,3 в исходной до 8,5 мас. % в механообработанной при скорости вращения реакторов 1820 об/мин.). Количество масел практически не изменяется с изменением интенсивности механического воздействия.

Для нефти месторождения Зуунбаян (рис. 1, б) характерно 4х-кратное увеличение количества асфальтенов (в исходной нефти – 0,22, в механообработанной – 0,88 мас. % при скорости вращения реакторов 1820 об/мин) и уменьшение количества смол (с 14,67 в исходной до 8,3 мас. % в механообработанной при скорости вращения реакторов 1820 об/мин). Количество масел в нефти месторож-

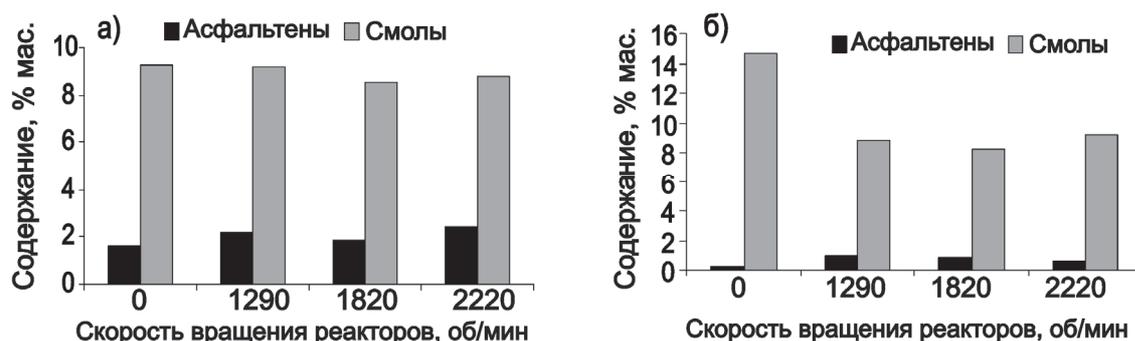


Рис. 1. Изменение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в зависимости от скорости вращения реакторов. Нефть месторождений: а) Столбовое; б) Зуунбаян

дения Зуунбаян с увеличением интенсивности механического воздействия увеличивается незначительно (в исходной нефти – 85,1; в механообработанной при скорости вращения реакторов 2220 об/мин – 90,2 мас. %). Такое перераспределение компонентов вещественного состава объясняется особенностью механохимических реакций в дисперсной нефтяной среде, для которой наиболее вероятно протекание химических реакций на поверхности раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

На рис. 2 представлено изменение вещественного состава изученных нефтей в зависимости от длительности механообработки (скорость вращения реакторов 2220 об/мин). Увеличение длительности механического воздействия на нефть месторождения Столбовое (рис. 2, а) приводит к увеличению количества асфальтенов с 1,6 в исходной нефти до 2,5 мас. % в механообработанной при длительности обработки 30 мин. Содержание смол с увеличением длительности механического воздействия практически не изменяется. Количество масел с увеличением времени механического воздействия снижается незначительно (в исходной нефти – 89,1; в механообработанной при длительности механообработки 30 мин. – 86,1 мас. %).

С увеличением длительности механического воздействия в нефти месторождения Зуунбаян (рис. 2, б) количество асфальтенов увеличивается (в исходной – 0,22; в механообработанной при длительности механообработки 30 мин. – 1,8 мас. %).

Количество смол с увеличением длительности механического воздействия снижается (в исходной нефти – 14,67; в механообработанной при длительности механообработки 30 мин. – 10,5 мас. %). Количество масел с увеличением длительности механообработки практически не изменяется. Повышение содержания асфальтенов с увеличением длительности механообработки, очевидно, связано с поликонденсацией гетероатомных соединений масляной фракции в результате многократного приложения механических сил.

На рис. 3 показано изменение вещественного состава изученных нефтей в зависимости от температуры механообработки (время 10 мин., скорость вращения реакторов 2220 об/мин), из которого видно, что при времени 10 мин. с увеличением температуры механообработки в нефти месторождения Столбовое количество асфальтенов увеличивается (в исходной нефти – 1,6, в механообработанной при температуре 120 °С – 3 мас. %), количество смол также увеличивается (с 9,3 в исходной нефти до 10,7 мас. % в механообработанной при температуре 120 °С). Увеличение содержания смол и асфальтенов в нефти, очевидно, связано с поликонденсацией гетероатомных соединений масляной фракции при повышенных температурах. Количество масел практически не изменяется с изменением температуры МО (88,5±0,5 мас. %).

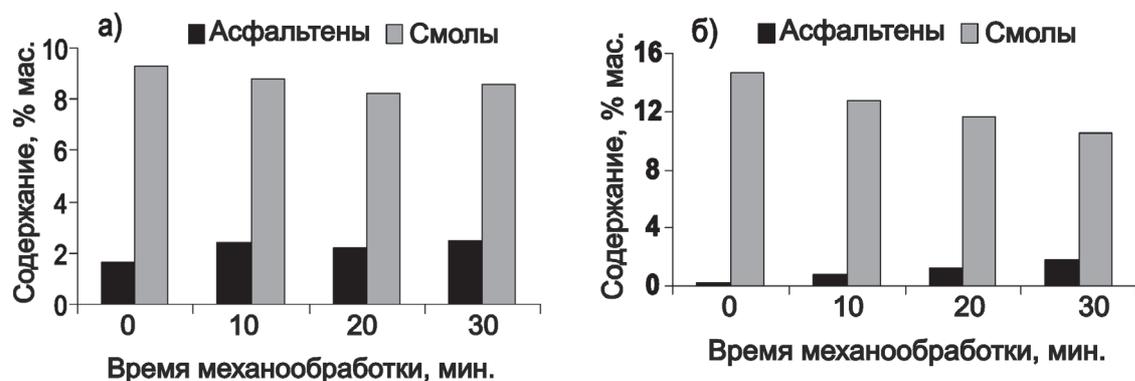


Рис. 2. Изменение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в зависимости от времени механообработки. Нефть месторождения: а) Столбовое; б) Зуунбаян

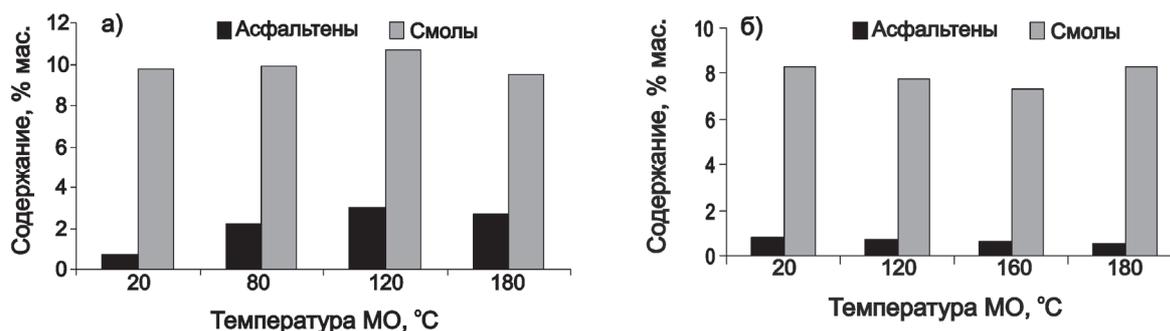


Рис. 3. Изменение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в зависимости от температуры механообработки. Нефть месторождений: а) Столбовое; б) Зуунбаян

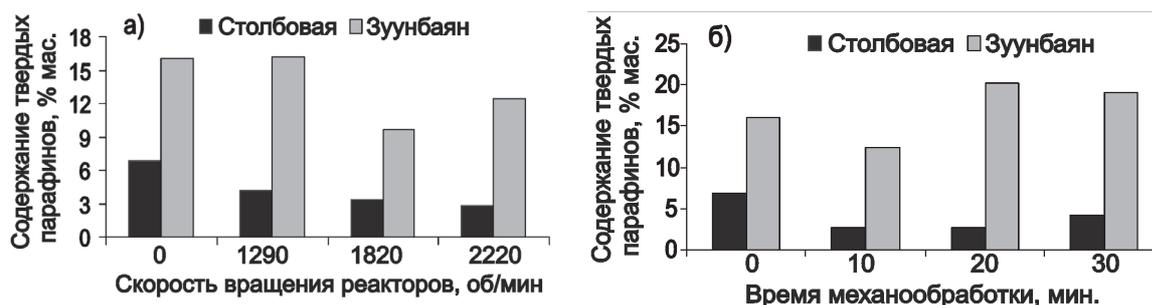


Рис. 4. Изменение содержания твердых парафинов в зависимости от: а) скорости вращения реакторов (время МО 10 мин.); б) времени механообработки (скорость вращения реакторов 2220 об/мин)

Для нефти месторождения Зуунбаян (рис. 3, б) характерно снижение количества асфальтенов с ростом температуры механообработки в интервале температур 20...120 °C. Количество асфальтенов при температуре механообработки 180 °C сохраняется на уровне содержания в исходной нефти (0,22 мас. %). Количество смол в нефти месторождения Зуунбаян при всех температурах механообработки меньше, чем в исходной нефти, количество масел не изменяется.

На рис. 4, а, представлено изменение содержания твердых парафинов в зависимости от скорости вращения реакторов при времени механообработки 10 мин.

Из рис. 4, а, видно, что с увеличением интенсивности механического воздействия содержание твердых парафинов в нефти месторождения Столбовое снижается. В нефти месторождения Зуунбаян при скорости вращения реакторов 1290 об/мин содержание парафинов в механообработанной нефти соответствует их содержанию в исходной нефти. При увеличении скорости вращения реакторов до 1820 об/мин. содержание парафинов в механообработанной нефти снижается, а при дальнейшем увеличении скорости вращения реакторов до 2220 об/мин наблюдается увеличение содержания парафинов.

На рис. 4, б, показано изменение содержания твердых парафинов в нефти в зависимости от времени механообработки. Видно, что 10-минутная механообработка приводит к снижению содержания парафинов в изученных нефтях. При увеличении времени механообработки (20, 30 мин.) содер-

жание твердых парафинов увеличивается. Снижение содержания парафинов при времени механообработки до 10 мин. связано с деструкцией молекул углеводородов, механообработка длительностью 20 и 30 мин., очевидно, сопровождается процессом конденсации углеводородов.

На рис. 5, а, представлено изменение содержания твердых парафинов в зависимости от температуры механообработки нефти. Из рисунка видно, что во всем исследованном интервале температур механообработки содержание твердых парафинов в нефти месторождения Столбовое ниже, чем в исходной нефти. С ростом температуры механообработки наблюдается незначительное снижение содержания твердых парафинов (при 20 °C – 3,4 мас. %, при 180 °C – 2,56 мас. %). Содержание твердых парафинов в механообработанной нефти месторождения Зуунбаян ниже, чем в исходной нефти (рис. 5, б). Однако в интервале температур механообработки 20...160 °C наблюдается увеличение содержания твердых парафинов. Максимальное содержание твердых парафинов наблюдается при температуре механообработки 160 °C (15,25 мас. %), увеличение температуры механообработки до 180 °C приводит к снижению содержания твердых парафинов в механообработанной нефти. Снижение содержания парафинов в изученных нефтях связано с деструкцией молекул углеводородов. Механообработка нефти месторождения Зуунбаян при 160 и 180 °C, очевидно, сопровождается процессом конденсации предельных углеводородов. Подтверждением возможности процесса конденсации служат данные по измерению плотности, вязкости и темпера-

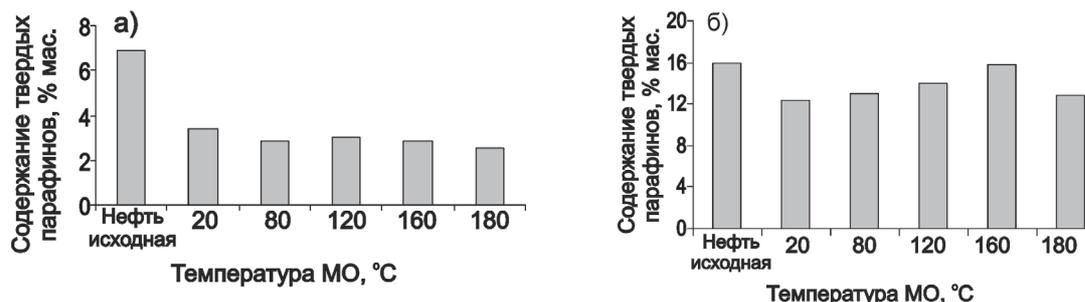


Рис. 5. Изменение содержания твердых парафинов в зависимости от температуры МО. Нефть месторождений: а) Столбовое; б) Зуунбаян

туры застывания механообработанных нефтей, приведенные в таблице.

Таблица. Изменение физико-химических характеристик нефтей при механообработке (условия МО: скорость вращения реакторов 2220 об/мин, время 30 мин.)

Показатели	Месторождение			
	Столбовое		Зуунбаян	
	исходная	после обработки	исходная	после обработки
Плотность, кг/м ³	873,0	873,8	887,5	901,6
Вязкость, мм ² /с (сСт), при:				
-20 °C	10,9	н.о.	не течет	не течет
-40 °C	н.о.	8,06	46,32	не течет
Температура застывания, °C	-10,0	-12,5	29,0	39,5

н.о. – не определялось

Из таблицы видно, что при длительности механообработки 30 мин. плотность столбовой нефти несколько увеличивается и составляет 873,8 кг/м³ (плотность исходной нефти 873 кг/м³), а температура застывания снижается с -10 до -12 °C. Для

нефти месторождения Зуунбаян изменение плотности и температуры застывания более выражено. При длительности механообработки 30 мин. плотность нефти возросла с 887,5 до 901,6 кг/м³, а температура застывания повысилась с 29 до 39,5 °C.

Выводы

Установлено, что увеличение интенсивности механического воздействия приводит к увеличению количества асфальтенов в механообработанной нефти. С увеличением интенсивности механического воздействия содержание твердых парафинов в нефтях снижается. Показано, что 10 минутная механообработка приводит к снижению содержания парафинов в нефтях, при увеличении времени механообработки (20, 30 мин.) содержание твердых парафинов увеличивается. Показано, что механохимическая обработка высокопарафинистых нефтей при температурах до 180 °C приводит к незначительному изменению вещественного состава, в первую очередь снижению содержания твердых парафинов.

Работа выполнена по программе СО РАН V.36.4.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Игошин В.А. Механокрекинг углеводородов в технологических процессах // Период. сборник научных трудов Вибротехнология-98. – Одесса, 1998. – Вып. 8. – Ч. 2. – С. 28–31.
- Евдокимова Н.Г., Гуреев Ал.А., Косяк С.В., Данюшевский В.С. Энергетическая активация нефтяных остатков в дезинтеграторе // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 1. – С. 26–28.
- Способ переработки тяжёлых нефтяных остатков: пат. Рос. Федерация № 2981268/23-04; заявл. 09.09.80; опубл. 15.09.82, Бюл. № 34. – 124 с.
- Платонов В.В., Хуан Карлос Вальдес, Клявина О.А., Воль-Эпштейн А.Б., Шпильберг М.Б., Чижевский А.А., Хренкова Т.М. Механодеструкция асфальтенов нефти месторождения Матанас (Народная Республика Куба) // Химия твёрдого топлива. – 1989. – № 4. – С.102–108.
- Лихтерова Н.М., Лунин В.В. Нетрадиционные методы переработки тяжёлого нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 6. – С. 3–5.
- Днепровский К.С. Механохимическая изомеризация алканов // Химия нефти и газа-99: Труды Региональной научной конф. молодых учёных. – Томск, 1999, 21–22 сентября. – С. 116–123.

- Днепровский К.С., Головки А.К., Ломовский О.И. Исследование механохимического воздействия на состав бензиновой фракции нефти // Вісник державного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – № 388. – С. 138–144.
- Днепровский К.С. Механохимические превращения углеводородов нефти: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 105 с.
- Головки А.К., Днепровский К.С., Ломовский О.И., Певнева Г.С., Даваацэрэн Бадамдорж. Механохимические изменения состава мазута парафинистых нефтей // Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии: Материалы семинара по результатам исследований по комплексному проекту 4.11. – Улан-Батор, 2007. – С. 36–44.
- Современные методы анализа нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
- Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптеиздат, 1962. – 888 с.

Поступила 14.05.2012 г.

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В СРЕДЕ ВОДЫ И ЭТАНОЛА

В.В. Савельев, А.К. Головкин

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: savel@ipc.tsc.ru

Представлены результаты исследования деструкции органического вещества горючих сланцев на примере месторождения Хуут-Булаг, Монголия, при их механообработке в среде воды и этанола. Показано, что при механообработке сланца в среде воды и этанола выход битумоида увеличивается с 8 до 33 мас. % по сравнению с исходным образцом. Основным компонентом газовой фазы, образующимся при механообработке сланца, является водород, а битумоидов – углеводородные соединения (масла). Углеводороды в битумоидах представлены преимущественно n-алканами с числом атомов углерода C_{12} – C_{35} .

Ключевые слова:

Механодеструкция, асфальтены, смолы, углеводороды, горючие сланцы, вода, этанол.

Key words:

Mechanodestruction, asphaltenes, resins, hydrocarbons, oil shale, water, ethanol.

Одним из направлений получения ценных углеводородных продуктов из твердых каустобиолитов является механообработка (МО) сырья в среде растворителей различной природы с использованием эффекта нетермического инициирования радикальных процессов. Результаты исследований эффектов механохимического воздействия на органическое вещество (ОВ) угля и горючих сланцев позволяют повысить эффективность применения механохимических процессов при нетрадиционных методах их переработки [1–7].

Цель работы – выявление особенностей процессов деструкции органического вещества горючего сланца при их механообработке в среде растворителей – воды и этанола.

Горючие сланцы являются полезными ископаемыми, состоящими из органической (сапропелевой или гумусово-сапропелевой) и минеральной (известковой, глинистой, и др.) частей. По внешнему виду горючие сланцы представляют собой твердые, хрупкие, слоистой структурой вещества темно-бурого цвета. Исследованы превращения высокозолистого горючего сланца месторождения Хуут Булаг (Монголия), в котором содержится 0,9 мас. % битумоидов – растворимого ОВ и 11,1 мас. % нерастворимого ОВ – керогена, в минеральной составляющей сланца преобладают силикатные компоненты [8]. Горючий сланец характеризуется следующим элементным составом: С – 74,1; Н – 9,2; N – 2,7; S – 0,6; O – 13,4 мас. %.

Механоактивацию образцов горючих сланцев проводили при 20 °С в атмосфере воздуха на установке АГО-2 (активатор гидравлический охлаждаемый). Частота вращения реактора в переносном движении составляла 1820 мин⁻¹. Ускорение воздействующих тел составляло 60 g [2]. Загрузка образцов горючего сланца составляла 5 г. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и этанол с концентрацией около 95,6 об. % (далее просто этанол). Масса применяемых растворителей при МО сланцев – 3 г. Механообработку

образцов проводили в течение 5, 10, 15 и 20 мин. в воздушной среде. После механоактивации образцов отбирали пробы газа для анализа газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматрон – Gdf.083». Метод основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности [9].

Углеводороды C_1 – C_6 разделяли с использованием газожидкостной хроматографии, а углеводородные компоненты (водород, азот, кислород) – с помощью газоадсорбционной хроматографии. Анализ проводили в изотермическом режиме параллельно с использованием двух колонок. Водород, кислород, азот и метан определяли с помощью колонки, наполненной цеолитом СаА (фракция 0,25...0,50 мм, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм), в изотермическом режиме при 20 °С. Скорость газа-носителя (аргон особой чистоты) – 30 см³/мин. Углеводороды и углекислый газ определяли с помощью колонки с триэтиленгликоль-дибутиратом. Колонка длиной 7 м, диаметром 3 мм с неподвижной фазой триэтиленгликоль-дибутирата на сферохроме, в изотермическом режиме при 70 °С. Скорость газа-носителя (гелий марки «А») – 30 см³/мин. Количественный расчет хроматограмм проводили методом внутренней нормализации путем определения площадей пиков анализируемых компонентов и их доли (в %) в общей сумме площадей пиков компонентов газа.

Из механообработанных горючих сланцев образовавшиеся жидкие продукты экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом. По выходу хлороформного битумоида определяли степень деструкции керогена горючего сланца.

Вещественный состав хлороформного исходного битумоида и жидких продуктов определяли по стандартной методике: асфальтены выделяли осаждением 40-кратным объемом n-гексана, деасфальтенизированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего в аппарате Сокслета после-

довательно н-гексаном экстрагировали углеводородные компоненты (масла) и смесью бензол: этанол (1:1 по объему) – смолистые вещества.

В составе газовой фазы, образующейся при механообработке горючих сланцев, обнаружены водород, метан, углекислый газ, этан и пропан (табл. 1).

Таблица 1. Состав газообразных продуктов механообработки горючего сланца в воде и этаноле, об. %

Компонент	Время механообработки, мин.			
	5	10	15	20
В воде				
H ₂	95,92	88,31	83,35	96,83
CO ₂	3,72	11,15	15,70	2,35
CH ₄	0,24	0,38	0,71	0,50
C ₂ H ₆	0,13	0,16	0,23	0,30
C ₃ H ₈	0,00	0,00	0,01	0,03
В этаноле				
H ₂	87,93	80,87	78,73	96,16
CO ₂	11,53	18,48	19,80	3,02
CH ₄	0,39	0,48	1,18	0,60
C ₂ H ₆	0,15	0,17	0,28	0,19
C ₃ H ₈	0,00	0,00	0,01	0,02

Из данных табл. 1 видно, что преобладающим компонентом газовой фазы является водород. Доля углеводородных газов возрастает почти в два раза при увеличении времени механообработки горючего сланца. Содержание углекислого газа также возрастает при продолжительности обработки с 5 до 15 мин., затем резко снижается. Очевидно, что CO₂ является продуктом деструкции не только кислородсодержащих функциональных групп органического вещества горючего сланца, но, возможно, также является и продуктом разрушения минеральной составляющей сланца, например, карбонатов, алюмосиликатов и др. [10]. Продолжительность в 20 мин. механоактивации горючего сланца в данном режиме является тем пределом, когда для достижения существенной степени деструкции сланца необходимо изменять технологический режим механоактиватора. При механоактивации горючего сланца в среде воды образование водорода протекает более интенсивно, чем в этаноле. Изменение содержания водорода в зависимости от вре-

мени носит экстремальный характер, приходящийся на время механообработки сланца – 15 мин.

Наибольшая концентрация метана отмечена также при длительности обработки сланца 15 мин. Возможно, что часть водорода расходуется на стабилизацию образующихся низкомолекулярных продуктов механообработки сланца. Образование этана растет с увеличением продолжительности механодеструкции горючего сланца, лишь при максимальной длительности обработки в этаноле содержание этана снижается. Следовые количества пропана в газовой фазе обнаружены лишь после механообработки сланца в течение 20 мин. Концентрация углекислого газа с увеличением продолжительности механоактивации сланца растет, а затем при 20 мин. механического воздействия резко снижается до следовых количеств.

На рис. 1 представлены зависимости образования компонентов горючих сланцев от времени механоактивации (МА) с добавками воды и этанола. Установлено, что с увеличением продолжительности механообработки горючих сланцев с 5 до 20 мин. выход хлороформного битумоида увеличивается с 8 до 33 мас. % на ОВ сланца. Очевидно, что длительное ударно-истирающее воздействие шаров на образец позволяет извлекать дополнительное количество «связанных», заключенных в минеральной матрице, органических компонентов, в данном случае преимущественно углеводородных структур.

Содержание углеводородных соединений (масел) с увеличением времени воздействия с 5 до 20 мин. увеличивается почти в два раза. Суммарное содержание смолисто-асфальтеновых компонентов практически не изменяется и не превышает 5 мас. % в пересчете на ОВ. Следует также отметить, что характер изменения вещественного состава практически не зависит от природы добавляемого растворителя при МА сланца.

При увеличении продолжительности механообработки с 5 до 20 мин. степень конверсии керогена в жидкие продукты возрастает в 3 раза, в основном, за счет увеличения выхода масляной фракции. Содержание асфальтенов и смол практически не изменяется от времени механообработки.

Преобладание углеводородных компонентов над смолисто-асфальтеновыми веществами, оче-

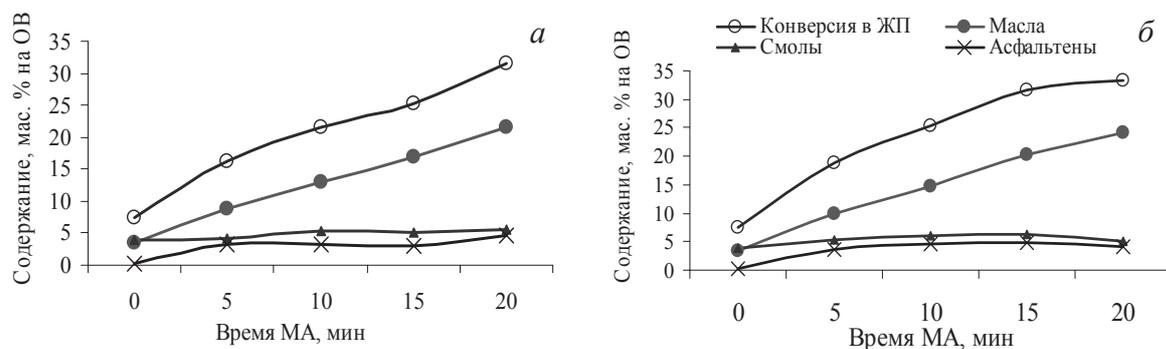


Рис. 1. Выход и вещественный состав продуктов механообработки горючего сланца в среде растворителей: а) воды; б) этанола

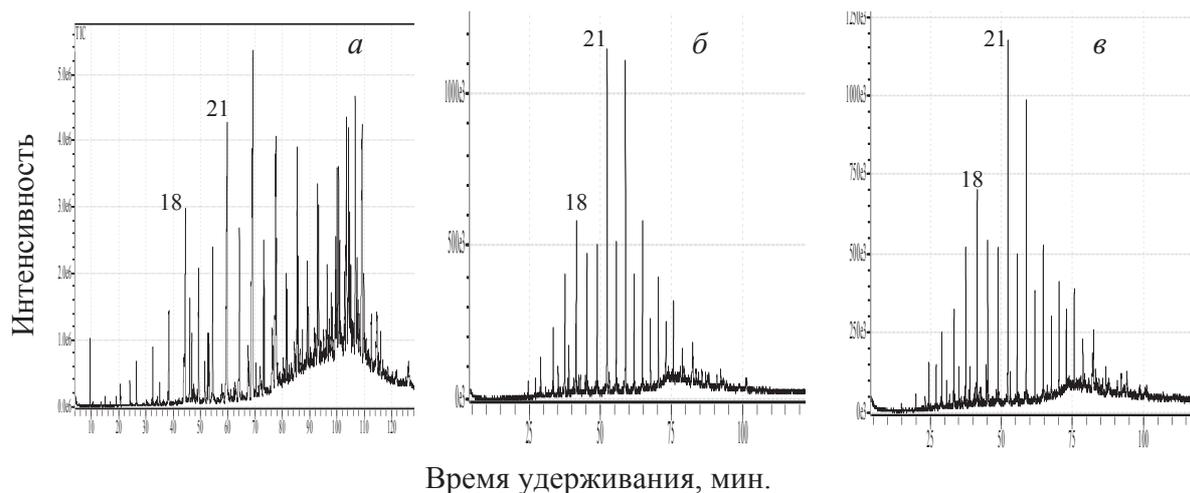


Рис. 2. Хроматограммы углеводородов горючих сланцев по полному ионному току: а) исходный образец; б) после МО в среде спирта; в) после МО в среде воды

видно, объясняется химической природой данного керогена. Следует отметить, что согласно значениям атомных соотношений Н/С и О/С, равным соответственно 1,49 и 0,14, исследуемый кероген относится к I типу, источником образования которого являются водорослевые и микробиальные липиды, а также нелипидный материал глубокого биологического разложения, накапливающийся в восстановительных условиях [11]. Эти керогены содержат большое количество алифатических цепочек. Содержание полиароматических ядер и гетероатомных связей невелико по сравнению с другими типами органического вещества.

Данные хромато-масспектрального анализа масляных фракций горючего сланца свидетельствуют о том, что эти фракции обогащены насыщенными и нафтеновыми углеводородами (рис. 2). Алкилзамещенные ароматические углеводороды рядов бензола, нафталина и фенантрена в этих фракциях отсутствуют или содержатся в следовых количествах.

Н-алканы в хлороформном битумоиде и жидких продуктах акватермолиза механообработанных сланцев представлены гомологическим рядом соединений состава C_{12} – C_{35} , молекулярно-массовое распределение которых имеет полимодальный характер с повышенными концентрациями нечетных высокомолекулярных н-алканов C_{23} – C_{29} . Состав н-алканов характеризует участие в формировании состава органического вещества отдельных групп биопродуктов. Основными углеводородами фитопланктона являются алканы C_{15} и C_{17} . Для наземной растительности характерно преобладание алканов состава C_{27} , C_{29} и C_{31} . В прибрежно-морских водорослях преобладают C_{21} , C_{23} и C_{25} гомологи [12]. Для определения степени термической зрелости органического вещества обычно используют CPI (Carbon Preference Index) – отношение концентрации н-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к «четным» н-алканам. Значе-

ния коэффициента четности/нечетности н-алканов (CPI) увеличивается с 3,4 до 4,7 в ряду: исходный сланец–после МО в среде этанола–после МО в среде воды. Известно, что с ростом степени преобразованности ОВ значения CPI увеличиваются [12]. Содержание высокомолекулярных алканов C_{20} – C_{35} в 1,5...5,3 раза выше, чем количество низкомолекулярных алканов C_{12} – C_{20} , особенно сильно это различие проявляется в продуктах термолиза механообработанных сланцев. Во всех образцах фитан (Ph) преобладает над пристаном (Pr).

Углеводороды пентациклического строения в битумоидах представлены серией гопанов, включающих C_{27} , $18\alpha(H)$ -22,29,30-трисноргопан (Ts) и $17\alpha(H)$ -22,29,30-трисноргопан (Tm), $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ - C_{29} и C_{30} -гопаны, а также биогопаны $17\beta(H)$, $21\beta(H)$. Гомогопаны C_{32} – C_{35} практически отсутствуют. В ряду жидких продуктов: исходный сланец–после МО в среде этанола–после МО в среде воды наблюдается возрастание значения Ts/Tm, что также свидетельствует об увеличении степени преобразованности органического вещества [12].

При механодеструкции горючего сланца схема образования компонентов жидких продуктов из керогена нами рассматривалась как комплекс последовательно-параллельных реакций с близкими константами скоростей и однородных по своему химическому характеру. Протекание вторичных реакций образования компонентов считалось минимальным. Предложено считать, что данные процессы разложения ОВ описываются кинетически уравнениями первого порядка [13]. С использованием экспериментальных данных, уравнений и приемов формальной кинетики определены значения эффективных констант скоростей реакций образования основных компонентов – углеводородов (масел), смол и асфальтенов (табл. 2). С наибольшей скоростью протекают реакции образования углеводородных компонентов (масел). Медленнее образуются смолисто-асфальтеновые веще-

ства. Интенсивность образования тех или иных компонентов не зависит от природы применяемых растворителей.

Таблица 2. Значения эффективных констант скоростей реакции образования продуктов деструкции горючих сланцев при МО

Продукты	Константы скоростей, 10^{-2} , мин ⁻¹	
	В воде	В этаноле
Асфальтены	0,34	0,44
Смолы	0,51	0,60
Масла	1,40	1,60

Согласно полученным значениям скоростей реакции сначала из керогена горючего сланца образуются масла, затем, по мере увеличения интенсивности механообработки, — смолисто-асфальтеновые соединения.

Выводы

Установлено, что продолжительность механообработки в ударно-стирающем режиме органического вещества горючих сланцев сапропелевой

природы на примере месторождения Хуут-Булаг, Монголия, приводит к увеличению выхода хлороформного битумоида с 8 до 33 мас. %, что обусловлено выделением из керогена углеводородных компонентов (масел) — алифатических углеводородов C_{12} – C_{35} . Изменения содержания газообразных компонентов при механоактивации сланца носит экстремальный характер, что связано с разрушением кристаллических структур минеральной составляющей и высвобождением органической составляющей. Выход и вещественный состав продуктов механодеградации горючих сланцев при использовании воды и этанола между собой различаются незначительно. Изменение углеводородного состава жидких продуктов и значения констант скоростей реакции указывают на то, что в случае добавок воды при МО сланца процессы деструкции протекают более интенсивно.

Работа выполнена в рамках программы СО РАН V.36.4, проект № V.36.4.2 «Изучение химических превращений и коллоидно-химических свойств высокомолекулярных компонентов нефтяных дисперсных систем, твердых каустоболитов, компонентов природного и попутного нефтяного газов при физических воздействиях».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.
2. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
3. Гамалин О.Е., Головкин А.К., Ломовский О.И., Мамылов С.Г., Камьянов В.Ф. Механохимическая конверсия газообразных нефтяных углеводородов в системах газ–твердое тело // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № ?? – С. 165–172.
4. Орфанова М.Н., Волчкова А.В., Гложик Р.Ю. Влияние механоактивации на преобразование нефтяных углеводородов // Обработка дисперсных материалов и сред: Период. сб. научных трудов. – Одесса, 2001. – Вып. 11. – С. 101–104.
5. Савельев В.В., Головкин А.К. Механодеградация асфальтенов в среде различных газов и в присутствии твердых добавок // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 68–71.
6. Хренкова Т.М., Кирда В.С., Рубинчик В.Б. Влияние диспергирования в среде водорода на строение бурого угля // Переработка углей для получения синтетических топлив. – М.: Химия, 1986. – С. 58–66.

7. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 386 с.
8. Савельев В.В., Певнева Г.С., Намхайноров Ж., Головкин А.К. Горючие сланцы Монголии // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 33–39.
9. ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Введ. 01–07–1988. – М.: Гос. комитет по стандартам, 1988. – 46 с.
10. Щипко М.Л., Рудковский А.В., Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н. Сопоставление процессов термообработки барзасского сапромиксита и бурого угля в различных газовых средах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т.?? – № 15. – С. 701–707.
11. Тиссо Б. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
12. Peters K.E., Moldovan J.M. The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. – New Jersey: Изд-во, 1993. – 363 p.
13. Allred V. D. Kinetics of oil shale pyrolysis // Chem. Eng. Progr. – 1966. – V. 62. – № 8. – P. 55–60.

Поступила 20.06.2012 г.

УДК 665.66: 665.666.42

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ ОЗОНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ

Е.Б. Кривцов, А.К. Головки

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: john@ipc.tsc.ru

В работе приведены результаты процесса окислительного обессеривания (комбинация окисления озono-кислородной смесью с последующей адсорбционной очисткой) прямогонной дизельной фракции с высоким исходным содержанием серы. Показаны изменения группового состава насыщенных и ароматических углеводородов, сернистых соединений насыщенного и ароматического характера при окислении образца и последующей адсорбционной очистке полученных продуктов. Установлены закономерности изменения индивидуального состава сернистых соединений, происходящие при окислении образца и последующей адсорбционной очистке полученных продуктов.

Ключевые слова:

Серосодержащие соединения, окислительное обессеривание, дизельная фракция.

Key words:

Sulfur compounds, oxidation desulfurization, diesel fraction.

В настоящее время главным промышленным процессом, направленным на удаление серы, является каталитическое гидрообессеривание, в котором сернистые соединения разрушаются, образуя сероводород, а углеводородная часть молекул сырья восстанавливается и сохраняется в составе целевых жидких продуктов [1]. Однако все более ужесточающиеся экологические требования к бензинам и дизельным топливам [2–4] диктуют необходимость увеличения капитальных и эксплуатационных затрат на производство топлив с низким содержанием серы. В основном, повышение затрат на производство моторных топлив обусловлено увеличением парциального давления водорода в системе и снижением производительности установок [5, 6]. Несмотря на то, что гидрообессеривание позволяет получить моторное топливо, удовлетворяющее самым строгим экологическим стандартам, считается, что довести содержание серы в нефтепродуктах до 50 ppm и ниже с помощью гидроочистки можно, но экономически невыгодно [7–9]. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы при нефтепереработке. Один из таких методов – окислительное обессеривание [9–15]. Окислительную десульфуризацию можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, что позволяет существенно снизить стоимость процесса. В этом процессе сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые можно впоследствии легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств углеводородов, составляющих основу нефтяных топлив. Перспективным реагентом для предварительной окислительной обработки нефтяных дистиллятов, нуждающихся в очистке от сернистых соединений, является озон. Он активно взаимодействует с сернистыми соединениями и полициклоароматическими углеводородами [16, 17], но на практике до настоящего времени не применяется.

В работе [18] показана возможность обессеривания как сырых нефтей, так и нефтяных фракций посредством озонирования и последующего удаления полученных высокополярных продуктов.

Цель данной работы: установление концентрационных и кинетических зависимостей изменения состава сернистых соединений дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания (комбинация окисления озono-кислородной смесью с последующей адсорбционной очисткой).

В качестве объекта исследования выбрана прямогонная дизельная фракция с Рязанского НПЗ 200...360 °С (ГОСТ 2177-99) с высоким содержанием общей серы (S_o) – 1,19 мас. % (ГОСТ Р 41859-2002), в том числе сульфидной – 0,26 % мас. Групповой состав углеводородов и сернистых соединений этой фракции представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Групповой состав сернистых соединений дизельной фракции, мас. %

Сернистые соединения	Содержание серы в сернистых соединениях
Сульфиды	0,26
Тиофены	0,93
в том числе:	
Гомологи бензотиофена	0,63
Дибензотиофен и его гомологи	0,30

Таблица 2. Групповой углеводородный состав дизельной фракции, мас. %

Углеводороды	Содержание
Насыщенные	53,42
Моноароматические	28,74
Биароматические	8,16
Триароматические	7,86

Принципиальная схема проведения эксперимента по окислению дизельной фракции, адсорбционному разделению и анализу полученных продуктов приведена на рис. 1. При окислении озono-

кислородной смесью, содержащей 3,66 г/л O_3 использовался реактор барботажного типа объёмом 50 см³, время окисления – 75...365 с, что составляет 4...16 г поглощенного озона / кг фракции.

Полученные в результате окисления полярные продукты удалялись адсорбцией на силикагеле марки АСК, отношение массы образца к массе сорбента 3:1. Скорость прохождения разделяемого раствора через слой сорбента составляла 0,2 см³/мин. Остатки образца смывались с силикагеля гексаном, при этом полярные соединения, образовавшиеся в результате окисления, достаточно прочно удерживаются на поверхности адсорбента, что позволяет легко отделять их от углеводородной части.

Групповой углеводородный состав исходного дистиллята, продуктов окислительного обессеривания определяли с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном оксиде алюминия II степени активности по Брокману (методика СТП СЖШИ 1216-2006, ИХН СО РАН), элюируя фракции насыщенных, моно- и биароматических углеводородов (УВ) н-гексаном, триароматических УВ – смесью гексан+бензол (3:1 по объёму), смол – смесью этанол: бензол (1:1 по объёму). Контроль за разделением УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре UNICO 2804. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2,5 мас. %.

Индивидуальный состав различных углеводородов осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» на кварцевой капиллярной колонке 25 м×0,22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий.

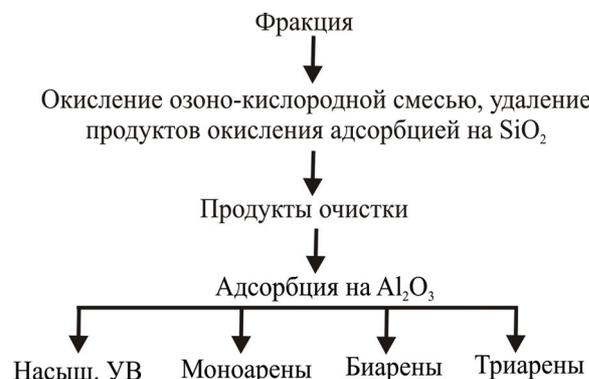


Рис. 1. Схема эксперимента

Анализ фракций насыщенных углеводородов осуществляли с использованием пламенно-ионизационного детектора при линейном повышении температуры с 80 до 290 °С со скоростью нагрева колонки – 15 град/мин, фракций ароматических углеводородов – со скоростью 2 град/мин. Для анализа сернистых соединений (СС) использовали пламенно-фотометрический детектор, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин.

Комбинация окисления озонem с последующей адсорбционной очисткой позволяет снизить содер-

жание серы в дизельной фракции на 50 % отн. за пять минут окисления (скорость подачи озона 0,053 г/с), причем в течение этого времени скорость удаления серы изменяется незначительно (рис. 2). С дальнейшим увеличением времени окисления значительно возрастает осмоление образца, что делает нецелесообразным проведение процесса в данном типе реактора.

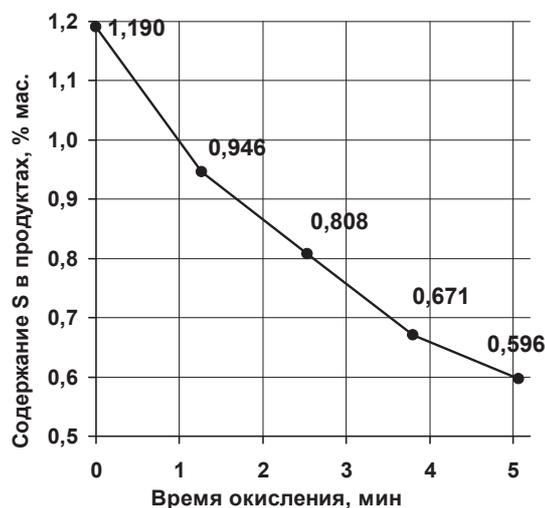


Рис. 2. Зависимость содержания серы в продуктах окислительного обессеривания дизельной фракции от времени окисления озono-кислородной смесью

Анализ группового углеводородного состава исходной дизельной фракции и продуктов окислительного обессеривания показал, что при окислении дизельной фракции озонem (в соотношении 16 г озона на 1 кг образца) общее содержание насыщенных УВ увеличивается на 7 % мас. за счет удаления при адсорбционной очистке продуктов окисления ароматических углеводородов и сернистых соединений (рис. 3). При этом удаляется до 3 % моноаренов, более 2 % биаренов и почти 5 % мас. триароматических соединений. Более высокий процент удаления моноароматических, чем биароматических углеводородов обусловлен на порядок большим их содержанием во фракции.

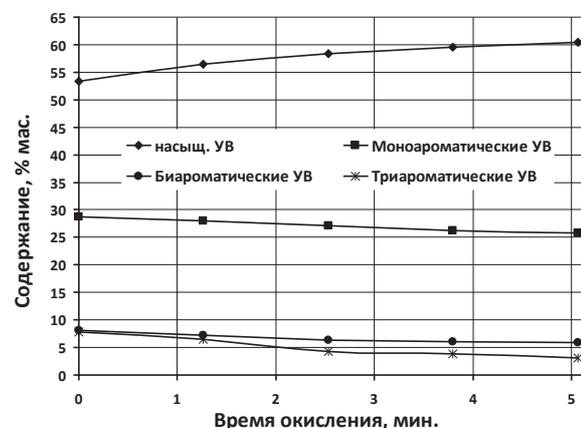


Рис. 3. Изменение углеводородного состава дизельной фракции в процессе окисления озono-кислородной смесью

На основе данных хроматографического анализа рассчитано изменение содержания сернистых соединений в полученных образцах (табл. 3). Бензотиофен (БТ) и его метилзамещенные производные во фракции не обнаружены. Согласно полученным данным, большая часть серы во всех образцах содержится в тиофеновых соединениях, при этом содержание гомологов БТ больше, либо они находятся в приблизительно равных количествах с гомологами дибензотиофена (ДБТ). В исходной дизельной фракции содержание серы в гомологах БТ составляет до 53 % отн, в то время как содержание серы в ДБТ и его гомологах не превышает 25 % отн.

Таблица 3. Содержание серы в различных типах сернистых соединений в зависимости от времени окисления озono-кислородной смесью, мас. %

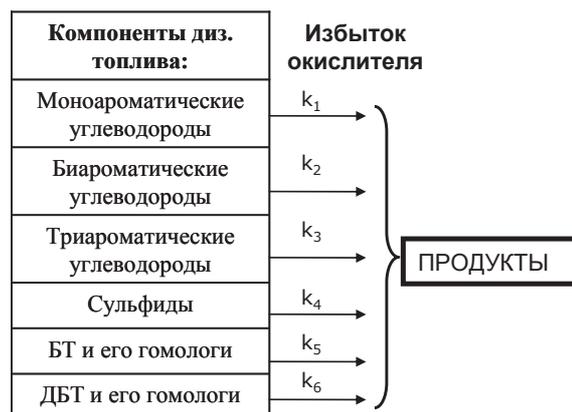
Время окисления, мин.	Содержание серы в сернистых соединениях					
	ΣC_2 -БТ	ΣC_3 -БТ	ΣC_4 -БТ	ДБТ	Σ МДБТ	Σ ДМДБТ
Исходная фракция	0,0983	0,3417	0,1906	0,0518	0,1375	0,1063
1	0,0829	0,2900	0,1348	0,0420	0,1004	0,0670
3	0,0695	0,2360	0,1091	0,0371	0,0885	0,0453
4	0,0559	0,1899	0,0810	0,0325	0,0822	0,0365
5	0,0440	0,1363	0,0640	0,0296	0,0771	0,0331

Таблица 4. Степень удаления сернистых соединений в процессе окислительного обессеривания, % отн.

Сернистые соединения	Степень удаления
ΣC_2 -БТ	55,25
ΣC_3 -БТ	60,11
ΣC_4 -БТ	66,40
ДБТ	42,91
Σ МДБТ	43,93
Σ ДМДБТ	68,82

На основании полученных данных рассчитана степень удаления различных групп сернистых соединений (табл. 4). Видно, что эффективность удаления гомологов БТ и ДБТ возрастает с увеличением размера и количества алкильных заместителей. Известно, что алкильные заместители обладают положительным индуктивным эффектом и эффектом гиперконъюгации, поэтому увеличение их количества и размера приводит к увеличению электронной плотности в ароматической системе. Это в значительной мере облегчает реакции взаимодействия алкилароматических сернистых соединений с озоном, которые идут по механизму электрофильного присоединения [19].

Для определения кинетических параметров процесса окислительного обессеривания дизельной фракции была предложена формализованная кинетическая модель окисления дизельной фракции:



При создании данной модели сделано допущение, что все реакции окисления идут параллельно и не являются автокаталитическими, кроме того принято, что на окисление 1 моль сернистого соединения или ароматического углеводорода затрачивается не более 1 моль окислителя (т. е. сернистые соединения окисляются до соответствующих сульфонов). Согласно литературным данным, окисление сульфонов до сульфоксидов идет со значительно меньшими скоростями, поэтому порядок реакций окисления СС был принят первый. Проверка порядка реакции графическим методом (построение зависимости $\ln(C_s)$ от времени окисления) показала, что данная зависимость имеет линейный вид, что говорит о правильном выборе порядка реакции. Поскольку концентрация окислителя взята в избытке, то рассчитывается эффективная константа скорости, в значение которой входит концентрация окислителя. Расчет констант проводился по формуле расчета константы скорости реакции первого порядка

$$k_{эф} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{S_0}}{C_s} \right)$$
, где C_{S_0} – начальная концентрация определенного типа сернистых соединений, C_s – концентрация определенного типа сернистых соединений в момент времени t .

Рассчитанные значения эффективных констант скоростей окисления сернистых соединений показывают (рис. 4), что с увеличением числа алкильных заместителей константы скорости окисления сернистых соединений озono-кислородной смесью растут. Сумма гомологов дибензотиофена, имеющих два метильных или один этильный заместитель (группа C_2 -ДБТ) характеризуются более высокими константами скоростей окисления, чем гомологи метилдибензотиофена (МДБТ) и собственно ДБТ. Среди гомологов БТ наибольшим значением константы скорости окисления характеризуется сумма изомеров C_4 -БТ.

Полученные значения эффективных констант окисления сернистых соединений ниже, чем константы скоростей, приведенные в литературе [16]. Это обусловлено тем, что рассчитанные $k_{эф}$ отражают скорость окисления групп соединений, содержащихся в исходной дизельной фракции (напри-

мер, суммы гомологов метилдибензотиофена), а не модельных соединений. Значения этих констант указывают на то, что озono-кислородная смесь является весьма реакционноспособным, но недостаточно селективным окислителем, так как в значительной мере окислению подвергаются и ароматические углеводороды (рис. 4).

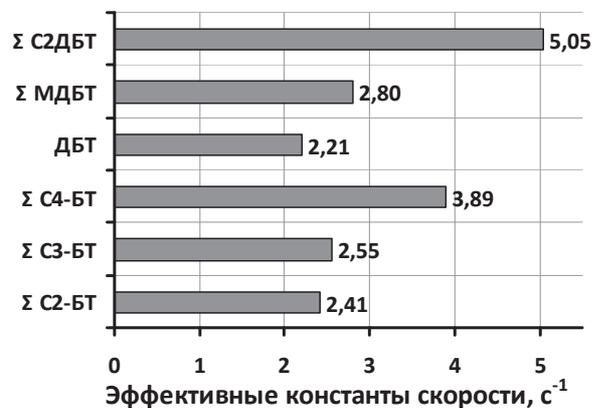
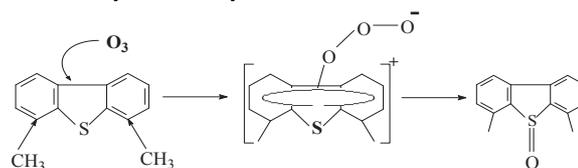


Рис. 4. Эффективные константы скоростей окисления групп СС озono-кислородной смесью

Сравнение индивидуального состава сернистых соединений и группового состава углеводородов, содержащихся в исходной фракции и продуктах очистки, показывает, что окисление озono-кислородной смесью протекает по механизму электрофильного присоединения. Увеличение числа ароматических колец и алкильных заместителей в молекуле приводит к росту скорости окисления (играет роль положительный индуктивный эффект алкильных заместителей). Таким образом, при окислении сернистых соединений электрофильная атака озона направлена не на неподеленную пару

электронов атома серы, а на π-сопряженную ароматическую систему:



Однако предпочтительным местом присоединения кислорода все-таки является атом серы, что подтверждается присутствием сульфонов в продуктах окисления СС [20].

Выводы

Окисление дизельной фракции озono-кислородной смесью с последующей адсорбционной очисткой позволяет удалять до 50 % сернистых соединений. Установлено, что обработка озном дизельной фракции приводит к окислению всех типов соединений, присутствующих в ней. Производные БТ и ДБТ окисляются в большей степени, чем их углеводородные аналоги, степень их удаления растет с увеличением степени замещенности молекулы.

Согласно предложенным формализованному механизму и кинетической модели превращения компонентов дизельной фракции при окислительном обессеривании рассчитаны кинетические параметры процесса превращения компонентов фракции.

Установлены различия в реакционной способности сернистых соединений в зависимости от степени их замещения и положения алкильных радикалов. Показано что устойчивость СС дизельной фракции к окислению озono-кислородной смесью падает в ряду:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. // Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
2. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А. Некоторые стратегические приоритеты российского нефтегазового комплекса. // Нефтехимия. – 2007. – Т.74. – № 4. – С. 252–255.
3. Eijsbouts S., Battiston A.A., Van Leerdam G.C. Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – № 3. – P. 361–373.
4. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Техника, 2002. – 63 с.
5. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. и др. Методы улучшения качества нефтепродуктов // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 9–11.
6. Елшин А.И., Гришанов Г.П., Микишев В.А. Опыт получения в ОАО «АНХК» экологически чистого топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. – № 8. – С. 26–29.
7. Каминский Э.Ф., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. Процессы ВНИИ НП для улучшения эксплуатационных и экологических характеристик моторных топлив // Наука и технология углеводородов. – 1998. – № 1. – С. 68–71.
8. Babich I.V., Mouljin J.A. // Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. – Fuel. – 2003. – V. 82, № 6. – P. 607–631.

9. Bösmann A., Datsevich L., Jess A. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Commun. 2001. – V. 24. – № 24 – P. 2494–2495.
10. Ritter S.K. Cleaner future for fossil fuels // Chemical and Engineering News. – 2002. – V. 80. – № 40. – P. 32–35.
11. Shujiro Otsuki, Takeshi Nonaka, Noriko Takashima. Oxidative desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by oxidation and solvent extraction // Energy&Fuels. – 2000. – V. 14. – № 6. – P. 1232–1239.
12. Guoxian Yu, Shangxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // Energy&Fuels. – 2005. – V. 19. – № 6. – P. 447–452.
13. Omid Etemadi, Teh Fu Yen. Selective Adsorption in Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Process for Fuel Cell Reformer Applications // Energy&Fuels. – 2007. – V. 21. – № 4. – P. 2250–2257.
14. Ngo Yeung Chan, Ting-Yang Lin, Teh Fu Yen. Superoxides: Alternative Oxidants for the Oxidative Desulfurization Process // Energy&Fuels. – 2008. – V. 22. – № 5. – P. 3326–3328.
15. Fa Tang Li, Ying Liu, Zhi-min Sun. Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with xEt3NHCl·FeCl Ionic Liquids // Energy&Fuels. – 2010. – V. 24. – № 8. – P. 4285–4289.
16. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е., Озон и его реакции с органическими соединениями, – М.: Наука. – 1974. – 322 с.

17. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивиритов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско». – 1997. – 271 с.
18. Антонова Т.В., Сивиритов П.П., Камьянов В.Ф. Очистка нефтяных дистиллятов с использованием реакций озона // Матер. III Междунар. конф. по химии нефти. – Томск, 1997. – Т. 2. – 193–195.
19. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Сазонов Д.С. Электрофильное присоединение озона к компонентам легкого газойля каталитического крекинга // «XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»: тезисы докладов. – Москва, 2007. – 2007. – Т. 3. – С. 266.
20. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 116–120.

Поступила 27.06.2012 г.

УДК 665.61:553.985:547.91

СОСТАВ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БИТУМОВ СЕВЕРНОЙ ХАКАСИИ

Бу Ван Хай¹, О.В. Серебренникова^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ovs49@yahoo.com

Изучен состав алканов, циклогексанов, прегнанов, стеранов, диастеранов, би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов природных битумов, залегающих в толщах базальтов на севере Хакасии. Показано, что отдельные разновидности битумов различаются составом и содержанием углеводородных структур. В твердых битумах n-алканы доминируют или присутствуют в близкой концентрации со стеранами и терпанами, в вязком битуме основными являются стерановые и терпановые структуры. Основные особенности состава насыщенных углеводородов исследованных битумов обусловлены различным составом исходного органического вещества, термическим воздействием и нивелирующими его, а в случае вязкого битума – определяющими процессами биодеградацией.

Ключевые слова:

Битумы, базальты, алканы, стераны, сесквитерпаны, три-, тетра- и пентациклические терпаны.

Key words:

Bitumens, basalts, alkanes, steranes, sesquiterpanes, tri-, tetra- and pentacyclic terpanes.

Введение

Скопления углеводородов (УВ) в магматических породах достаточно редки. Имеются сведения о наличии пиробитумов в гранитах докембрия и базальтах карбона юго-восточной Норвегии [1], вязких и твердых битумов – в базальтах Минусинской впадины (Хакасия) [2–4], где количество содержащих битум миндалинов достигает иногда 20 % объема породы [2]. Последнее позволяет рассматривать битумы Хакасии в качестве потенциального источника углеводородного сырья. В то же время, данные о химическом составе битумов Хакасии весьма ограничены. В работе [2] приводятся результаты анализа элементного состава и ИК-спектрометрического исследования этих битумов. Данные о составе алканов, а также некоторые сведения о тритерпанах и стеранах битумов из урочища Сохочул и района высоты Красная Горка приведены в [3]. В работах [4, 5] исследован групповой состав углеводородов Сохочульского проявления природных битумов, охарактеризован состав гопанов, стеранов, алкилбензолов и наиболее представительных три- и тетрациклических неконденсированных арен.

В настоящей работе приведены результаты детального исследования состава насыщенных углеводородов вязкого и твердых битумов севера Хакасии.

Экспериментальная часть

Выделение концентрата УВ из битумов проводили методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения «Finnigan DFS». Разделение проводили на капиллярной хроматографической колонке VF-5ms (VARIAN) (длина колонки 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм). Отдельные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам. Для этого использовали спектро-структурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 2005, содержащую масс-спектры более 190 тыс. соединений. Для количественного анализа насыщенных углеводородов были использованы калибровочные коэффициенты, полученные на данном приборе ГХ-МС экспериментальным путем для индивидуальных соединений: алканы – 8,7; алкилциклогексаны – 5; стераны – 17,5 и т. д.

Результаты и обсуждение

Были изучены 3 образца битумов севера Хакасии: вязкий битум из трещиноватых базальтов (ВБ)

и твердый битум из миндалекаменных базальтов (ТБ_{сх}) обнажения в долине р. Сохочул, а также твердый битум из долеритовой интрузии (ТБ_{крг}) в районе высоты Красная Горка.

Растворимая в горячем хлороформе часть твердых битумов характеризуется низким содержанием общей серы (0,01...0,12 мас. %). Вязкий битум – сернистый (содержание серы 0,72 мас. %). В составе УВ всех битумов преобладают насыщенные структуры: 95,9 % от суммы УВ в вязком битуме, 91,2 и 94,1 % в твердых битумах ТБ_{сх} и ТБ_{крг}, соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Содержание групп углеводородов в битумах

Битум	Содержание, %				
	Насыщенные УВ				Ароматические УВ
	Алканы	Циклогексаны	Терпаны	Стераны	
ВБ	2,3	0,1	41,6	51,9	4,1
ТБ _{крг}	28,4	0,6	26,6	38,5	5,9
ТБ _{сх}	87,4	2,5	0,9	0,4	8,8

Среди насыщенных УВ всех исследованных битумов идентифицированы структурные группы алканов, алкилциклогексанов, стеранов, включая прегнаны, би- (сесквитерпаны), три-, тетра- и пентациклических терпанов (табл. 1).

Алканы. Установлено, что содержание алканов растет в ряду ВБ–ТБ_{крг}–ТБ_{сх}, и в битуме ТБ_{сх} они резко доминируют над остальными группами УВ (рис. 1).

В битуме ВБ присутствует ряд н-алканов от С₁₁ до С₁₇ с максимумом, приходящимся на С₁₃, высокомолекулярные гомологи отсутствуют. В твердых битумах идентифицированы н-алканы от С₁₁ до С₃₄–С₃₆. В образце битума ТБ_{крг} распределение н-алканов бимодально с основным максимумом, приходящимся на С₁₆ и дополнительным – на С₂₉. Для н-алканов битума ТБ_{сх} максимум отмечен в области С₁₇–С₁₉.

Изопреноидные алканы в битумах представлены норпристаном, пристаном (Pr) и фитаном (Ph) с повышенным содержанием последнего в твердых битумах и близким содержанием Pr и Ph в вязком битуме. Это указывает на восстановительные условия при накоплении исходного органического материала всех исследованных битумов. Содержание изопреноидных алканов по отношению к н-С₁₇ и н-С₁₈ (Ki) резко снижается при переходе от вязкого к твердым битумам. Низкие значения Ki могут быть обусловлены воздействием высокой температуры базальтовой магмы, в застывших лавовых потоках и интрузиях которой залегают исследованные твердые битумы.

Минимальным содержанием изопреноидных алканов отличается битум ТБ_{сх}. Повышенное содержание изопреноидов, стерановых и терпановых структур на фоне очень низкого содержания н-алканов в ВБ свидетельствует о существенной биодеградации этого битума. В случае битума ТБ_{крг} воз-

действие термоллиза видимо нивелируется процессом биодеградации, в результате величина Ki имеет повышенное, по сравнению с ТБ_{сх}, значение.

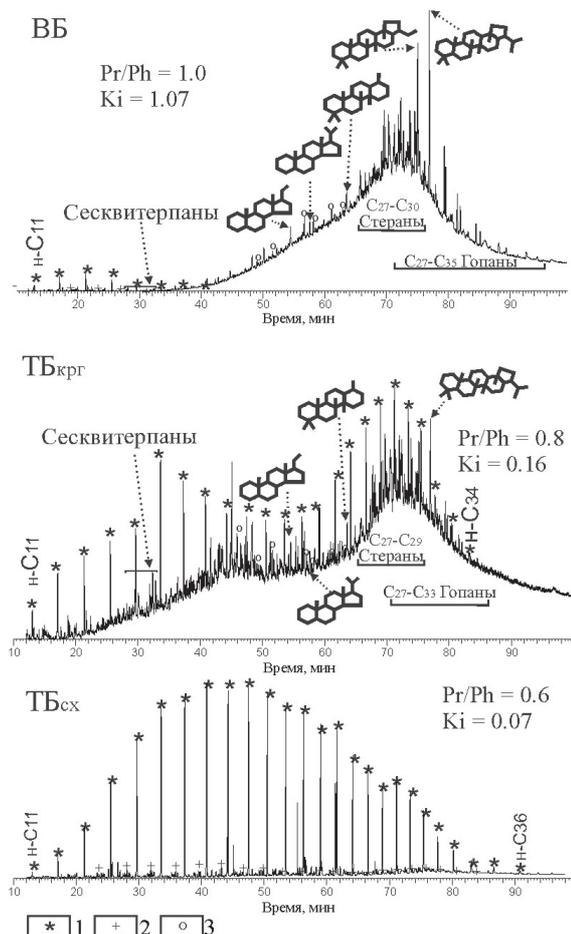


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току битумов Хакасии: 1) н-алканы; 2) алкилциклогексаны; 3) трициклические терпаны

Циклогексаны. Содержание алкилзамещенных циклогексанов меняется пропорционально изменению содержания алканов. Ими обогащен битум ТБ_{сх}, в котором они представлены С₁₂–С₃₂ гомологами. В вязком битуме присутствуют только низкомолекулярные С₁₂–С₁₈ соединения, а в ТБ_{крг} идентифицированы С₁₂–С₁₅ алкилциклогексаны.

Стераны и прегнаны. Наличие С₂₁ и С₂₂ прегнанов (время удерживания 54, 53 и 57,64 мин.) с преобладанием С₂₁ зафиксировано в ВБ и ТБ_{крг} (рис. 1). Известно, что прегнаны являются одними из самых устойчивых к биодеградации соединений [6]. Поэтому их достаточно высокая относительная концентрация подтверждает высказанное на основании данных о составе алканов предположение о существенном влиянии процессов биодеградации на состав вязкого битума и битума ТБ_{крг}.

Стераны С₂₇–С₂₉ присутствуют во всех исследованных битумах с преобладанием регулярных изомеров над стеранами изо-строения в битумах ВБ и ТБ_{сх}, в ТБ_{крг} изо- и регулярные стераны присутствуют в близких концентрациях (рис. 2, m/z 217).

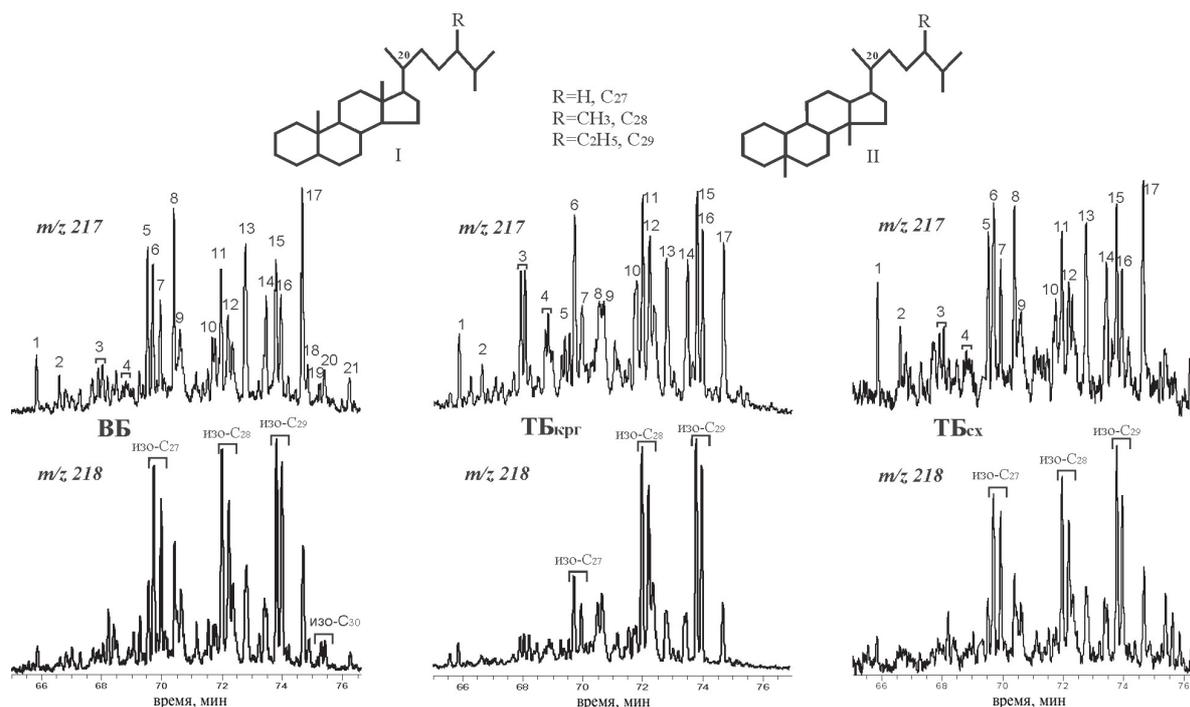


Рис. 2. Фрагменты масс-хроматограмм (m/z 217 и m/z 218) битумов и строение стеранов и диастеранов: I) стераны, II) диастераны (S и R эписмеры по C_{20})

Содержание C_{27} , C_{28} и C_{29} стеранов, характеризующее вклад в исходное органическое вещество отдельных видов биопродуцентов [6], в ВБ и ТБ_{сх} незначительно увеличивается с ростом молекулярной массы (отношение C_{27} к C_{29} по m/z 218 составляет 0,69 и 0,74). В ТБ_{крп} концентрация изомеров C_{27} стеранов существенно ниже остальных ($C_{27}/C_{29}=0,32$). Соотношение $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ составляет для вязкого битума 27:33:40, для ТБ_{крп} – 14:42:44 и для ТБ_{сх} – 28:33:39.

Среди C_{27} – C_{29} диастеранов в битумах ВБ и ТБ_{сх}, как и среди стеранов, содержание отдельных групп гомологов различается незначительно (26...37 и 31...36 %, соответственно), а битум ТБ_{крп} отличается низкой концентрацией изомеров C_{27} (12 % отн.) и повышенной долей диастеранов C_{28} . Это свидетельствует о возможной иной природе исходного органического вещества битума ТБ_{крп}, источником которого могли преимущественно служить мхи и/или диатомеи, а в исходный органический материал битумов ВБ и ТБ_{сх}, наряду с наземной флорой, вносил вклад фитопланктон.

Пики 1–21, представленные на рис. 2, сведены в табл. 2.

Бициклические терпаны (сесквитерпаны). Все битумы характеризуются высоким содержанием в смеси сесквитерпанов 8β (Н)-гомодримана (рис. 3).

Нордриманы (C_{14}) в заметной концентрации присутствуют в ВБ и ТБ_{сх}, в ТБ_{крп} зафиксированы только следы этих соединений. Среди C_{15} дриманов в вязком битуме доминирует 8β (Н)-дриман, в твердых битумах преобладают его изомеры, а в битуме

ТБ_{крп} 8β (Н)-дриман присутствует в очень низкой концентрации, чем существенно отличается от остальных.

Таблица 2. Идентификация пиков на хроматограммах (рис. 2).

№ пика	Соединение
1	20S 13 β , 17 α -диахолестан, C_{27}
2	20R 13 β , 17 α -диахолестан, C_{27}
3	20S 24-метил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{28} , 24 (S+R)
4	20R 24-метил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{28} , 24 (S+R)
5	20S 5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{27}
6	20S 24-этил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{29} , +20R 5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{27}
7	20S 5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{27}
8	20R 5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{27}
9	20R 24-этил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{29}
10	20S 24-метил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{28}
11	20R 24-метил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{28}
12	20S 24-метил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{28}
13	20R 24-метил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{28}
14	20S 24-этил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{29}
15	20R 24-этил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{29}
16	20S 24-этил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{29}
17	20R 24-этил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{29}
18	20S 24-пропил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{30}
19	20R 24-пропил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{30}
20	20S 24-пропил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{30}
21	20R 24-пропил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{30}

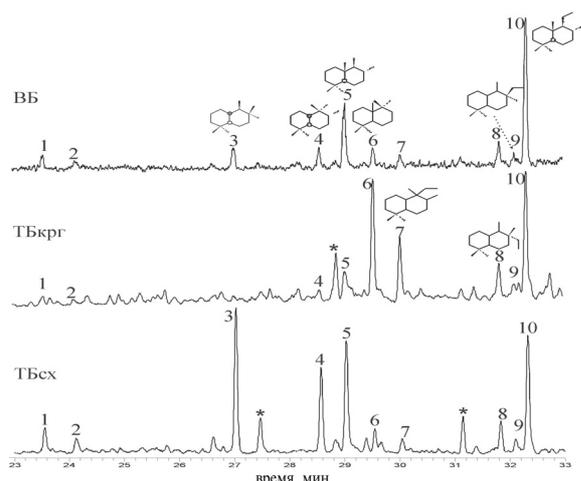


Рис. 3. Фрагменты масс-хроматограмм (m/z 123) сесквитерпанов битумов Хакасии: 1, 2) C_{14} нордриманы; 3, 4, 6) C_{15} изомеры дримана; 5) $8\beta(H)$ -дриман (C_{15}); 7–9) изомеры гомодримана (C_{16}); 10) $8\beta(H)$ -гомодриман (C_{16}); *пики – не идентифицированные сесквитерпаны

Три- и тетрациклические терпаны. Во всех образцах битумов Хакасии присутствуют трициклические терпаны – молекулы, содержащие три шестичленных насыщенных цикла, пять метильных заместителей и алкильную цепь изопреноидного строения (рис. 4).

Во всех битумах идентифицированы трициклические терпаны состава C_{19} – C_{26} , в вязком битуме, на-

ряду с ними, также C_{28} – C_{30} соединения. В битумах ВБ и ТБ_{сх} среди трициклических терпанов преобладает гомолог C_{23} , в ТБ_{крп} высока концентрация соединений с меньшей молекулярной массой (T_{19} и T_{21}). Тетрациклические терпаны представлены единственным соединением с молекулярной массой 330 а.е.м., отвечающей молекуле, состоящей из четырех насыщенных шестичленных циклов с шестью метильными заместителями (рис. 4). Довольно высокая концентрация этого соединения отличает битумы ВБ и ТБ_{крп} (рис. 1), что может быть связано с устойчивостью этого соединения к биодegradации и возрастанием его относительной концентрации по сравнению с менее устойчивыми гопанами [6].

Пентациклические терпаны. Насыщенные углеводороды пентациклического строения в исследованных битумах представлены C_{27} $17\alpha(H)$ и $18\beta(H)$ гопанами, C_{29} , C_{30} – C_{35} $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ гопанами, C_{30} диагопаном, C_{29} – C_{31} $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ гопанами (моретанами) и гаммацераном (рис. 4). Во всех битумах среди пентациклических терпанов доминирует C_{30} -гопан. В меньшей концентрации присутствуют норгопаны. Еще ниже содержание трисноргопанов и гомогопанов. Содержание последних снижается с увеличением молекулярной массы. Гомогопаны преобладают над трисноргопанами в битумах ВБ и ТБ_{сх}, тогда как для ТБ_{крп} характерно обратное соотношение. Кроме того, этот битум отличается от остальных повышенным содержанием гаммацерана, свидетельствующего о повышенной солености бассейна седиментации исход-

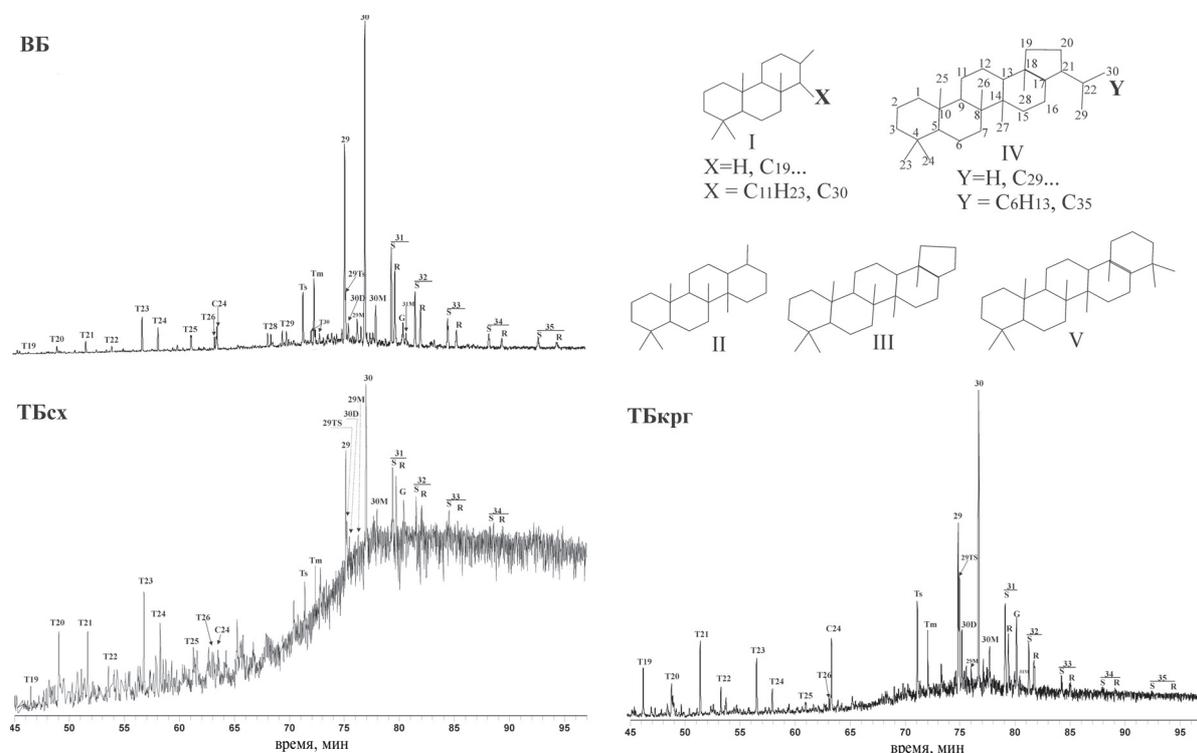


Рис. 4. Фрагменты масс-хроматограмм (m/z 191) и строение терпанов битумов Хакасии: I) трициклические терпаны; II) $17,21$ -секогопан (C_{24} тетрациклический терпан); III) трисноргопан; IV) норгопаны, гопаны, гомогопаны; V) гаммацеран. Идентификация пиков на хроматограммах приведена в табл. 3.

Таблица 3. Идентификация пиков три-, тетра- и пентациклических терпанов (рис. 4)

T19 – C ₁₉ H ₃₄ Трициклический терпан	30D – 17 α (H)-Диагопан, C ₃₀
T20 – C ₂₀ H ₃₆ Трициклический терпан	29M – 17 β (H), 21 α (H)-30-Норгопан, C ₂₉
T21- C ₂₁ H ₃₈ Трициклический терпан	30 – 17 α (H), 21 β (H)-Гопан, C ₃₀
T22 – C ₂₂ H ₄₀ Трициклический терпан	30M – 17 β (H), 21 α (H)-Гопан, C ₃₀
T23 – C ₂₃ H ₄₂ Трициклический терпан	31S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Гомогопан, C ₃₁
T24 – C ₂₄ H ₄₄ Трициклический терпан	31R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Гомогопан, C ₃₁
T25 – C ₂₅ H ₄₆ Трициклический терпан	G – Гаммацеран, C ₃₀
T26 – C ₂₆ H ₄₈ Трициклический терпан	31M – 17 β (H), 21 α (H), 22(R)-Гомогопан, C ₃₁
C24 – C ₂₄ H ₄₂ Тетрациклический терпан	32S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Бисгомопан, C ₃₂
T28 – C ₂₈ H ₅₂ Трициклический терпан	32R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Бисгомопан, C ₃₂
T29 – C ₂₉ H ₅₄ Трициклический терпан	33S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Трисгомопан, C ₃₃
T30 – C ₃₀ H ₅₆ Трициклический терпан	33R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Трисгомопан, C ₃₃
Ts – 18 α (H)-22,29,30-Трисноргопан, C ₂₇	34S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Тетракисгомопан, C ₃₄
Tm – 17 α (H)-22,29,30-Трисноргопан, C ₂₇	34R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Тетракисгомопан, C ₃₄
29 – 17 α (H), 21 β (H)-30-Норгопан, C ₂₉	35S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Пентакисгомопан, C ₃₅
29Ts – 18 α (H)-30-Норнеогпан, C ₂₉	35R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Пентакисгомопан, C ₃₅

ного органического вещества [6]. Показатели термической преобразованности органического вещества (Ts/Tm и C₂₉Ts/C₂₉) указывают на низкую термическую преобразованность вязкого битума (0,9 и 0,2) и более высокую преобразованность твердых битумов (1,4...1,5 и 0,34...0,78), устойчивых норнеогпана и диагопана.

Таким образом, на основании результатов исследования состава насыщенных углеводородов вязкого и твердых битумов, залегающих в базальтах различных участков севера Хакасии, можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. Отдельные разновидности битумов, залегающие внутри долеритовой интрузии, в трещиноватых и миндалекаменных базальтах отличаются составом и содержанием присутствующих в них насыщенных углеводородных структур.
2. В твердом битуме из миндалекаменных базальтов долины р. Сохочул доминируют n-алканы, по-

вышено содержание алкилциклогексанов. В битуме из долеритовой интрузии Красной Горки алканы, стераны и терпаны присутствуют в близкой концентрации, а в вязком битуме основными являются стерановые и терпановые структуры.

3. Особенности состава исследованных битумов Хакасии могут быть обусловлены протеканием процессов биодеградаций, приводящих к снижению содержания алканов, увеличению содержания полициклических структур.
4. Соотношение изопреноидных и нормальных алканов и состав гопанов свидетельствуют о существенной микробальной переработке вязкого битума и более высокой термической преобразованности твердых битумов.
5. Данные о составе стеранов указывают на специфический источник исходного органического вещества битума из района Красной Горки, отличающийся от источника и условий накопления органического вещества сохочульских битумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanken N.-M., Hansen M.D., Nielsen J.K., Olausen S., Buchardt V., Eggeb? T., Steinsland R. General contributions to petroleum geoscience // Proceedings of the 33rd International Geological Congress. – Oslo, 2008. – P. 124–128.
2. Федосеев Г.С., Фадеева В.П., Меленевский В.Н. Жильный пиробитум в долеритах кузьменского комплекса (Минусинский межгорный прогиб) // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 7. – С. 1110–1117.
3. Меленевский В.Н., Ларичев А.И., Федосеев Г.С. Реликтовые углеводороды в девонских битумах Минусинского межгорного прогиба // Химия нефти и газа: Труды V Междунар. конф. – Томск, 2003. – С. 83–85.
4. Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю., Белицкая Е.А., Ананьев Ю.С., Шалдыбин М.В. Нефтепроявление «Сохочул» в Северной Хакасии // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 78–82.
5. Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю. Нафтиды в базальтах нижнего девона Северо-Минусинской впадины // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 390. – № 4. – С. 525–527.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. V. 2. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 471 p.

Поступила 29.03.2012 г.

УДК 665.61:553.985:547.91

СОСТАВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БИТУМОВ СЕВЕРНОЙ ХАКАСИИО.В. Серебренникова^{1,2}, Ву Ван Хай¹, А.Р. Ахмедова³¹Томский политехнический университет²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ovs49@yahoo.com

³Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, г. Новосибирск

Изучен состав ароматических углеводородов вязкого и твердых природных битумов, залегающих в толщах базальтов на севере Хакасии. Во всех битумах идентифицированы би-, три- и тетрациклические конденсированные ароматические структуры. В твердых битумах, наряду с ними, – пентациклические, а также полифенилы (до пяти фенильных колец) и фенилзамещенные нафталины, фенантроны и пирены. Моноарены в твердых битумах представлены преимущественно метилалкилбензолами, в вязком битуме – арилизопреноидами. На состав ароматических углеводородов твердых битумов значительное влияние оказали процессы пиролиза при контакте с расплавленной магмой, а вязкого битума – специфические условия накопления исходного органического вещества.

Ключевые слова:

Битумы, базальты, алкилбензолы, конденсированные полиароматические структуры, полифенилы, фенилнафталины, фенилфенантроны, фенилпирены.

Key words:

Bitumens, basalts, alkylbenzenes, condensed polyaromatic structures, polyphenyls, phenylnaphthalenes, phenylphenanthrenes, phenylpyrenes.

Введение

Вопрос о происхождении битумов в магматических породах до сих пор остается дискуссионным. Существуют «пирогенная» (за счет метаморфизма нефтей); «ювенильная» (за счет абиогенного углевода) и «экстрактная» или «миграционная» (за счет углеводородных возгонов из вмещающих пород) гипотезы их происхождения. Все эти гипотезы по отношению к битумам Хакасии рассмотрены в [1], и предпочтение отдано возгонно-миграционному происхождению этих битумов, но отсутствие сведений об их молекулярном составе не позволило авторам определить специфические признаки толщ, которые могли генерировать нефтиды. Проведенное исследование состава насыщенных углеводородов (УВ) битумов, залегающих в базальтах на севере Хакасии, показало, что отдельные разновидности битумов различаются составом и содержанием углеводородных структур [2].

Относительное содержание в битумах отдельных соединений позволило уточнить некоторые особенности в условиях накопления и источниках их исходного органического вещества. В то же время, значительное воздействие на состав насыщенных УВ процессов биодеградаци, активно протекающих в зоне гипергенеза, в которой в настоящее время находятся битумы, затрудняет интерпретацию результатов. И хотя содержание ароматических УВ в битумах не превышает 8 % [2], их состав, мало зависимый от влияния вторичных факторов гипергенеза, может способствовать более четкому пониманию основных процессов, с которыми связано битумообразование. Кроме того, предварительные данные о составе аренов битумов из урочища Сохочул [3, 4] свидетельствуют о перспективности использования ароматических УВ для решения вопросов, связанных с генезисом битумов севера Хакасии.

В настоящей работе приведены результаты детального исследования состава ароматических углеводородов вязкого и твердых битумов севера Хакасии.

Экспериментальная часть

Выделение концентрата УВ из битумов проводили методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения «Finnigan DFS». Разделение проводили на капиллярной хроматографической колонке VF-5ms (VARIAN) (длина колонки 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм). Отдельные соединения идентифицировали по полному масс-спектрам. Для этого использовали структурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 2005, содержащую масс-спектры более 190 тыс. соединений. Для количественного анализа ароматических углеводородов были использованы калибровочные коэффициенты, полученные на данном приборе ГХ-МС экспериментальным путем для индивидуальных соединений: алкилбензолы – 2,2; нафталин – 2; фенантрен – 2,2 и т. д.

Результаты и обсуждение

Были изучены: вязкий битум из трещиноватых базальтов (ВБ), характеризующийся преобладанием среди насыщенных УВ стерановых и терпановых структур, твердый битум из долеритовой интрузии (ТБ_{крг}), в составе насыщенных УВ которого стерановые и гопановые структуры содержатся в близких концентрациях с алканами, и твердый

битум из миндалекаменных базальтов (ТБ_{сх}), отличающийся резким преобладанием алканов над другими группами УВ.

Ароматические УВ исследованных битумов содержат в молекулах от одного до пяти бензольных колец. Выполненные исследования позволили идентифицировать в их составе широкий спектр соединений ряда бензола, нафталина, бифенила, флуорена, фенантрена, пирена, трифенилена, бенфлуорантенов, бенз (а, е) пиренов, а также полифенилов, фенилнафталина, фенилфенантрена, фенилпирена и бинафталина. Структуры наиболее представительных для каждого битума соединений приведены на рис. 1. Данные о групповом составе ароматических УВ представлены в табл. 1.

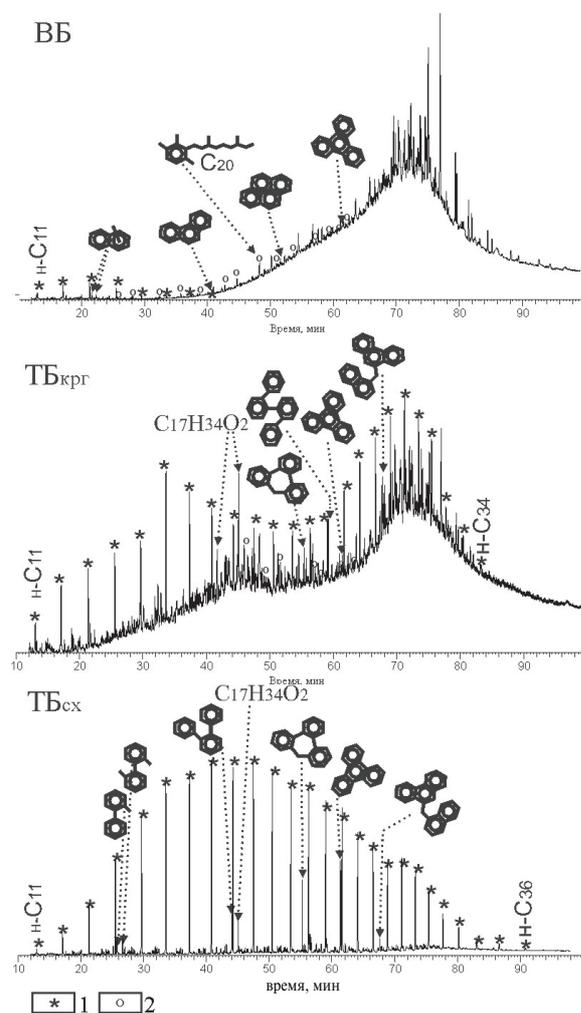


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току углеводородов битумов Хакасии: 1) *n*-алканы; 2) C_{17} – C_{26} арилизопреноиды

Таблица 1. Содержание групп углеводородов в битумах

Битум	Содержание, отн. %					Насыщенные УВ
	Моноарены	Биарены	Триарены	Тетраарены	Пентаарены	
ВБ	1,1	0,7	1,3	0,4	0,0	96,5
ТБ _{крг}	1,2	3,1	0,6	0,8	0,2	94,1
ТБ _{сх}	0,7	1,4	1,2	5,2	0,1	91,4

Моноарены. Суммарное содержание моноаренов изменяется от 6,1...13,8 (в твердых битумах) до 31,3 отн. % (в вязком битуме) от суммы всех исследованных ароматических соединений. Среди них идентифицированы гомологические ряды алкилбензолов (АБ), имеющих одну неразветвленную алифатическую цепь длиной от C_4 до C_{27} (*n*-АБ), их изомеров (МАБ), содержащих дополнительную метильную группу в орто- (1,2-МАБ), мета- (1,3-МАБ) и пара- (1,4-МАБ) положениях, а также диметил- (ДМАБ) и триметил- (ТМАБ) алкилбензолов. МАБ преобладают в составе моноаренов твердых битумов (табл. 2). В вязком битуме доминируют арил-изопреноиды – ТМАБ, у которых алкильная цепь длиной от C_4 до C_{17} имеет изопреноидное строение. Эти соединения идентифицированы только в вязком битуме.

В максимальном количестве в ВБ присутствует арил-изопреноид C_{20} , содержащий в алкильной цепи одиннадцать атомов углерода, а низкое содержание гомологов C_{17} и C_{23} вытекает из строения изопреноидной боковой цепи биологических предшественников арилизопреноидов – ароматических каротиноидов изорениератена и β -изорениератена (рис. 2). Эти изопреноиды присутствуют в фотосинтетических зеленых серных бактериях (*Chlorobiaceae*), которые существуют в строго анаэробной среде и для их метаболизма требуется свет и H_2S [5–8]. Следовательно, наличие арил-изопреноидов в битуме обеспечивает однозначное свидетельство того, что накопление органического вещества, в последствие генерировавшего этот нефтид, произошло в фотической зоне эвксинного бассейна.

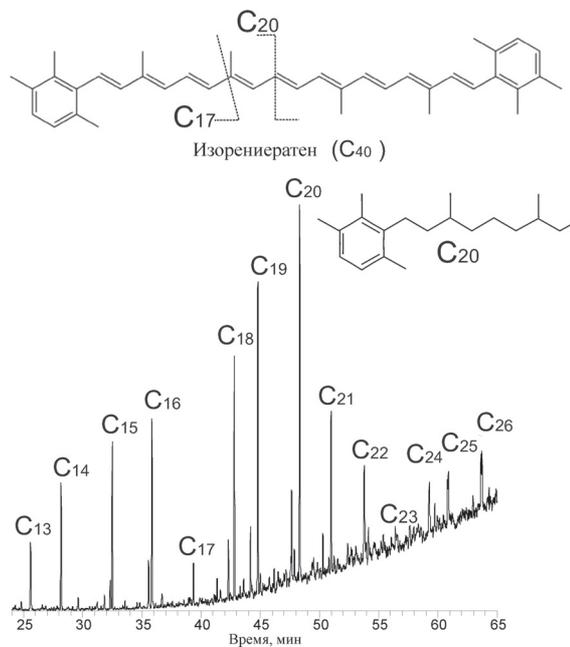


Рис. 2. Строение одного из биологических предшественников арил-изопреноидов и фрагмент масс-хроматограммы ($m/z=133+134$) арилизопреноидов вязкого битума

Отдельные битумы различаются молекулярно-массовым распределением н-АБ. В вязком битуме длина алкильной цепи н-АБ не превышает C_{12} , в максимальном количестве присутствует соединение с длиной цепи C_6 . В твердых битумах распределение имеет три моды, преобладает мода высокомолекулярных гомологов с длиной цепи $C_{21}-C_{27}$. Максимумы в пределах каждой моды в случае $TБ_{крг}$ приходятся на бензолы, имеющие 6, 11 и 23, в $TБ_{сх}$ – 6, 15 и 23 атома углерода в алкильной цепи.

Таблица 2. Состав моноаренов битумов Хакасии

Углеводороды	Битум		
	ВБ	$TБ_{крг}$	$TБ_{сх}$
	Содержание среди моноаренов, отн. %		
н-АБ	2,2	14,0	20,2
1,3-МAB	2,5	15,2	16,1
1,4-МAB	2,3	15,0	12,9
1,2-МAB	4,7	24,2	36,1
Сумма МАБ	9,5	54,4	65,1
ДМАБ	12,2	31,6	14,7
ТМАБ	76,1	0,0	0,0

Биарены. Биарены в исследованных битумах представлены нафталином (Н), бифенилом (БФ) и их метилзамещенными гомологами. Биарены являются представительной группой соединений в $TБ_{крг}$ (35 % от суммы аренов), в остальных битумах их относительное содержание составляет 12...19 %. В вязком битуме и $TБ_{крг}$ преобладают нафталины, в битуме $TБ_{сх}$ – бифенилы (рис. 3).

Гомологи нафталина в битуме $TБ_{сх}$ содержат в молекулах от одной (МН) до трех (ТМН) метильных заместителей, в битумах ВБ и $TБ_{крг}$ присутствуют также нафталины с четырьмя (ТеМН) метильными заместителями. Во всех битумах в составе нафталинов преобладают МН. Содержание остальных гомологов падает с увеличением числа метильных заместителей в молекулах.

Гомологи бифенила включают изомеры с одним (МБФ) и двумя (ДМБФ) метильными заместителями. В вязком битуме среди бифенилов преобладает незамещенный БФ, в твердых – доминируют МБФ (рис. 2).

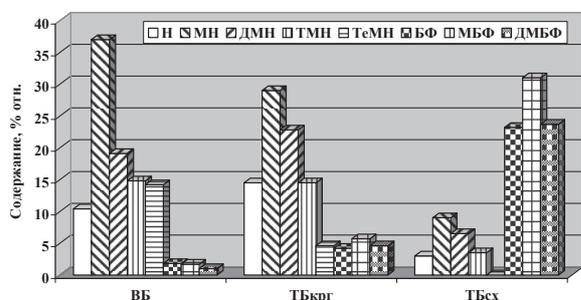


Рис. 3. Относительное содержание отдельных групп соединений в смеси биаренов, %

Триарены. Трициклические ароматические УВ представляют основную группу аренов вязкого битума, в котором они представлены фенантренами

и флуоренами и составляют 37,1 % суммы всех идентифицированных аренов. В твердых битумах их относительное содержание ниже (12...27 %), но набор триаренов шире. Наряду с фенантренами и флуоренами в твердых битумах присутствуют терфенилы, а в $TБ_{сх}$ еще и фенилнафталины (табл. 3).

Фенантрены включают незамещенный фенантрен (Ф) и его моно- (МФ), ди- (ДМФ) и три- (ТМФ) метилзамещенные гомологи. Незамещенный фенантрен доминирует среди фенантронов в твердых битумах, в вязком – его концентрация невелика. Основная часть фенантронов в вязком битуме представлена изомерами ДМФ и ТМФ. В твердых битумах содержание фенантронов снижается с увеличением их молекулярной массы (табл. 3).

Таблица 3. Состав триаренов битумов Хакасии

Углеводороды	Битум		
	ВБ	$TБ_{крг}$	$TБ_{сх}$
	Содержание среди триаренов, отн. %		
Ф	1,8	30,2	24,2
МФ	12,4	23,5	8,2
ДМФ	39,3	4,5	4,6
ТМФ	45,9	0,0	2,2
Флу	0,2	5,2	0,4
МФлу	0,3	6,3	0,5
орто-ТФ	0,0	5,4	40,3
мета-ТФ	0,0	3,6	4,3
пара-ТФ	0,0	4,1	2,5
МТФ (о)	0,0	13,9	2,0
МТФ (м)	0,0	1,9	1,0
МТФ (п)	0,0	1,3	0,2
ФН	0,0	0,0	7,5
МФН	0,0	0,0	1,9

Содержание флуоренов во всех исследованных битумах невелико, при этом флуорен (Флу) и его монометилзамещенные (МФлу) гомологи присутствуют в битумах в близких концентрациях.

Терфенилы (ТФ) отсутствуют в вязком битуме, а в твердых представлены соединениями, замещенными по орто-, мета- и пара- положениям, с преобладанием орто-изомера. Содержание метилзамещенных гомологов мета- и пара-изомеров невелико, а орто-изомера – МТФ(о) – в битуме $TБ_{крг}$ превышает содержание незамещенного.

Концентрация фенилнафталина (ФН), зафиксированного только в $TБ_{сх}$, существенно превышает содержание его метилзамещенного гомолога (МФН).

Тетраарены. Тетраарены являются основными представителями ароматических УВ битума $TБ_{сх}$ (54 % суммы аренов). В $TБ_{крг}$ их концентрация несколько ниже (34 %) и близка содержанию биаренов, а вязкий битум характеризуется минимальным содержанием тетрааренов (12 %).

Все исследованные битумы содержат конденсированные тетрациклические ароматические структуры: флуорантены (ФЛ), пирены (Пир) и трифе-

нилены (ТФН). В твердых битумах, наряду с ними, присутствуют два изомера кватерфенила (КвФ), фенилфенантрены (ФФ) и бинафталин (БН). В вязком битуме и ТБ_{сх} среди тетрааренов доминируют трифенилены (табл. 4). В битуме ТБ_{крп} основными соединениями являются кватерфенилы. Эти соединения, наряду с нафталином, терфенилами, и фенилнафталинами, образуются при пиролизе бензола [9], а пиролиз смеси нафталина и бензола приводит к образованию фенилнафталинов, терфенилов, флуорантена и трифенилена [10].

Вязкий битум отличается преобладанием среди присутствующих в нем тетрааренов метилзамещенных структур. В твердых битумах метилзамещенных тетрааренов существенно меньше, а замещенные флуорен, пирен, фенилфенантрены и бинафталин отсутствуют.

Таблица 4. Состав тетрааренов битумов Хакасии

Углеводороды	Битум		
	ВБ	ТБ _{крп}	ТБ _{сх}
	Содержание среди тетрааренов, отн. %		
ФЛ	1,9	1,8	0,3
Пир	8,2	1,2	0,3
М-(ФЛ+Пир)	14,6	0,0	0,0
ДМ-(ФЛ+Пир)	8,3	0,0	0,0
ТФН	21,3	19,3	82,2
МТФН	22,9	4,2	1,8
ДМТФН	22,8	1,6	0,5
КвФ	0,0	44,9	7,6
МТеФ	0,0	9,7	0,1
ФФ	0,0	15,9	5,4
БН	0,0	1,5	1,8

Пентаарены. В составе пентааренов твердых битумов идентифицированы бензфлуорантены (БФЛ), бензпирены (БПир), фенилпирен (ФПир) и квинквифенил (КФ). Вязкий битум пентациклических аренов не содержит. В битуме ТБ_{крп} преобладает квинквифенил, бензфлуорантены и фенилпи-

рен присутствуют в низких концентрациях. В битуме ТБ_{сх} доминируют бензпирены, а концентрация квинквифенила в смеси пентааренов невелика (рис. 4).

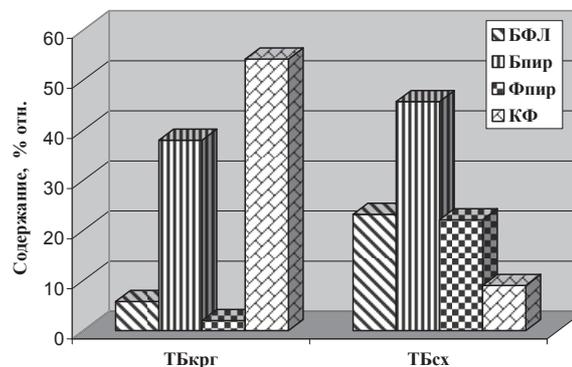


Рис. 4. Относительное содержание отдельных соединений в смеси пентааренов, %

Наряду с полиаренами, рассмотренными выше, в твердых битумах в высокой концентрации присутствует трибензоциклогептан (время удерживания 55,37 мин., рис. 1). Образование этого соединения может быть следствием дегидроциклизации метилзамещенного орто-терфенила, как и трифенилена, который может быть продуктом аналогичного процесса циклизации орто-терфенила при пиролизе [10]. Содержание трибензоциклогептана в ТБ_{сх} составляет 65 % от количества трифенилена, а в ТБ_{крп} превышает его в 1,2 раза, что согласуется с распределением в этих битумах терфенилов и их метилзамещенных гомологов (рис. 5).

Выводы

1. На основании исследования состава ароматических углеводородов битумов в базальтах севера Хакасии показано, что твердые битумы содержат ароматические углеводороды, включающие моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические структуры. Среди алкилбензолов преобладают соеди-

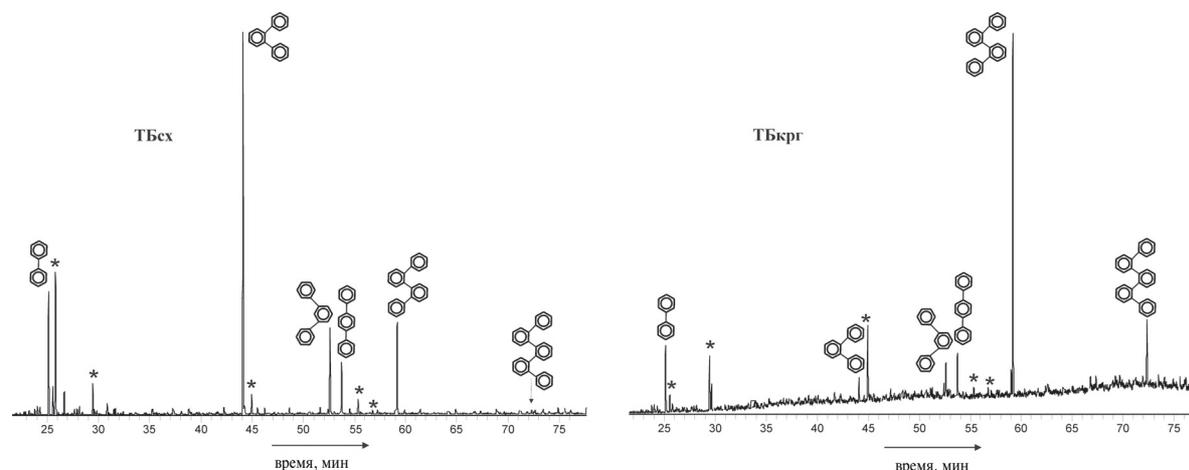


Рис. 5. Фрагменты масс-хроматограмм ($m/z=154+168+230+244+306+382$) полифенилов твердых битумов: * – метилзамещенные структуры

- нения, содержащие в молекулах метильный заместитель и дополнительную C_3-C_{26} алкильную цепь. Полициклические ароматические углеводороды представлены конденсированными молекулами от полифенилов до бензпиренов.
- Полученные данные об особенностях состава моноаренов свидетельствуют о том, что источником вязкого битума, присутствующего в трещиноватых базальтах, служило органическое вещество осадочных пород, накапливавшихся в фотической зоне бассейна с сероводородным заражением.
 - Выявленные особенности состава ароматических углеводородов твердых битумов указывают на значительное влияние, которое оказали процессы пиролиза при контакте с жидкой базальтовой магмой, в то же время некоторые из них, так же как и состав насыщенных углеводородов, свидетельствуют о вероятном различии в источниках образования двух исследованных разновидностей. Вязкий битум не испытывал жесткого термического воздействия, следовательно, заполнил трещины в массивных базальтах уже после остывания магмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Федосеев Г.С., Фадеева В.П., Меленевский В.Н. Жильный пиробитум в долеритах кузьменского комплекса (Минусинский межгорный прогиб) // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 7. – С. 1110–1117.
- Ву Ван Хай. Сравнительная характеристика состава насыщенных углеводородов битумов Хакасии // Докл. VI Всеросс. смотр-конкурса научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов. – Томск, 2012. – С. 156–160.
- Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю., Белицкая Е.А., Ананьев Ю.С., Шалдыбин М.В. Нефтепроявление «Сохочул» в Северной Хакасии // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 1. – С. 78–82.
- Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю. Нафтиды в базальтах нижнего девона Северо-Минусинской впадины // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 390. – № 4. – С. 525–527.
- Summons R.E., Powell T.G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1987. – V. 51. – № 3. – P. 557–566.
- Requejo A.G., Allan J., Creany S., Gray N.R., Cole K.S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston basins // Organic Geochemistry. – 1992. – V. 23. – № 3. – P. 205–222.
- Clifford D.J., Clayton J.L., Sinninghe Damst? J.S. 2,3,6-/3,4,5-Tri-methyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin // Organic Geochemistry. – 1998. – V. 29. – № 25. – P. 1253–1268.
- Yongge Sun, Shiping Xu, Hong Lu, Pingxia Cuai. Source fades of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: implications from aryl isoprenoids in crude oils // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – № 4. – P. 629–634.
- Mimura K. Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene by impact shock: Its reaction mechanism and cosmochemical significance // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – № 3. – P. 579–591.
- Perez G., Cristalli A. Pyrolysis of benzene-naphthalene mixture // Chemosphere. – 1991. – V. 22. – № 3. – P. 279–284.

Поступила 02.04.2012 г.

УДК 665.613

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕВЫТЭСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИСТЕМЕ НЕФТЬ – ВОДНАЯ ФАЗА В ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Д.И. Чуйкина¹, О.В. Серебренникова^{1,2}, И.В. Русских¹, Е.В. Гуляя¹, Л.Д. Стахина¹, П.Б. Кадычагов¹

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

²Томский политехнический университет

E-mail: rus@ipc.tsc.ru

Изучено влияние поверхностно-активных веществ нефтewытесняющих композиций на состав углеводородов и распределение их в высокопарафинистой нефти и водной фазе в результате термостатирования системы нефть – вода (нефть – композиция) в лабораторных условиях, моделирующих пластовые. Показано, что присутствие композиции в реакционной смеси приводит к увеличению относительного содержания алканов C₁₀–C₅ как в нефти, так и в водной фазе.

Ключевые слова:

Высокопарафинистая нефть, вода, нефтewытесняющие композиции, поверхностно-активные вещества, состав углеводородов.

Key words:

Heavy-paraffin crude oil, water, oil-displacing compositions, surface-active substances, hydrocarbons composition.

Введение

Постоянное увеличение в общем объеме добываемых углеводородов доли высокопарафинистой нефти, застывающей при положительных температурах, ставит перед нефтяниками ряд сложнейших задач. Для повышения нефтеотдачи пластов используют различные физико-химические методы, заключающиеся в создании гидродинамических потоков воды и нефти в залежи, закачки водяного пара и вытесняющих агентов в пласт. В результате техногенного воздействия на пласт происходят процессы перераспределения компонентов между подвижной и остаточной составляющими пластовой нефти. Под техногенными процессами в данном случае понимается воздействие на пластовую нефть, которое выводит ее из состояния начального термодинамического равновесия между ее компонентами, с породой, пластовой водой и т. д. [1].

В данной работе было изучено влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) нефтewытесняющей композиции НИНКА на состав и распределение углеводородов в нефти и водной фазе в лабораторных условиях, моделирующих пластовые.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали высокопарафинистую нефть Майского месторождения (Томская область), отобранную из терригенного коллектора нижней юры. Физико-химические характеристики нефти приведены в табл. 1.

В качестве нефтewытесняющей композиции использовали разработанный в Институте химии нефти СО РАН, г. Томск, состав НИНКА, содержащий 2 мас. % поверхностно-активных веществ, 16 мас. % аммиачной селитры, 32 мас. % карбамида и 50 мас. % дистиллированной воды.

С целью изучить влияние поверхностно-активных веществ на распределение углеводородов в нефти и водной фазе в композиции использовали три различных реагента: неолы NP–50, АФ 9–12, нефтенол ВВД [2]. Нефть (80 г) термостатировали в при-

сутствии дистиллированной воды (40 г), или нефтewытесняющей композиции НИНКА (40 г), содержащей различные виды поверхностно-активных веществ, в закрытом автоклаве при температуре 125 °С в течение 32 ч, затем охлаждали до температуры 20 °С. Время термостатирования подбирали таким образом, чтобы при температуре 125 °С карбамид, входящий в состав композиции, полностью подвергался гидролизу и обеспечивал максимальное действие композиции НИНКА, а также с учетом пластовой температуры. Неионогенные поверхностно-активные вещества, используемые в работе, представляют собой оксиэтилированные алкилфенолы с различным количеством оксиэтильных звеньев [3].

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефти Майского месторождения

Характеристика	Значение
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,802
Вязкость при 20 °С, мПа·с	49,36
Глубина отбора, м	3139...3161
Средняя температура в пласте, °С	125...130
Содержание компонентов, мас. %	
Углеводороды	97,5
Смолы	1,5
Асфальтены	1,0
в том числе:	
• фракция кипящая до 200 °С	17,4
• парафины	9,4

В зависимости от количества оксиэтильных звеньев в молекуле поверхностно-активных веществ имеют различную поверхностную активность, отличаются степенью растворимости в водной и неводной фазах. Неол АФ 9–12 содержит в своей молекуле 9–12 оксиэтильных звеньев, представляет собой поверхностно-активное вещество, хорошо растворимое как в воде, так и в органических растворителях, в том числе и в нефти. Неол NP–50 – это хорошо растворимое в воде и слабо растворимое в органической фазе поверх-

носно-активное вещество, одна молекула которого содержит 50 оксиэтильных звеньев. Близкими к неонулу NP–50 свойствами обладает нефтенол ВВД, состоящий из смеси водорастворимых оксиэтилированных алкилфенолов и их сульфатооксидов в форме натриевых солей.

После термостатирования системы нефть-композиция (нефть-дистиллированная вода) водную и нефтяную фазы разделяли в делительной воронке и анализировали обе части. Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности выделяли гексановую фракцию нефти. Методом трёхкратной последовательной экстракции хлороформом из водной фазы выделяли нефтяные компоненты—хлороформенный аквабитумоид (ХАБ). Индивидуальный состав углеводородов, содержащихся в гексановой фракции нефтяных образцов и ХАБ, анализировали с использованием магнитного хроматома-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия).

Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы «Thermo Scientific» с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм; газ-носитель – гелий, температура испарителя и интерфейса 250 °С; программа нагрева термостата: $T_{нач} = 80$ °С, изотерма – в течение 2 мин., нагрев со скоростью 4 град/мин. до $T_{макс} = 300$ °С. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – +250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50...500 а.е.м.; длительность развертки спектра – 1 с. Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST, насчитывающую более 163 тыс. наименований. Для определения концентраций идентифицированных соединений использовали дейтероацетонафтен в качестве внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

В результате термостатирования систем нефть – вода, нефть – композиция нефтяные компоненты частично перешли в водную фазу. В реакционной среде в присутствии композиции НИНКА с различными видами поверхностно-активных веществ содержание нефтяных компонентов (ХАБ) в водной фазе увеличилось на 12...36 отн. % по сравнению с экспериментом с дистиллированной водой, табл. 2.

После термостатирования нефти с композицией и водой в составе нефтяной фазы, также как и в составе органических веществ (ХАБ) водной фазы, были идентифицированы следующие углеводороды: алканы, алкилциклогексаны, сесквитерпаны, алкилбензолы, нафталины, бифенилы, фенантрены, а также в незначительных количествах флуорены, флуорантены, бензфлуорантены, пирены и другие циклические соединения. Содержание наиболее представительных групп углеводородов приведено в табл. 3, 4.

Таблица 2. Содержание органических веществ (ХАБ) в водной фазе после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Объект исследования	Содержание ХАБ в водной фазе, мг/дм ³
Нефть + H ₂ O _{дист.}	152
Нефть + НИНКА (Нефтенол ВВД)	207
Нефть + НИНКА (Неонол АФ 9–12)	170
Нефть + НИНКА (Неонол NP–50)	178

Таблица 3. Содержание углеводородов в нефти после термостатирования ее с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Углеводороды	Нефть исх.	H ₂ O _{дист.}	ПАВ в составе композиции НИНКА		
			Нефтенол ВВД	Неонол АФ 9–12	Неонол NP–50
Содержание углеводородов в нефти, отн. %					
Алканы	88,65	88,47	90,67	89,35	90,09
Циклогексаны	6,47	5,28	4,17	5,89	4,40
Сесквитерпаны	1,40	1,63	1,13	1,33	1,57
Алкилбензолы	0,39	0,44	0,29	0,34	0,30
Нафталины	2,52	3,37	3,00	2,57	3,02
Бифенилы	0,38	0,58	0,49	0,36	0,37
Фенантрены	0,19	0,23	0,25	0,16	0,25

Изменение состава углеводородов в нефти оценивали по результатам экспериментов, проведенных в присутствии композиций и дистиллированной воды в сравнении с составом исходной нефти. Из данных, приведенных в табл. 3, 4, видно, что в максимальных количествах среди всех идентифицированных углеводородов как в нефти, так и в водной фазе, присутствуют алканы.

Термостатирование с дистиллированной водой привело к повышению в нефтяной фазе относительного содержания ароматических соединений (алкилбензолы, нафталины, бифенилы, фенантрены) на 3,5...4,6 %, тогда как в присутствии композиций эти изменения менее заметны. В нефти произошло снижение доли циклогексанов и увеличение содержания нафталинов в результате термостатирования ее с композициями, содержащими нефтенол ВВД и неонол NP–50.

Таблица 4. Содержание углеводородов в ХАБ после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Углеводороды	H ₂ O _{дист.}	ПАВ в составе композиции НИНКА		
		Нефтенол ВВД	Неонол АФ 9–12	Неонол NP–50
Содержание углеводородов в ХАБ, отн. %				
Алканы	95,76	93,01	92,84	92,69
Циклогексаны	1,25	3,66	3,94	3,30
Сесквитерпаны	0,08	0,47	0,40	0,46
Алкилбензолы	0,11	0,77	0,71	1,42
Нафталины	1,60	1,51	1,84	1,62
Бифенилы	отс.	0,12	0,14	0,12
Фенантрены	1,20	0,46	0,46	0,39

Как было отмечено выше, взаимодействие нефти с водой приводит к частичному переходу нефтяных компонентов в водную фазу. Изучение влияния композиций на изменение состава нефтяных компонентов, перешедших в водную фазу, проводили в сравнении с экспериментом, в котором использовали только дистиллированную воду. Анализ группового состава ХАБ показал, что после термостатирования нефти с композицией в водную фазу перешли практически все идентифицированные в нефти группы углеводородов. В продуктах термостатирования нефти с дистиллированной водой не обнаружено бифенилов. Относительное содержание циклогексанов в смеси углеводородов увеличилось в 2,6...3,2 раза, количество алкилбензолов — в 6,3...12,7 раза, сесквитерпанов — в 5,3...6,2 раза, а содержание фенантронов снизилось в 2,6...3,1 раза по сравнению с содержанием их в воде после термостатирования системы нефть — дистиллированная вода.

Существенное увеличение содержания алкилбензолов в водной фазе, наблюдаемое в эксперименте с композицией, содержащей неонол NP-50, можно объяснить наличием большого количества изоалкилбензолов, поступающих дополнительно из поверхностно-активных веществ, а также перераспределением их производных под влиянием растворенного углекислого газа, образующегося из карбамида композиции. Известно, что присутствие в воде, контактирующей с нефтью, растворенного газа, в частности углекислого газа, оказывает существенное влияние на растворимость в ней насыщенных и ароматических углеводородов [4]. В экспериментах с применением композиций, содержащих неонол АФ 9-12, нефтенол ВВД, относительное содержание алкилбензолов существенно меньше, поскольку эти поверхностно-активные вещества в меньшей степени растворимы в воде, чем неонол NP-50.

Состав алкилциклогексанов (ЦГ) в водной фазе после термостатирования как системы нефть — во-

да, так и нефть — композиция (НИНКА — нефтенол ВВД) оказался более узким по сравнению с исходной нефтью, рисунок.

В нефти алкилциклогексаны представлены гомологами $C_{10}-C_{23}$ с максимальным содержанием C_{14} . Обнаружено, что в воде отсутствует низкомолекулярная часть, и смесь алкилциклогексанов включает лишь $C_{14}-C_{23}$ гомологи, среди которых преобладает C_{18} . Таким образом, снижение в нефти содержания алкилциклогексанов при контакте ее с водой и водными растворами композиций произошло за счет перехода в водную фазу того или иного количества высокомолекулярных гомологов ЦГ.

Результаты изучения содержания гомологов алканов в нефти и водной фазе представлены в табл. 5. В нефти после ее термостатирования с композицией НИНКА, включающей различные виды поверхностно-активных веществ, относительное содержание более легких алканов ($C_{10}-C_{15}$) возросло в среднем на 6,5...9,3 %, снизилась доля гомологов $C_{16}-C_{25}$ по сравнению с исходной нефтью. Изменения в содержании высокомолекулярных алканов $C_{26}-C_{34}$ оказались незначительными. Исключение составил эксперимент с композицией, содержащей неонол NP-50, в котором относительное содержание алканов $C_{26}-C_{34}$ снизилось практически в 2 раза, что объясняется его меньшей растворимостью в нефти по сравнению с другими исследуемыми поверхностно-активными веществами. В эксперименте с дистиллированной водой в нефти произошло незначительное увеличение доли алканов $C_{16}-C_{25}$, в результате чего снизилось относительное содержание гомологов $C_{10}-C_{15}$ и $C_{26}-C_{34}$.

Распределение алканов ХАБ после термостатирования системы нефть-композиция с различными поверхностно-активными веществами практически не отличается от распределения алканов ХАБ после термостатирования с дистиллированной водой. Исключение составили гомологи высо-

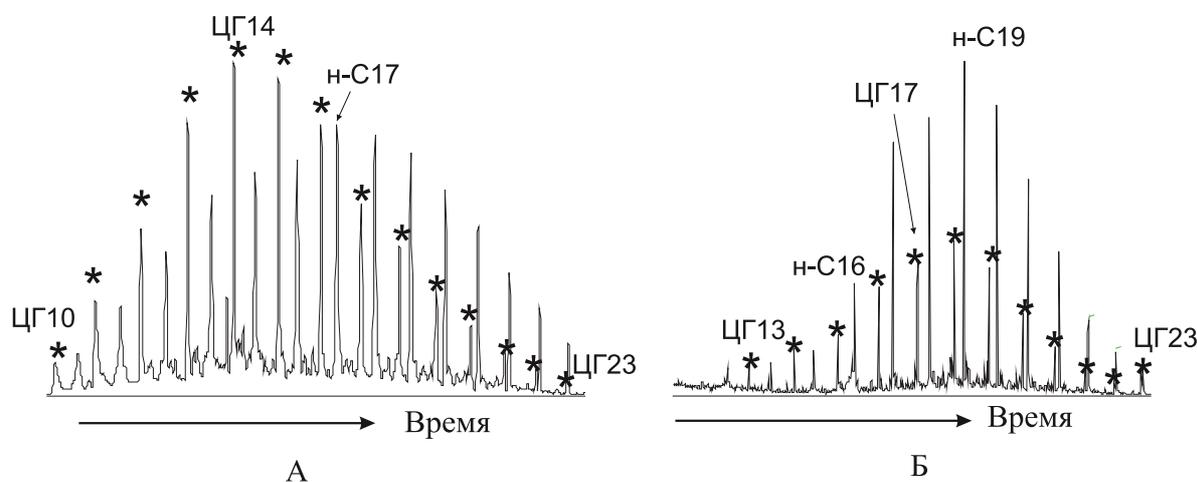


Рисунок. Масс-хроматограммы углеводородов ($m/z=83$) А) в нефти; Б) в водной фазе в присутствии нефтенола ВВД: *ЦГ14 — алкилциклогексан, содержащий в молекуле 14 атомов углерода, н-С19 — н-алкан C_{19}

комолекулярных алканов с длиной цепи $C_{26}-C_{34}$, доля которых в 1,5...4 раза больше, чем в экспериментах в присутствии композиций. Основную часть алканов ХАБ составили гомологи $C_{16}-C_{25}$, среди них преобладали алканы C_{18} . Такое распределение алканов в воде, при использовании композиций, может быть связано с эффектом солюбилизации, основанным на проникновении преимущественно алканов $C_{16}-C_{25}$ внутрь мицелл поверхностно-активных веществ, что привело к снижению доли длинноцепочечных алканов ($C_{26}-C_{34}$).

Таблица 5. Распределение нормальных алканов в нефтяной и водной фазах после термостатирования нефти с водой и композициями, содержащими поверхностно-активные вещества

Объект исследования	Содержание алканов, отн. %		
	$C_{10}-C_{15}$	$C_{16}-C_{25}$	$C_{26}-C_{34}$
Нефть исходная	40,9	57,7	1,4
Нефтяная фаза			
Нефть+ $H_2O_{дист.}$	39,0	59,6	1,4
Нефть+НИНКА (Нефтенол ВВД)	49,3	49,3	1,4
Нефть+НИНКА (Неонол АФ 9-12)	46,5	52,0	1,5
Нефть+НИНКА (Неонол NP-50)	47,1	52,1	0,8
Водная фаза			
ХАБ ($H_2O_{дист.}$ +нефть)	4,9	87,1	8,1
ХАБ (нефть+НИНКА-Нефтенол ВВД)	7,1	91,2	1,7
ХАБ (нефть+НИНКА-Неонол АФ 9-12)	6,4	92,1	1,5
ХАБ (нефть+НИНКА-Неонол NP-50)	5,7	88,9	5,4

Так как жидкая вода имеет вид структурной сетки, образованной водородными связями, то в случайных тетраэдрических сетках возникают 5-, 6- и 7-членные замкнутые элементы структуры, в которые могут проникать и встраиваться молекулы углеводородов при растворении. Растворимость молекулы углеводорода связана с ее размерами и размерами тетраэдрических сеток молекул воды. Углеводороды, размеры которых больше или меньше замкнутых элементов структуры воды, мало или нерастворимы в ней. Эта закономерность проявляется только в ряду соединений с одинаковыми гидрофильными функциональными группами, но различающимися размерами гидрофобной ча-

сти молекул, прежде всего длиной углеводородного радикала [4]. Так, результаты, полученные в данной работе, показали, что растворимость алканов с длиной цепи $C_{16}-C_{25}$ в водной фазе оказалась лучше, чем высокомолекулярных гомологов $C_{26}-C_{34}$.

Заключение

Изучено влияние различных видов поверхностно-активных веществ (нефтенол ВВД, неонолы АФ 9-12, NP-50), использованных в нефтевытесняющей композиции НИНКА, на распределение углеводородов в нефти и водной фазе после термостатирования систем нефть – вода и нефть – композиция в лабораторных условиях, моделирующих пластовые воды.

По сравнению с исходной нефтью термостатирование системы нефть – вода привело к незначительному увеличению в нефтяной фазе доли алканов $C_{16}-C_{25}$, в результате чего снизилось относительное содержание гомологов $C_{10}-C_{15}$ и $C_{26}-C_{34}$. Содержание циклогексанов снизилось почти на 20 отн. %, а нафталинов возросло на 34 отн. %. Термостатирование системы нефть – композиция привело к увеличению содержания в нефти алканов $C_{10}-C_{15}$, снижению доли гомологов $C_{16}-C_{25}$ и алкилциклогексанов, незначительному изменению относительного содержания би- и триароматических углеводородов в нефти.

В результате термостатирования системы нефть – вода произошел частичный переход нефтяных компонентов в водную фазу. При использовании нефтевытесняющих композиций, содержащих исследуемые поверхностно-активные вещества, общее количество нефтяных компонентов в водной фазе увеличилось по сравнению с экспериментом в присутствии дистиллированной воды. Анализ состава углеводородов показал, что применение композиций привело к снижению относительного содержания алкилбензолов, алкилфенантронов, особенно заметному при использовании нефтенала ВВД и неонола АФ 9-12. Содержание нафтеновых углеводородов (циклогексанов и сесквитерпанов) в водной фазе увеличилось, а алканов и нафталинов практически не изменилось, но среди алканов возросла доля низкомолекулярных гомологов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин А.В., Сорокин В.Д. Исследование процесса изменчивости физико-химических свойств пластовой нефти при разработке месторождений Западной Сибири. – Тюмень: Вектор-Бук, 2004. – 237 с.
2. Шерстнев Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин. – М.: Недра, 1988. – 184 с.
3. Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., Стасьева Л.А., Асеведо Ф.Р. Изучение влияния нефтевытесняющих композиций на состав и свойства высокопарафинистых нефтей // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 121-124.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

Поступила 06.04.2012 г.

УДК 542.343+547.27+547.21

ПАРАФИНИСТЫЕ НЕФТИ КЕНКИЯКСКОГО И КАРАГАНДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ ИХ БЕНЗИНОВ

Н.У. Алиев, Г.С. Сахатова

Университет им. Сулеймана Демиреля, г. Алматы, Казахстан

E-mail: aliev_n_50@mail.ru

Исследованы нефти месторождений Кенкияк и Караганда (Казахстан), а также проведен анализ индивидуального углеводородного состава их бензинов, на основании которого бензины названных нефтей рекомендованы в качестве сырья риформинга.

Ключевые слова:

Физико-химическая характеристика нефтей, углеводородный состав бензинов.

Key words:

Physical and chemical characteristics of oils, hydrocarbon composition of gasoline.

В связи с необходимостью перекачки казахстанской нефти по магистральным трубопроводам на мировой рынок и её переработки в перспективе в Казахстане необходимы детальные и систематические исследования химического состава и технологической характеристики как нефти в целом, так и отдельных ее фракций.

Известно, что метод структурно-группового анализа бензинов не дает полного представления об их индивидуальном углеводородном составе. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств высокопарафинистых нефтей кенкиякского и карагандинского месторождений (Казахстан) и анализ индивидуального углеводородного состава производных от них бензинов (н.к. – 150 °С).

Анализ бензина проводили по методам, включающим адсорбционное разделение на силикагеле [1] с последующим применением хроматографических методов [2, 3]. Анализ вели на хроматографе Цвет-2–65, используя капиллярную колонку длиной 50 см и внутренним диаметром 0,25 см, в качестве неподвижной фазы применяли динонилфталат.

Физико-химические характеристики нефтей месторождения Кенкияк, отобранных из скважины Г-90, и месторождения Караганда, отобранных из скважины Г-4, представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что указанные нефти малосернистые.

Содержание в бензине кенкиякской нефти парафиновых углеводородов – 67,25 %, нафтеновых – 28,02 %, ароматических – всего лишь 4,73 % и, соответственно, в карагандинской нефти: 69,48, 21,18, 9,54 %.

В табл. 2 представлены результаты и исследования углеводородного состава бензинов вышеописанных нефтей, из которых видно, что в бензине кенкиякской нефти содержание парафиновых углеводородов нормального строения и изостроения разнятся незначительно (27,05 и 30,29 %), циклопентановых – 15,08 %, циклогексановых – 12,94 % и всего лишь 4,73 % ароматических.

Однако несколько иное их распределение (табл. 3) в нефти месторождения Караганда: содер-

жание парафиновых углеводородов нормального строения в два раза ниже в сравнении с парафинами изостроения, в 1,6 раза меньше и содержание циклопентановых углеводородов и в равных концентрациях циклогексановые. А ароматических углеводородов в два раза больше, нежели в бензинах нефти Кенкияк.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика нефтей

Характеристика	Единица измерения	Место отбора		
		Караганда Скважина № Г-4	Кенкияк Скважина № Г-90	
Глубина	м	884... 954	3904,5...3937	
Плотность, d_{4}^{20}	г/см ³	0,8256	0,8100	
Температура вспышки	°С	-10	ниже -20	
Кинематическая вязкость при температуре, °С:	сСт	10	16,58	7,85
		20	13,55	5,06
		30	9,46	4,63
		40	6,76	4,09
		50	5,24	3,23
		70	3,69	2,47
Кислотное число	мг/100 мл	–	0,04	
Кокс	мас. %	0,46	0,76	
Зола		0,01	0,03	
Сера		0,24	0,28	
Сернокислотная смола		9,0	8,0	
Мазут		24,0	20,0	
Механические примеси		0,04	0,08	
Вода		следы	следы	
Соли	мг/л	–	81,84	
Фракционный состав при температуре, °С:	мас. %	н.к.	89	47
		до 100	2,0	9,5
		150	10,0	23,0
		200	22,6	35,0
		250	32,0	45,0
		300	48,0	55,0
		к.к.	–	325

Если все парафиновые углеводороды принять за 100 %, то на долю парафинов нормального стро-

ения приходится 45,75 %, на парафины с третичным атомом углерода – 51,23 % и четвертичным – 31,02 %. Коэффициент разветвленности углеводородов для первой нефти равен 1,2, а для второй – 2.

Среди нормальных парафиновых углеводородов в бензинах нефти месторождения Кенкияк преобладает *n*-гептан. На его долю приходится

около 24 % (относительно общей суммы *n*-парафинов). А в бензине второй нефти *n*-ундекан в той же концентрации (24 %). У циклопентановых для первой нефти максимальное содержание приходится на метил-2-цис-этилциклопентан (свыше 35 %) и соответственно для бензина второй нефти – 15 %.

Таблица 2. Индивидуальный углеводородный состав бензинов, мас. %

Индивидуальный состав	Кенкияк		Караганда		Индивидуальный состав	Кенкияк		Караганда	
	н.к. 150 °С	Нефть	н.к. 150 °С	Нефть		н.к. 150 °С	Нефть	н.к. 150 °С	Нефть
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Парафиновые углеводороды					1-Транс-2-диметил-циклопентан	1,44	0,33	0,73	0,07
Пропан	0,02	0,005	0,19	0,019	1-Цис-2-диметилциклопентан	0,52	0,11	0,25	0,03
<i>n</i> -Бутан	1,42	0,323	1,07	0,107	1,1,3-Триметилциклопентан	1,02	0,23	0,86	0,09
<i>n</i> -Пентан	3,82	0,87	3,06	0,31	1-транс-2-цис-3-триметилциклопентан	0,82	0,22	0,55	0,06
<i>n</i> -Гексан	0,45	0,011	1,28	0,13	Алкилциклопентан	0,23	0,005	0,16	0,02
<i>n</i> -Гептан	6,45	1,47	1,57	0,16	Метил-2-цисэтилциклопентан	5,43	1,23	1,44	0,14
<i>n</i> -Октан	1,27	6,29	1,45	0,15	Алкилциклопентан	0,15	0,03	0,16	0,02
<i>n</i> -Нонан	5,60	1,27	2,32	0,23	Алкилциклопентан	0,46	0,10	0,55	0,06
<i>n</i> -Декан	4,35	0,99	2,72	0,27	Алкилциклопентан	1,16	0,26	0,37	0,04
<i>n</i> -Ундекан	3,67	0,83	4,31	0,43	Алкилциклопентан	0,30	0,07	1,38	0,14
Изобутан	0,28	0,064	0,36	0,04	Алкилциклопентан	–	–	0,42	0,04
Изопентан	2,56	0,58	1,74	0,17	ВСЕГО	15,08	3,23	9,03	0,91
2,3-Диметилбутан	2,56	0,58	1,03	0,10	Циклогексановые углеводороды				
3-Метилпентан	1,63	0,38	1,40	0,14	Циклогексан	0,92	0,21	0,6	0,06
2,2,3-Триметилбутан	0,08	0,002	0,09	0,009	Метилциклогексан	5,82	1,32	4,56	0,46
2-Метилгексан	0,92	0,21	0,59	0,06	1-Транс-4-диметил-циклогексан	2,59	0,59	2,29	0,23
2,3-Диметилпентан	2,03	0,46	2,01	0,20	1-транс-2-диметилциклогексан	0,66	0,12	0,80	0,08
3-Метилгексан	2,48	0,56	1,97	0,20	1-транс-3-диметил-циклогексан	0,32	0,07	0,51	0,05
Изопарафин с третичным атомом С	0,03	0,001	0,07	0,007	Этилциклогексан	0,39	0,09	0,57	0,06
2,3-Диметилгексан	0,44	0,01	0,52	0,05	1,1,3-триметилилциклогексан	1,54	0,35	2,16	0,22
2-Метилгептан	3,42	0,79	2,20	0,22	Алкилциклогексан	0,70	0,17	0,19	0,02
4-Метилгептан	1,00	0,23	0,92	0,09	Алкилциклогексан	–	–	0,23	0,02
2,6-Диметилгептан	0,64	0,17	0,95	0,0095	Бутилциклогексан	–	–	0,53	0,05
Изопарафин С8	0,42	0,01	0,32	0,03	Алкилциклогексан	–	–	0,39	0,04
3-Метилгептан	2,17	0,49	2,43	0,24	ВСЕГО	12,94	2,92	12,95	1,29
2,3-Диметилгептан	0,88	0,20	1,12	0,11	Ароматические углеводороды				
4-Метилоктан	0,13	0,03	0,45	0,05	Бензол	0,89	0,20	0,89	0,09
3-Этилгептан	0,13	0,03	0,43	0,04	Толуол	0,42	0,10	0,35	0,03
2-Метилоктан	1,37	0,41	1,85	0,19	Этилбензол	0,55	0,12	0,97	0,10
Изопарафин С9	0,27	0,06	0,54	0,05	1,4-диметилбензол	1,75	6,59	0,77	0,08
3-Метилоктан	1,82	0,41	2,52	0,25	1,2-диметилбензол	1,14	0,28	0,77	0,08
2,6-Диметилоктан	0,52	0,12	2,68	0,27	Изопропилбензол	–	–	0,23	0,02
Изопарафин С10	0,46	0,10	0,39	0,04	<i>n</i> -Пропилбензол	–	–	0,34	0,03
5-Метилнонан	0,79	0,18	1,32	0,13	Метил-3-этилбензол	–	–	0,30	0,03
4-Метилнонан	1,02	0,23	1,54	0,15	1,3,5-триметилбензол	–	–	0,80	0,08
3-Метилнонан	–	–	0,27	0,03	1-метил-2-этилбензол	–	–	1,04	
2-Метилнонан	0,86	0,15	0,11	0,01	Изобутилбензол	–	–	0,87	0,09
Изопарафин с четвертичным атомом С	1,38	0,31	2,14	0,21	Вторбутилбензол	–	–	0,88	0,09
2,2-Диметилпентан	0,07	0,01	0,10	0,01	1,2,4-триметилбензол	–	–	1,35	0,14
2,2,3-Триметилбутан	0,09	0,02	0,10	0,01	ВСЕГО	4,73	1,09	9,54	0,96
3,3-Диметилпентан	0,07	0,01	0,08	0,008					
2,2-диметилгептан	1,33	0,40	1,95	0,20					
3,3-Диэтилпентан	0,23	0,052	0,21	0,02					
2,2-Диметилбутан	–	–	0,08	0,008					
ВСЕГО	59,03	13,72	51,45	5,16					
Циклопентановые углеводороды					1-транс-3-диметил-циклопентан	1,12	0,25	0,74	0,07
Метилциклопентан	1,60	0,37	0,90	0,09	1-Цис-3-диметил-циклопентан	0,83	0,02	0,52	0,05

Среди циклогексановых преобладает метилциклогексан, около 45 % для первого месторождения и свыше 35 % для второго, и, соответственно, среди ароматических углеводородов превалирует 1,4-диметилбензол (свыше 36 %) и 1,2,4-триметилбензол (более 14 %).

Таблица 3. Групповой состав бензиновых фракций нефтей

Месторождение	Кенкиякское			Карагандинское		
	Число расшифрованных пиков	Содержание углеводородов (масс. %) на		Число расшифрованных пиков	Содержание углеводородов (масс. %) на	
		н.к. 150 °С	нефть		н.к. 150 °С	нефть
Нормальные парафины	9	27,05	6,06	9	17,07	1,80
С 3-тичным атомом	27	30,29	6,77	28	31,96	3,19
С 4-тичным атомом	5	1,79	0,89	6	2,52	0,26
Циклопентановые	13	15,08	3,23	14	9,03	0,91
Циклогексановые	8	12,94	2,92	12	12,95	1,29
Ароматические	5	4,73	1,09	13	9,54	0,96
ВСЕГО	67	91,88	20,96	82	83,97	8,41
Не расшифрованные	15	8,12	2,84	10	16,03	1,60

Наличие примесей других углеводородов и их структура оказывают влияние на физико-химические свойства жидких парафинов. Температура кипения *n*-алканов ниже, чем углеводородов изостроения. Повышение температуры кипения *n*-алканов происходит за счёт увеличения длины цепи, а изоалканов, кроме того, — за счёт увеличения числа алкильных цепей и колец в молекуле. *n*-алканы имеют наименьшую вязкость по сравнению с другими углеводородами такой же молекулярной массы.

Содержание *n*-алканов, составляющих основу жидких парафинов, колеблется в зависимости от способа их выделения и очистки в довольно широких пределах — от 90 до 99,5 %. В жидких парафинах, полученных при помощи избирательных растворителей, содержание соединений, образующих с карбамидом комплекс, составляет 93...95 мас. %. Содержание *n*-алканов, определённое хроматографическим методом в парафинах, полученных депарафинизацией дизельного топлива из сернистых нефтей спиртовым раствором карбамида, составляет около 96 мас. %.

С утяжелением фракционного состава жидких парафинов содержание в них нафтеновых углеводородов увеличивается. С увеличением молекулярной массы углеводородов возрастает содержание изоалканов.

Число колец в молекуле нафтеновых углеводородов от 1 до 4. По данным масс-спектрального анализа, в парафине, полученном депарафинизацией кристаллическим карбамидом, нафтеновых

углеводородов содержится: $C_nH_{2n-2} - 1$; $C_nH_{2n-4} - 0,6$; $C_nH_{2n-6} - 0,4$ мас. %.

Очень важно знать содержание и состав ароматических углеводородов, находящихся в жидких парафинах, поскольку эти показатели определяют метод их деароматизации. Содержание и состав ароматических углеводородов зависят от содержания их в исходном продукте и от методов выделения жидких парафинов. Содержание ароматических углеводородов во фракциях жидких парафинов, выделенных из керосино-газойлевых фракций кенкиякской нефти, представлено в табл. 4.

Таблица 4. Содержание ароматических углеводородов во фракциях жидких парафинов

Пределы выкипания фракций, °С	Выход фракций, мас. %	Температура застывания, °С	Содержание ароматических углеводородов, мас. %	Относительная плотность	Коэффициент преломления
208...260	5,29	-8,0	10,16	0,7851	1,4357
260...270	5,21	3,0	5,84	0,7817	1,4344
270...280	4,17	8,0	3,92	0,7827	1,4336
280...290	7,71	13,5	3,32	0,7820	1,4338
290...300	5,33	17,0	2,58	0,7830	1,4352
300...310	10,40	20,0	1,79	0,7854	1,4359
310...320	6,41	24,0	1,73	0,7891	1,4366
320...330	101,58	46,5	1,68	0,7898	1,4378
330...340	11,62	30,0	1,65	0,7947	1,4388
340...350	8,05	34,0	1,64	0,7977	1,4400
350...360	9,69	38,0	1,44	0,7992	1,4412

Как видно из табл. 4, жидкие парафины, полученные депарафинизацией спиртоводным раствором карбамида, содержат около 1,6 мас. % ароматических углеводородов в случае выделения их из гидроочищенного сернистого дизельного топлива. В основном это моно- и бициклические соединения.

Для жидких парафинов керосино-газойлевой фракции кенкиякской нефти, выделенных карбамидной депарафинизацией, в табл. 5 приведено содержание количества сераорганических соединений (в пересчёте на серу).

Как видно из табл. 5, в зависимости от содержания сераорганических соединений в сырье, способ выделения и методов очистки жидких парафинов последние содержат различные количества сераорганических соединений.

Таблица 5. Содержание сераорганических соединений в жидких парафинах

Сера, мас. %	Парафин, выделенный из дизельного топлива, мас. %	
	высокосернистого	гидроочищенного
общая	0,22...0,31	0,010...0,08
меркапановая	0,004...0,00	отсутствует
сульфидная	0,001...0,007	0,0...0,007
дисульфидная	отсутствует	отсутствует
остаточная	0,194...0,296	0,010...0,073

Выводы

1. Исследованы парафинистые нефти кенкиякского и карагандинского месторождений и индивидуальный состав их бензинов.
2. Показано, что содержание *n*-алканов, составляющих основу жидких парафинов кенкиякской нефти может колебаться в зависимости

от способа их выделения и очистки в довольно широких пределах – от 90 до 99,5 %.

3. Исследование структурно-группового состава жидких парафинов кенкиякской нефти показало, что содержание ароматических углеводородов во фракции при 300...400 °С с повышением ее молекулярной массы понижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.В., Восторов И.А. Спутник хроматографиста. – Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.
2. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. – М.: Наука, 2009. – 508 с.

3. Алтаева Г.С., Сахатова Г.С., Алиев Н.У. Хроматографическое исследование *n*-парафинов керосино-газойлевой и дизельной фракций Мангышлакской нефти // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия химическая. – 2003. – № 5. – С. 172–175.

Поступила 18.07.2012 г.

УДК 542.343+547.27+547.21

ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСИ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖЕТИБАЙ И УЗЕНЬ (КАЗАХСТАН)

Н.У. Алиев, Г.С. Сахатова

Университет им. Сулеймана Демиреля, г. Алматы, Казахстан
E-mail: aliev_n_50@mail.ru

Методом многофакторного планирования экспериментов определены оптимальные параметры процесса окисления до оксислот товарных жидких парафинов, выделенных из нефтей месторождений Узень и Жетибай (Казахстан).

Ключевые слова:

Жидкие парафины, состав керосино-газойлевой фракции, окисление, оксикислоты, метод многофакторного планирования экспериментов, варьирование независимых параметров процесса.

Key words:

Liquid paraffin, kerosine-gasoil fraction, oxidation, hydroxy acids, method of experiment factorial design, varying the independent parameters of the process.

Регулирование и направление процесса окисления в сторону образования того или иного целевого продукта зависит главным образом от условий реакции и природы катализатора, поэтому вопрос о поиске оптимума процесса весьма важен [1]. Известно, что для установления оптимальной величины параметров, влияющих на процесс, широко применяется метод однофакторного планирования эксперимента, сущность которого заключается в изменении величины одного из параметров при сохранении постоянными остальных. Однофакторным методом установлено, что для получения оксикарбоновых кислот оптимальными условиями являются: температура – 150 °С; количество катализатора – 0,55 мас. % на сырьё; скорость подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья; продолжительность реакции 12 ч. При этих условиях выход оксикарбоновых кислот составляет 82 % к оксидату [2]. Недостатком этого метода является то, что в нём практически не учитывается взаимное влияние параметров. Существующий метод многофакторного планирования экспериментов, который предполагает

одновременное изменение всех влияющих на процесс параметров, позволяет установить силу взаимодействия параметров и максимально сократить число опытов.

В данной статье представлены результаты исследования по установлению оптимальных условий получения оксикарбоновых кислот по методу Бокса—Уильсона при окислении товарных жидких парафинов на гетерогенном алюмомарганцевосиликатном катализаторе.

Физико-химическая характеристика взятого сырья, а именно смеси нефтей месторождений Жетибай и Узень, следующая: интервал выкипания – 240...350 °С; плотность при 20 °С – 0,7770 г/см³; температура застывания +17 °С; n_D^{20} – 1,4250; содержание ароматических углеводородов – 0,5 %, серы – 0,0014 %.

Для качественной и количественной оценки товарных жидких парафинов, полученных из указанных нефтей, был использован метод газожидкостной хроматографии. Анализ жидкого парафина проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным де-

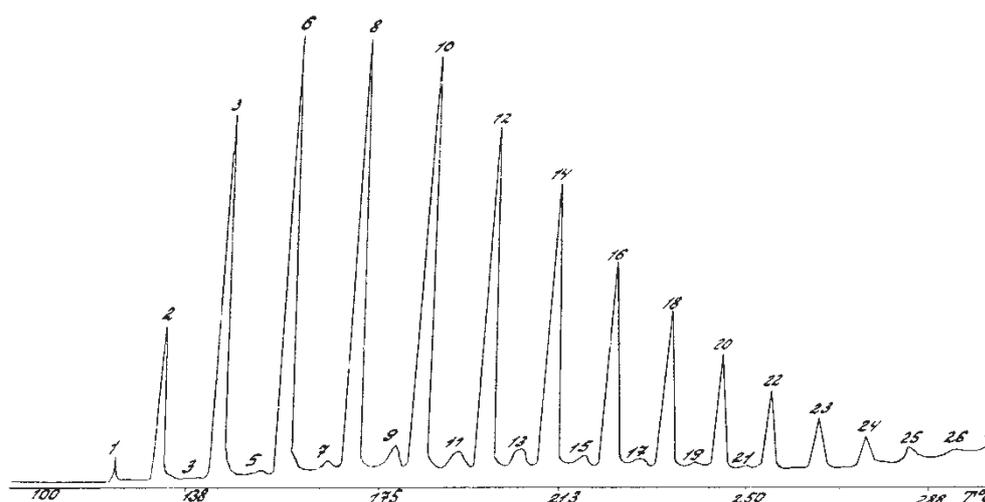


Рис. 1. Хроматограмма смеси жидкого парафина, выделенного из керосиногазойлевой фракции смеси нефтей Узень и Жетібай, в интервале температур от 100 до 300 °С (на хромосорбе 80–100 меш.). 1) n -C₁₀; 2) n -C₁₁; 3) изо-C₁₂; 4) n -C₁₂; 5) изо-C₁₃; 6) n -C₁₃; 7) изо-C₁₄; 8) n -C₁₄; 9) изо-C₁₅; 10) n -C₁₅; 11) изо-C₁₆; 12) n -C₁₆; 13) изо-C₁₇; 14) n -C₁₇; 15) изо-C₁₈; 16) n -C₁₈; 17) изо-C₁₉; 18) n -C₁₉; 19) изо-C₂₀; 20) n -C₂₀; 21) изо-C₂₁; 22) n -C₂₁; 23) n -C₂₂; 24) n -C₂₃; 25) n -C₂₄; 26) n -C₂₅; 27) n -C₂₆

тектором на колонне (длина 1 м, диаметр 3 мм), заполненной хромосорбом (80...100 меш) с 10 % SE-30 (полиметилсилоксан). В связи с тем, что товарные жидкие парафины имеют широкий фракционный состав (240...350 °С), хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры от 140...280 °С, со скоростью 4 град/мин. В этих условиях, вследствие недостаточной термостабильности жидкой фазы, положение нулевой линии определяли при проведении «холостого» опыта без ввода пробы в колонку.

На рис. 1 представлена хроматограмма жидкого парафина, выделенного из керосиногазойлевой фракции (КГФ) смеси нефтей месторождений Узень и Жетібай (Казахстан). Как видно из рис. 1, между пиками нормальных алканов выходят пики углеводородов, которые обычно относят к изо-алканам. При анализе указанного парафина на капиллярной колонке видно, что каждый из этих маленьких пиков разделяется еще на 3–5 пиков, что свидетельствует о сложности анализируемой смеси.

Количество каждого компонента смеси рассчитывалось по площадям пиков методом внутренней нормализации. Расчет площадей пиков производился путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Поправочные коэффициенты к площадям пиков не вводились, так как для парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов выше C₈ они мало отличаются друг от друга и очень близки к единице для пламенно-ионизационного детектора.

Исследовались также хроматограммы широкой фракции и узких фракций n -парафиновых углеводородов (разделенных на аппарате четкой ректификации) с пределами выкипания 2° (рис. 2).

Результаты хроматографического анализа жидких парафинов, выделенных из КГФ мангышлакских нефтей, представлены в табл. 1.

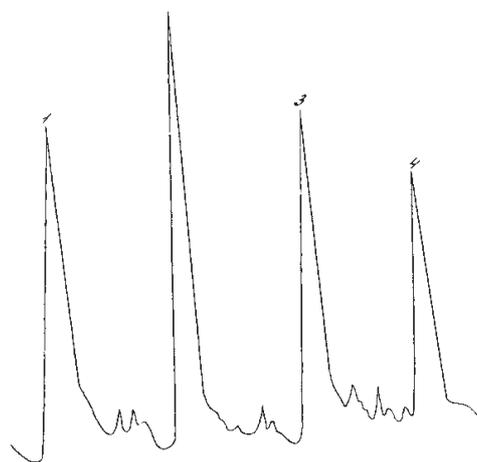


Рис. 2. Хроматограмма фракций C₁₄–C₁₇ жидких парафинов, полученных при анализе на капиллярной колонке: 1) n -C₁₄; 2) n -C₁₅; 3) n -C₁₆; 4) n -C₁₇

Как видно из табл. 1, анализируемая проба состоит из 87,9 % нормальных и 12,1 % изо-парафинов и представлена смесью n -алканов от декана до пентакозана. При этом около 70 % от общего количества n -алканов составляют углеводороды C₁₂–C₁₇. На долю каждого из указанных углеводородов приходится в среднем по 10...12 %. С дальнейшим увеличением молекулярной массы n -алканов от C₁₈ до C₂₅ содержание их в смеси постепенно уменьшается.

Окисление проводилось на лабораторной колонке периодического действия барботажного типа кислородом воздуха. Предварительными поисковыми исследованиями было установлено, что для определения условий получения оксикарбоновых кислот необходимо изучить влияние температуры в интервале 140...160 °С, количества катализатора в интервале 0,3...8 мас. % на сырьё, скорости подачи воздуха в диапазоне 0,4...0,8 л/ч на 1 г

сырья, продолжительности реакции в интервале 8...16 ч.

Таблица 1. Состав жидких парафинов, выделенных из КГФ мангышлакских нефтей

Компонент	Содержание в смеси, %
н-С ₁₀	0,27
н-С ₁₁	3,30
ИЗО-С ₁₂	0,44
н-С ₁₂	8,10
ИЗО-С ₁₃	1,01
н-С ₁₃	10,9
ИЗО-С ₁₄	1,53
н-С ₁₄	11,9
ИЗО-С ₁₅	1,93
н-С ₁₅	11,93
ИЗО-С ₁₆	1,97
н-С ₁₆	10,80
ИЗО-С ₁₇	1,97
н-С ₁₇	9,36
ИЗО-С ₁₈	1,40
н-С ₁₈	6,86
ИЗО-С ₁₉	0,92
н-С ₁₉	4,97
ИЗО-С ₂₀	0,62
н-С ₂₀	3,39
ИЗО-С ₂₁	0,31
н-С ₂₁	2,42
н-С ₂₂	1,63
н-С ₂₃	1,01
н-С ₂₄	0,62
н-С ₂₅	0,44
н-С ₂₆	следы

Этими исходными данными были определены интервалы и уровни варьирования для каждого из четырех параметров:

1. При температуре 150±10 °С верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{160 - 150}{10},$$

а нижний:

$$-I = \frac{140 - 150}{10}.$$

2. При количестве катализатора 0,55+0,25 мас. % верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{0,8 - 0,55}{0,25},$$

а нижний:

$$-I = \frac{0,3 - 0,55}{0,2}.$$

3. При скорости подачи воздуха 0,6±0,2 л/ч на 1 г сырья верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{0,8 - 0,6}{0,2},$$

а нижний:

$$-I = \frac{0,4 - 0,6}{0,2},$$

4. При продолжительности реакции 12±4 ч верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{16 - 12}{4},$$

а нижний:

$$-I = \frac{8 - 12}{4}.$$

На основании этих данных была составлена программа проведения опытов (табл. 2 и 3) с учетом уровней исследования каждого параметра.

Количество опытов будет: $2^m = 2^4 = 16$ (m – количество переменных).

Таблица 2. Интервалы варьирования независимых параметров процесса

Переменные	Независимые параметры			
	Температура, °С	Количество катализатора, мас. % на сырьё	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г сырья	Продолжительность реакции, ч
Уровень: нижний	140	0,3	0,4	8
верхний	160	0,8	0,8	16
базовый	150	0,55	0,6	12
Интервал варьирования	10	0,25	0,2	4

Таблица 3. Программа проведения первичных опытов

Температура, X ₁	Количество катализатора, X ₂	Скорость подачи воздуха, X ₃	Продолжительность реакции, X ₄	Выход отклика, Y, %
-I	-I	-I	-I	1
+I	-I	-I	-I	2
-I	+I	-I	-I	3
+I	+I	-I	-I	4
-I	-I	+I	-I	5
+I	-I	+I	-I	6
-I	+I	+I	-I	7
+I	+I	+I	-I	8
-I	-I	-I	+I	9
+I	-I	-I	+I	10
-I	+I	-I	+I	11
+I	+I	-I	+I	12
-I	-I	+I	+I	13
+I	-I	+I	+I	14
-I	+I	+I	+I	15
+I	+I	+I	+I	16

Результаты первичных опытов по приведенным в табл. 2 и 3 программам представлены в табл. 4.

На основании данных табл. 3 и 4 были рассчитаны коэффициенты регрессии с учётом выходов оксикарбоновых кислот как целевого продукта. Располагая данными табл. 1–3 и величиной коэффициентов регрессии было получено уравнение, характеризующее поверхность отклика:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4$$

$$Y = 46,2 + 31,1x_1 + 0,46x_2 + 7,8x_3 + 3,88x_4$$

Таблица 4. Результаты первичных опытов

Температура, °С	Условия окисления				Выход, мас. % к оксидату	Оксикислоты, число				
	Кол-во катализатора, мас. % на сырье	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г	Время реакции, ч	Кислотное		Омыления	Эфирное	Карбонильное	Гидроксильное	
140	0,3	0,4	8	5,9	165	335,2	170,2	252	95,3	
160	0,3	0,4	8	43,1	194,4	355,1	160,7	121,6	84,3	
140	0,8	0,4	8	8,4	139	246,2	107,2	211	32,8	
160	0,8	0,4	8	5,7	174,1	378,2	204,1	185,0	76,8	
140	0,3	0,8	8	–	–	–	–	–	–	
160	0,3	0,8	8	98,2	161,3	330,0	117,5	83,2	102,3	
140	0,8	0,8	8	–	–	–	–	–	–	
160	0,8	0,8	8	76,2	201,1	451,5	250,4	194,9	22,1	

На основе приведенных данных по методу Бокса–Уилсона была составлена программа пути кругового восхождения к оптимуму (табл. 5).

Таблица 5. Оптимальные параметры процесса

Переменные	Температура, °С	Количество катализатора, мас. %	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г сырья	Время реакции, ч
Базовый уровень	150	0,55	0,6	12
Интервал варьирования	10	0,25	0,2	4
Коэффициент регрессии	31,1	0,46	7,8	3,88
Интервал варьирования x_1 коэффициент регрессии	311	0,115	1,56	15,52
Шаг (изменение за 5 °С)	5	0,0018	0,025	0,21
Последовательность движения к оптимуму	150	0,55	0,6	12
	155	0,5518	0,625	12,21
	160	0,5536	0,650	12,42

Экспериментальные данные, полученные по этой программе, представлены в табл. 6, откуда

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 287 с.
2. Сахагова Г.С., Алиев Н.У., Ягудеев Т.А., Алтаева Г., Аманголова А.Г., Ягудев Р.Ш. Оптимум получения эфирокислот при окислении жидких парафиновых углеводородов мангышлак-

видно, что наилучший выход оксикарбоновых кислот достигается при температуре 150 °С, количестве катализатора – 0,55 мас. % на сырье, скорости подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья, продолжительности реакции 12 ч. При этих условиях выход оксикарбоновых кислот составляет 82 % к оксидату.

Таблица 6. Результаты экспериментов, полученные по многофакторному методу

Температура, °С	Количество катализатора, мас. %	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г сырья	Продолжительность реакции, ч	Выход, мас. % к оксидату	Функциональные числа, мг КОН/г				
					Кислотное	Омыления	Эфирное	Карбонильное	Гидроксильное
150	0,55	0,6	12,0	82,1	180,5	428,8	248,3	134,1	54,6
155	0,5518	0,625	12,21	83,7	163,7	414,0	250,3	253,6	–
160	0,5536	0,650	12,42	90	178,7	408,2	229,5	216,2	–

Таким образом, установленные как однофакторным, так и многофакторным методом оптимальные условия полностью совпадают.

Выводы

1. Методом газожидкостной хроматографии изучен химический состав и распределение *n*-парафиновых углеводородов в товарных жидких парафинах, полученных из смеси нефтей месторождений Жетибай и Узень (Казахстан). Показано, что они в основном состоят из *n*-парафинов.
2. В лабораторных условиях определены оптимальные параметры процесса окисления товарных жидких парафинов указанных месторождений до оксикислот по однофакторному методу Бокса–Уилсона и по многофакторному. Установлено, что оптимальные условия, найденные указанными методами, совпадают, и продукт с выходом 82 % получается при температуре 150 °С, количестве катализатора – 0,55 мас. % на сырье, скорости подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья и продолжительности реакции 12 ч.

ских и кенкиякских нефтей, найденный с использованием метода многократного планирования эксперимента // Нефтепереработка и нефтехимия-2002: Матер. научно-практ. конф. – Уфа: НИИ нефтехимпереработки, 2002. – С. 222–224.

Поступила 18.07.2012 г.

УДК 547.37.632.954

СИНТЕЗ ФЕНОКСИУКСУСНЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ

Н.У. Алиев, З.Б. Алламбергенова*

Университет им. Сулеймана Демиреля, г. Алматы, Казахстан

*Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы

E-mail: aliev_n_50@mail.ru

На основе ацетиленовых аминоспиртов и феноксиуксусной, моно- и дихлорфеноксиуксусной кислот синтезированы сложноэфирные производные и установлены их индивидуальность и физико-химические характеристики с использованием элементного анализа, ТСХ, ИК- и ПМР-спектроскопии. Микробиологические испытания показали, что хлорсодержащие сложноэфирные производные обладают более высокой антимикробной активностью по сравнению с производными феноксиуксусной кислоты.

Ключевые слова:

Ацетиленовые аминоспирты, феноксиуксусная, моно- и дихлорфеноксиуксусная кислоты, сложные эфиры, микробиологическая активность.

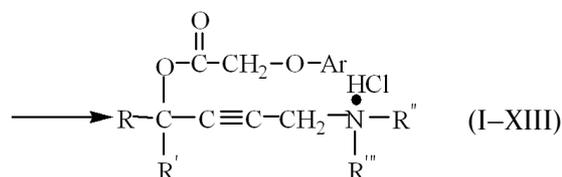
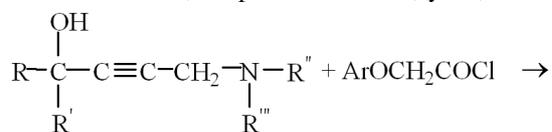
Key words:

Acetylenic aminoalcohols, phenoxyacetic, mono- and dichlorophenoxyacetic acids, esters, microbiological activity.

К эффективным химическим соединениям, применяемым в практике сельского хозяйства, относятся арилоксиуксусные кислоты и их производные. Началом исследований в этом направлении послужило открытие в сороковых годах прошлого века высокой физиологической активности 2-нафтоксиуксусной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот. К сегодняшнему дню ареал использования препаратов, синтезированных на основе арилоксиуксусных кислот, весьма широк, им обрабатывают миллионы гектар посевов зерновых культур, пастбищ и т. д. В борьбе с сорными растениями применяют десятки тысяч тонн галоидфеноксиуксусной кислоты и ее производных [1, 2].

Авторам было интересным синтезировать новые производные феноксиуксусной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот с некоторыми ацетиленовыми аминоспиртами и исследовать их микробиологические и другие свойства.

Ацетиленовые аминоспирты конденсировали с хлорангидридами феноксиуксусной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот нагреванием при температуре 70...90 °С в среде органического растворителя в течение 3–5 ч. Обычно при взаимодействии ацетиленовых спиртов с хлорангидридами феноксиуксусных кислот в реакционную среду добавляют специальную добавку – акцептор для связывания выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода, но в данном случае нет необходимости в подобной добавке, поскольку третичная аминная группа, имеющаяся в составе ацетиленового аминоспирта, играет роль основания. После отгонки растворителя хлоргидраты сложных эфиров перекристаллизовали из абсолютного этилового спирта, выход продуктов колеблется в пределах 50...70 %. Реакция протекает по следующей схеме:



где R=R'=-CH₃, R''=R'''=-CH₂C₆H₅, Ar=-C₆H₅; (I)

R=-CH₃, R'=-C₂H₅, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₅; (II)

R=-CH₃, R'=-C₃H_{7-n}, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₅; (III)

R=-CH₃, R'=-C₄H_{9-n}, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₅; (IV)

R+R'=-(-CH₂)₅-, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₅; (V)

R=R'=-CH₃, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₄Cl-m; (VI)

R=-CH₃, R'=-C₂H₅, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₄Cl-m; (VII)

R=-CH₃, R'=-C₃H_{7-n}, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₄Cl-m; (VIII)

R+R'=-(-CH₂)₅-, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₄Cl-m; (IX)

R=R'=-CH₃, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₃Cl₂-2,4; (X)

R=-CH₃, R'=-C₂H₅, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₃Cl₂-2,4; (XI)

R=-CH₃, R'=-C₃H_{7-n}, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₃Cl₂-2,4; (XII)

R+R'=-(-CH₂)₅-, R''=R'''=-CH₂C₆H₅,
Ar=-C₆H₃Cl₂-2,4. (XIII)

Таблица 1. Физико-химические характеристики эфиров ацетиленовых аминоспиртов с феноксиуксусными кислотами

№ соединения	Формула	Выход, %	$t_{пл}^{\circ}$, °C	R_f	Найдено, %			Брутто формула	Рассчитано, %		
					C	H	N		C	H	N
I	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	71	110...112	0,58	72,67	6,50	3,21	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{Cl}$	72,41	6,40	3,01
II	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	65	124...125	0,61	73,01	6,37	2,82	$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{Cl}$	72,90	6,09	2,92
III	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	62	133...134	0,54	73,32	7,03	2,90	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{Cl}$	73,24	6,92	2,85
IV	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	59	141...142	0,49	73,71	7,19	2,87	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{Cl}$	73,59	7,12	2,76
V	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{Cyclohexane} \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	54	175...176	0,47	73,90	6,84	2,83	$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{Cl}$	73,88	6,75	2,78
VI	$\begin{array}{c} m\text{-ClH}_4\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	68	156...157	0,42	64,51	5,94	2,93	$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Cl}_2$	67,47	5,82	2,81
VII	$\begin{array}{c} m\text{-ClH}_4\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	65	146...147	0,40	67,99	6,17	2,85	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{Cl}_2$	67,95	6,05	2,73
VIII	$\begin{array}{c} m\text{-ClH}_4\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	61	161...162	0,37	68,58	6,33	2,75	$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Cl}_2$	68,44	6,27	2,66
IX	$\begin{array}{c} m\text{-ClH}_4\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{Cyclohexane} \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	51	173...174	0,35	69,20	6,21	2,76	$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Cl}_2$	69,14	6,13	2,60
X	$\begin{array}{c} 2,4\text{-Cl}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	69	133...134	0,29	63,36	5,21	2,50	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{Cl}_3$	63,09	5,26	2,63
XI	$\begin{array}{c} 2,4\text{-Cl}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	59	142...143	0,26	63,79	5,76	2,48	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{Cl}_3$	63,68	5,49	2,56
XII	$\begin{array}{c} 2,4\text{-Cl}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	53	154...155	0,21	64,36	5,90	2,54	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{Cl}_3$	64,23	5,71	2,49
XIII	$\begin{array}{c} 2,4\text{-Cl}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{OCH}_2\text{OCO} \\ \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{N}}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{Cyclohexane} \\ \\ \text{HCl} \end{array}$	48	169...170	0,19	65,33	5,38	2,49	$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{Cl}_3$	65,20	5,26	2,45

Например, синтез феноксиуксусного эфира 1-дибензиламино-2-метилпентин-2-ола-4 осуществляли следующим образом. В 500 мл двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и делительной воронкой, помещали раствор 29,3 г 1-дибензиламино-2-метилпентин-2-ола-4 (0,1 моль) в 150 мл абсолютного бензола и, перемешивая, охлаждали до 5 °C и при достижении указанной температуры начинали прикапывать раствор 17,05 г хлорангидрида феноксиуксусной кислоты в 100 мл абсолютного бензола. Затем, непрерывно перемешивая, реакционную смесь нагревали до 70 °C и продолжали перемешивание и нагревание еще в течение 3 ч. Затем реакционную массу постепенно охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта, получили 32,9 г сложного эфира (71 % от теоретического), $t_{пл}^{\circ}=110...112$ °C:

Брутто-формула: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{Cl}$;

Рассчитано, %: C – 72,41; H – 6,40; N – 3,01;
Найдено, %: C – 72,67; H – 6,50; N – 3,21.

Физико-химические характеристики аналогичным образом синтезированных сложных эфиров приведены в табл. 1. Антимикробная активность некоторых феноксиуксусных эфиров ацетиленовых аминоспиртов представлена в табл. 2.

Индивидуальность, состав и строение полученных продуктов устанавливали с помощью элементного анализа, ТСХ, ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах полоса поглощения, соответствующая карбонильной группе сложноэфирного фрагмента, проявляется в области ~ 1730 cm^{-1} , эфирной связи – в области ~ 1240 cm^{-1} , а ацетиленовой связи – в области ~ 2200 cm^{-1} . В ПМР-спектрах продуктов можно выделить три группы сигналов в области 1,5, 2,2 и 7,3 м.д. Они отвечают протонам метиловых групп, метиленовых групп эфирного фрагмента и ароматического кольца, соответственно.

Таблица 2. Антимикробная активность некоторых феноксиуксусных эфиров ацетиленовых аминоспиртов

Вещество	Тест-микроорганизмы	Концентрация вещества, % (мас.)*				
		0,0001	0,001	0,005	0,01	0,05
I	Bacillus subtilis	–	–	±	+	++
	Botrytis cinerea	–	–	+	+	++
	Candida albicans	–	±	+	+	++
	Echerchia coli	–	–	+	+	++
	Erivinia caratovororum	–	±	+	+	++
	Fusarium solani	±	±	+	+	++
	Helminthosporium	±	+	+	++	++
VI	Bacillus subtilis	–	–	±	+	++
	Botrytis cinerea	±	+	+	++	++
	Candida albicans	±	+	+	+	++
	Echerchia coli	±	+	+	+	++
	Erivinia caratovororum	±	±	+	+	++
	Fusarium solani	±	+	+	++	++
	Helminthosporium	±	+	+	++	++

*(-) – в указанных условиях не проявляет микробиологическую активность; (±) – подавляет рост микроорганизмов в радиусе до 5 мм; (+) – зона подавления роста микроорганизмов от 5 до 10 мм; (++) – зона подавления микроорганизмов свыше 10 мм.

Заключение

Микробиологическими испытаниями установлено, что практически все полученные новые феноксиуксусные эфиры обладают в той или иной степени антимикробной активностью по отношению к следующим микроорганизмам: *Bacillus subtilis*, *Botrytis cinerea*, *Echerchia coli*, *Ervinia caratovororum*, *Candida albicans*, *Fusarium solani* и *Helminthosporium*,

при этом активность хлорсодержащих производных выше, чем без хлора (табл. 2). Испытывались концентрации растворов феноксиуксусных эфиров ацетиленовых аминоспиртов от 0,0001 до 0,05 %, которые получали методом серийных разбавлений 1 % водно-спиртового раствора (пропорция этиловый спирт:вода составляет 1:1 по объему).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унанянц Т.П., Иванова Т.Н. О физиологической активности галоидпроизводных феноксиуксусных кислот // Журнал ВХО им. Менделеева. – 1960. – № 5. – С. 325–330.
2. Левковская Г.Г., Кривonos Е.В., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. Албанов А.И. Амидоалкилирование эфиров ароксидов

и арилтиоуксусных кислот трихлорэтиленаренсульфонамидами // Журнал органической химии. – 2000. – Т. 36. – № 2. – С. 263–266.

Поступила 18.07.2012 г.

УДК 556.555:550.4

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ЛИПИДОВ ОЗЕРНОГО ОСАДКА В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА

Е.Б. Голушкова, Т.А. Сагаченко*

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: egol74@mail.ru

Приведены результаты лабораторных экспериментов по воздействию на современный озерный осадок всестороннего сжатия и термолиза, которыми характеризуются этапы формирования осадочной толщи в условиях позднего диагенеза и катагенеза. Показано, что на стадии позднего диагенеза образование азотистых оснований нефти не происходит. Состав этих соединений формируется в процессе термического преобразования органического вещества молодых осадков.

Ключевые слова:

Нефть, азотистые основания, моделирование, диагенез, катагенез.

Key words:

Petroleum, nitrogen bases, simulation, diagenesis, katagenesis.

Введение

Органические соединения азота входят в состав практически всех нефтей. Среди них наиболее изученными являются азотистые основания. Их генезис является одним из сложнейших вопросов в проблеме современной теории нефтеобразования. Проведенный ранее сопоставительный анализ состава азотистых оснований нефтей и липидов современных осадков [1] показал, что азоторганические основания осадочных отложений не являются хемофоссилиями. В отличие от ароматических гетероциклических компонентов нефтей они представлены насыщенными структурами типа алифатических аминов и основных аминокислот. Высокая реакционная способность этих соединений позволяет полагать, что в процессе формирования нефтяной системы азоторганические основания современных осадков претерпевают значительные изменения.

Известно, что в естественных условиях исходное органическое вещество испытывает значительное микробальное воздействие. Затем при формировании осадочной толщи (поздний диагенез) на осадки оказывает влияние высокое давление. На стадиях катагенеза происходит преобразование органического вещества под воздействием высоких температур, давления и каталитической активности пород [2]. Для углубления и расширения представлений о механизмах трансформирования органического вещества на различных этапах образования нефти необходимо проведение работ, моделирующих условия его эволюции в природных процессах.

Цель данной работы – изучение влияния высокого давления и температуры на количественное содержание и качественный состав азотистых оснований органического вещества современных осадков. Для этого были проведены лабораторные эксперименты по всестороннему сжатию и термолизу современного озерного осадка.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлся осадок озера Утичь-3 (Хакасия, Восточная Сибирь). По условиям осадконакопления озеро является типичным представителем континентальных бассейнов восстановительных фаций [3]. В последнее время такие осадочные отложения обоснованно рассматривают в качестве пород, способных генерировать нефти континентального типа, значительные запасы которых обнаружены в России, Китае, США, Австралии, Западной Африке, Индонезии [4].

Всестороннее сжатие осуществляли на установке исследования механических и коллекторских свойств пород [5]. Продолжительность барического воздействия определялась процессом деформации осадочных пород и не превышала 3 ч. В камере с образцом создавали равномерное всестороннее давление в 35 МПа. В таком состоянии образец выдерживали 5 мин. Затем создавали неравномерное осевое давление. Процесс раздавливания образца регистрировали продольными и поперечными динамометрами. Динамические нагрузки, которым подвергали образец, были ограничены областью пластических деформаций и достигали при неравномерном объемном сжатии максимума – 112 МПа [6]. Указанные барические воздействия соответствуют условиям стадии позднего диагенеза [2, 7].

Термолиз осуществляли в реакторе из нержавеющей стали марки 18Х20Н10Т в течение 3 ч при температуре 250 °С и давлении 0,91 МПа в присутствии воды, солевой состав которой приближен к составу воды озера Утичь-3. Выбранный температурный режим соответствует условиям стадии катагенеза [2, 7].

Из преобразованных осадков методом холодной экстракции выделяли липиды. Через слой осадка при массовом соотношении осадок: экстрагент 1:3 перколировали метанол-хлороформную (1:1 по объему) смесь. Выделенные липиды разде-

ляли на полярные и неполярные компоненты на силикагеле L100/160 при массовом соотношении образец/адсорбент, равном 1:50. Неполярные соединения десорбировали гексан-бензольной (9:1, по объему), полярные – метанол-хлороформной (1:1, по объему) смесями.

Общий азот ($N_{\text{общ}}$) определяли методом сжигания в реакторе Покровского [8], основной азот ($N_{\text{осн}}$) – методом неводного потенциометрического титрования [9].

Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре «Bruker» DRX500 (36,13 МГц) в CDCl_3 , химические сдвиги сигналов измерены относительно сигнала тетраметилсилана.

ИК-спектры записывали на спектрометре Record M-80 в диапазоне $4000\text{...}500\text{ см}^{-1}$.

Азотистые основания экстрагировали из полярных фракций липидов 0,1 N водным раствором соляной кислоты [10].

Экспериментальные данные получены с использованием сертифицированного оборудования. Их достоверность подтверждается сходимостью результатов экспериментов.

Результаты и их обсуждение

Результаты всестороннего сжатия свидетельствуют о том, что под воздействием давления в составе осадка возрастает доля липидных компонентов (табл.). Одновременно в составе липидов осадка, преобразованного сжатием, снижается как общая концентрация азотистых соединений, так и концентрация азотистых оснований. Наблюдаемое изменение в количественном содержании азоторганических соединений может быть связано с тем, что в процессе всестороннего сжатия липи-

ды обогащаются неполярными компонентами [11]. Следует отметить, что относительное содержание оснований в смеси азотистых соединений практически не меняется (18 отн. % в нативных липидах, 15 отн. % – в преобразованных сжатием). Это свидетельствует об устойчивости азотистых оснований к воздействию высокого давления.

Таблица. Влияние давления и температуры на состав азотистых соединений осадочных липидов

Продукт	Выход, мас. %	Содержание, %		
		$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	
		абс.	отн.	
Липиды из осадка:				
нативного	0,60	0,55	0,10	18,0
преобразованного сжатием	0,96	0,32	0,05	15,0
преобразованного термоллизом	0,52	1,80	0,18	10,0
Кислотный экстракт из липидов осадка:				
нативного	0,11	0,70	0,72	100,0
преобразованного сжатием	0,12	0,29	0,26	100,0
преобразованного термоллизом	1,81	2,7	1,76	100,0

Ранее было показано, что воздействие высокого давления может приводить к изменению качественного состава углеводов осадочных липидов, в частности, к образованию ароматических структур [6]. В условиях нашего эксперимента органические соединения осадка, в том числе и азотсодержащие основания, остаются насыщенными структурами. На это указывают результаты спектрального анализа и неводного потенциометрического титрования. Спектр ЯМР ^{13}C липидов осадка, преобразованного сжатием, также как и нативного [11], характеризуется высокой интенсивностью поглощения фрагментов CH_3 , CH_2 (9...35 м.д.) в али-

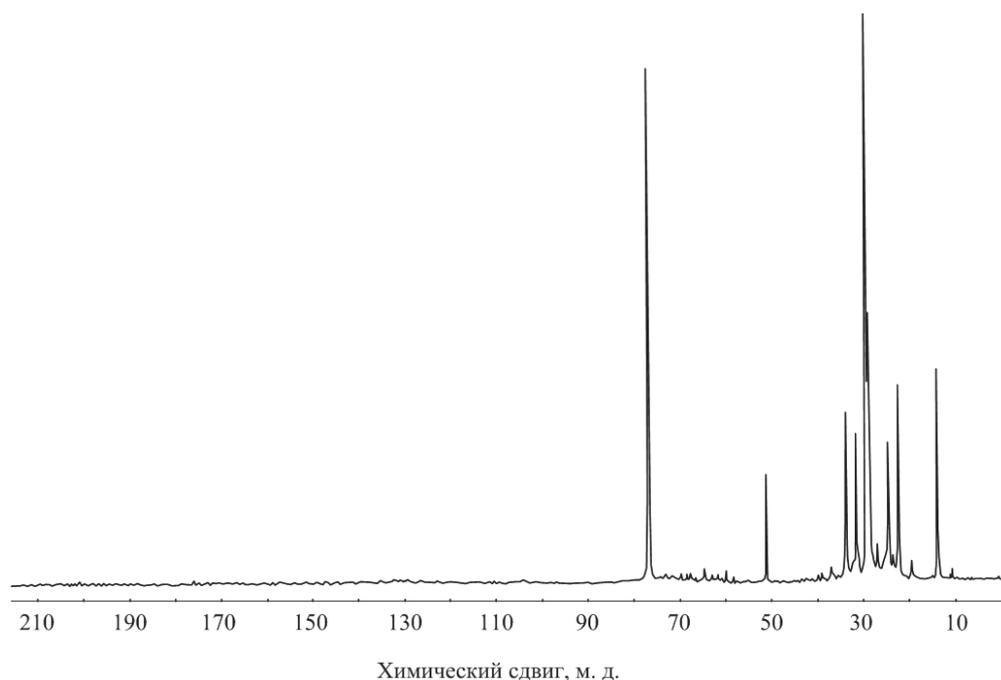


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C липидов осадка после сжатия

фатических цепях, и отсутствием сигналов ароматических атомов углерода (118...140 м.д.) (рис. 1).

Кривая потенциометрического титрования преобразованных липидов повторяет ход кривой титрования нативных липидов (рис. 2, кривые а и б), которая соответствует определению в смеси алифатических и/или гидрированных ароматических азотистых оснований [9]. В колебательном спектре липидов, преобразованных сжатием, остаются неизменными полосы поглощения NH группы (3400...3200 и 1560 см^{-1}) насыщенных аминов (рис. 3).

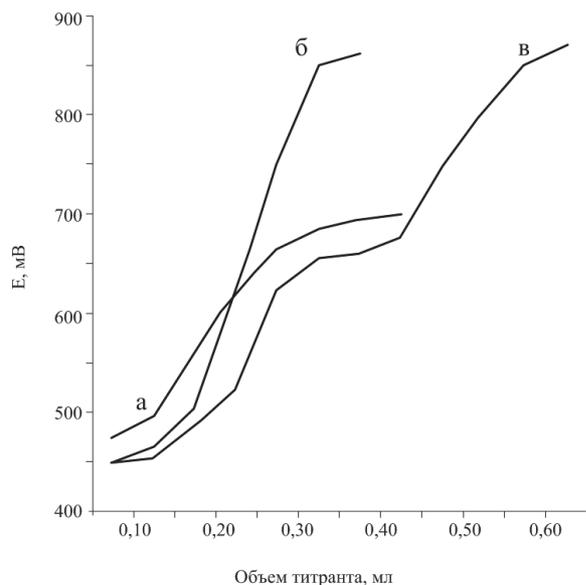


Рис. 2. Результаты потенциометрического титрования липидов до и после модельных экспериментов. Липиды из осадка: а) нативного; б) преобразованного сжатием; в) преобразованного термолизом

В то же время в составе азоторганических оснований липидов осадка после сжатия возрастает доля структур, которые не экстрагируются водным раствором соляной кислоты. Степень извлечения оснований из преобразованных липидов существенно

ниже (62 отн. %), чем из нативных (79 отн. %). Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены протеканием реакций циклизации, приводящих к образованию соединений, в структуру которых существенный вклад вносят парафиновые и/или нафтеновые фрагменты. Такие основания гидрофобны и не выделяются водными растворами минеральных кислот [12].

Как следует из данных таблицы, воздействие температуры не приводит к дополнительному образованию липидов. В то же время абсолютное содержание в них всех типов азотистых соединений возрастает. Это может быть связано с их дополнительным образованием в результате взаимодействия кислородсодержащих соединений (алифатических кислот и сложных эфиров) нативных липидов с аммиаком, который выделяется в процессе термического разложения аминокислот [13]. Происходит перераспределение различных типов азотистых соединений. В смеси снижается доля азотистых оснований (10 отн. % против 18 отн. % в исходных липидах).

Меняется и качественный состав основных соединений. На кривой потенциометрического титрования остается скачок, соответствующий насыщенным структурам, и появляется скачок, указывающий на присутствие в смеси гетероциклических ароматических аминов (рис. 2, кривая в) [9].

В ИК-спектре (рис. 4) липидов, выделенных из термически преобразованного осадка, появляются полосы поглощения в области 1590...1570 см^{-1} , характерная для бензологов пиридина, а также полосы поглощения при 3030, 1600 и в области 830...810 см^{-1} , соответствующие колебаниям ароматического кольца [12]. В спектре ^{13}C ЯМР (рис. 5) фиксируются сигналы ароматических атомов углерода (130 м.д.).

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в процессе термолиза происходит ароматизация системы, приводящая, в частности, к образованию азотсодержащих ароматических структур, близких по структуре к нефтяным азоти-

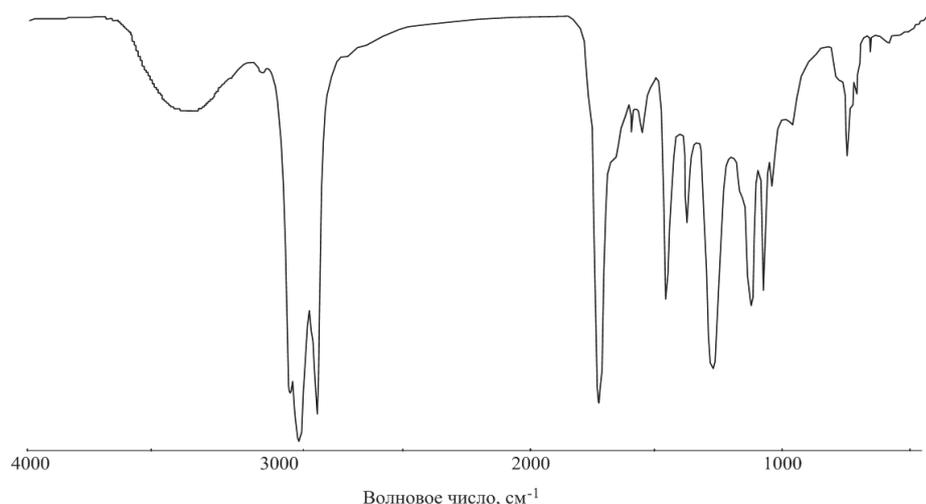


Рис. 3. ИК-спектр липидов осадка после сжатия

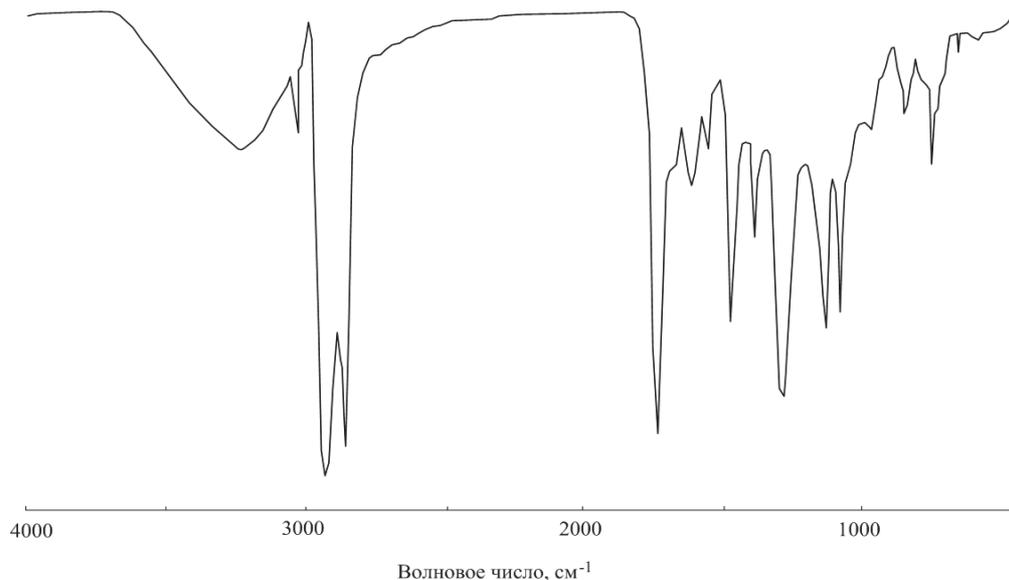


Рис. 4. ИК-спектр липидов осадка после термолиза

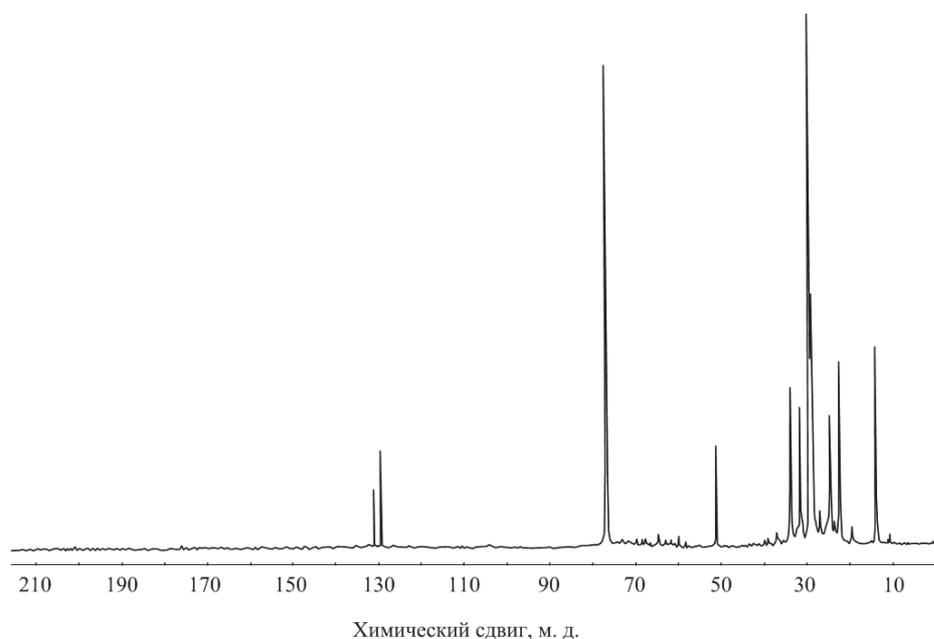


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C липидов осадка после термолиза

стым соединениям. Это подтверждается и результатами выделения оснований 0,1 N водным раствором соляной кислоты. Их относительное содержание в термически преобразованных липидах (6,2 отн. %) сопоставимо с содержанием экстрагируемых оснований в нефтях (1,3...4,3 отн. %).

Выводы

Установлено, что в условиях всестороннего сжатия современного озерного осадка, имеющего

сходный характер с деформацией осадочных пород, не происходит образование азотистых оснований, присутствующих в нефтях. Азоторганические основания остаются насыщенными соединениями, в составе которых возрастает доля структур, содержащих алифатические и/или нафтеносодержащие фрагменты. В процессе термического преобразования современных осадков формируется состав азотистых оснований, структура которых соответствует соединениям, присутствующим в нефтях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Азотистые соединения в нефтях и липидах современного осадка // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 2. – С. 81–86.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространения нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
3. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н., Петренко Т.В. Азотистые соединения в липидах современных осадков (на примере оз. Утичь, Хакасия) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – № 1. – С. 33–38.
4. Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 546 с.
5. Байдюк Б.В., Павлова Н.Н. Условия для определения механических свойств горных пород в условиях всестороннего сжатия до 5000 кгс/см² при температурах до 350 °С // Приборы для исследования физико-механических свойств и структуры материалов. – 1962. – Вып. 1. – С. 125–150.
6. Petzoukha Yu., Selivanov O. Promotion of petroleum formation by source rock deformation // XVth Meeting of the European Association of Organic Geochemists: Poster Abstracts. – Manchester, 1991. – P. 314–319.
7. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 704 с.
8. Чумаченко М.Н. Пахомова И.Е. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 170. – Вып. 125. – С. 125–127.
9. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных / Отв. редактор ЛюДю Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1967. – № 1. – С. 141–169.
10. Гончаров И.В. Кислые и основные компоненты в нефтях Западной Сибири // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23. – № 1. – С. 121–129.
11. Golushkova E., Sagachenko T. Transformation of Nitrogen Bases in Lipids from Recent Sediments under Late Diagenesis Simulating Conditions // Progress in Oilfield Chemistry. – 2009. – V. 8. – P. 295–300.
12. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 214 с.
13. Терней А.Л. Современная органическая химия. В 2-х томах. Т. 1. – М.: Мир, 1982. – 655 с.

Поступила 24.05.2012 г.

УДК 547.62

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Нгуен Хай Минь, В.В. Портная, В.К. Чайковский, Т.А. Сарычева, Т.Н. Копылова*, Л.Г. Самсонова*

Томский политехнический университет

E-mail: nguyenhaiminh0906@yahoo.com

*Сибирский физико-технический институт, г. Томск

Предложено использование микроволнового реактора для синтеза иод-, фенилэтинил- и стирилпроизводных конденсированных полициклических углеводородов. Показано, что по сравнению с известными методиками микроволновое излучение ускоряет процессы в десятки раз.

Ключевые слова:

Конденсированные полициклические арены, органические соединения иода, стириларены, фенилэтиниларены, микроволновое излучение.

Key words:

Condensed polycyclic arenes, organic iodocompounds, styrylarenes, phenylethynylarenes, microwave radiation.

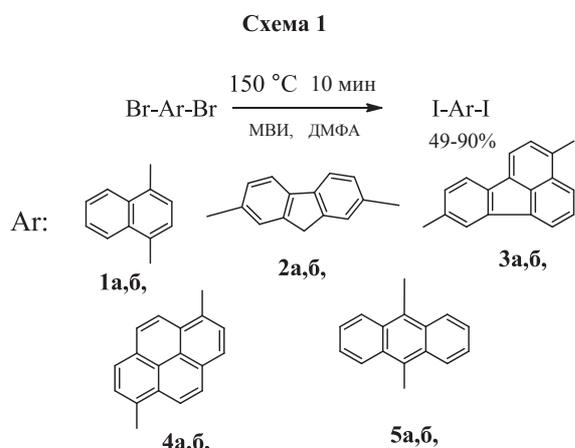
В технике лабораторного синтеза микроволновое излучение (МВИ) активно применяется с середины прошлого века [1]. МВИ не оказывает влияния на пути протекания реакций, состав продуктов и энергию активации, но большая частота и эффективность соударений реагирующих молекул при объемном тепловом эффекте и отсутствии температурных градиентов в реакционной смеси способствуют ускорению реакций в открытой микроволновой системе.

Было исследовано действие МВИ в реакциях замещения атомов брома в ароматических конденсированных углеводородах на йод и далее на замещение атомов иода на фенилацетиленовые и фенилэтиленовые группы. Из галогенпроизводных

ароматических соединений иодпроизводные наиболее реакционно способны, и их можно с успехом использовать в качестве полупродуктов в различных синтезах. Но в отличие от других иодаренов, иодсодержащие соединения с конденсированными бензольными кольцами не всегда бывают доступны. При прямом иодировании их выходы редко превышают 30 % [2–6]. Известны весьма эффективные методы синтеза этих соединений из бромпроизводных посредством замещения брома на иод. Реакция протекает либо в гексаметаполе [7], либо в диметилформамиде [8] при 150...160 °С за 4...7 ч.

Было также исследовано замещение атомов брома в конденсированных дибромаренах на иод

в диметилформамиде (ДМФА) с использованием одноиодистой меди, иодида калия и микроволнового инициирования по схеме 1.



В реакцию вводились дибромпроизводные конденсированных ароматических углеводородов: 1,4-дибромнафталин (**1a**), 2,7-дибромфлуорен (**2a**), 3,8-дибромфлуорантен (**3a**), 1,6-дибромпирен (**4a**), 9,10-дибромантрацен (**5a**). Процесс проводили в условиях работы [8], но с использованием МВИ. Оказалось, что применение МВИ ускоряет эту реакцию в десятки раз. Реакция проходит менее чем за 10 мин. При этом с выходами 49...90 % образуются диодпроизводные: 1,4-диоднафталин (**1б**), 2,7-диодфлуорен (**2б**), 3,8-диодфлуорантен (**3б**), 1,6-диодпирен (**4б**) и 9,10-диодантрацен (**5б**). Выходы, $T_{пл.}$, растворитель для перекристаллизации, данные элементного анализа полученных диодидов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Время синтеза, выходы, $T_{пл.}$, данные элементного анализа диодпроизводных, полученных из дибромидов **1a–5a**

Название соединения	Выход, %	$T_{пл.}$, °С, (растворитель для перекристаллизации)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
1,4-Диоднафталин (1б)	74	108...110 (EtOH)	31,17	1,52	$C_{10}H_6I_2$	31,58	1,58
2,7-Диодфлуорен (2б)	62	208–209 (толуол)	36,92	1,97	$C_{13}H_8I_2$	37,32	1,91
3,8-Диодфлуорантен (3б)	58	194...195 (толуол)	41,71	1,75	$C_{16}H_{10}I_2$	42,29	1,76
1,6-Диодпирен (4б)	49	263...264 (хлорбензол)	42,32	1,77	$C_{16}H_{10}I_2$	42,29	1,76
9,10-Диодантрацен (5б)	90	254–255 (толуол)	39,10	1,82	$C_{14}H_8I_2$	39,06	1,86

В дальнейшем полученные арилиодиды были вовлечены нами в синтез фенилэтинил- и стириларенов. Фенилацетиленовые производные ароматических углеводородов, представляют практический и научный интерес как органические люминофоры [9]. Введение в структуру таких соединений конденсированного ароматического ядра увеличивает степень сопряжения в молекуле и приводит к bathochromному сдвигу флуоресценции [10, 11].

В последние десятилетия были разработаны вполне удобные методы получения фенилацетиленовых производных ароматических соединений, основанные на взаимодействии арилиодидов с фенилацетиленом меди в N, N-диметилформамиде [12, 13], с фенилацетиленом при катализе иодидом одновалентной меди и карбонатом калия в пиридине [14, 15], с фенилацетиленом в диэтиламин в присутствии комплексного палладиевого катализатора $PdCl_2-(C_6H_5)_3P-CuI$ [16]. Дихлорид палладия удается заменить палладием на угле без снижения выходов продуктов [17]. Причем палладиевый катализатор можно легко регенерировать. Как правило, реакцию проводят при температуре, близкой к температуре кипения растворителя. Но в диэтиламин, несмотря на удобные условия процесса, так как синтез можно проводить при комнатной температуре, реакция протекает за 2...25 ч из-за низкой растворимости полициклических диодпроизводных.

Авторами для исследования взаимодействия фенилацетилен с иодидами поликонденсированных ароматических углеводородов при иницировании МВИ в качестве катализатора был выбран 10 мас. % палладий на угле. В силу технических особенностей микроволнового синтеза диэтиламин был заменен более высококипящим диметилформамидом. В реакцию вводились иодпроизводные конденсированных аренов **1б–5б**, полученные из соответствующих дибромидов **1a–5a**. Во всех случаях конденсация фенилацетилен с диодаренами протекала гладко, с хорошими выходами ди (фенилэтинил)производных и менее чем за 10 мин.

Другой процесс, реакция конденсации арилгалогенидов с терминальными алкенами (реакция Р. Хека), также приводит к органическим люминофорам. В своем классическом варианте эта реакция заключается во взаимодействии терминальных алкенов с иод- или бромаренами в трибутиламин при катализе дихлоридом или ацетатом палладия [18]. Позднее при взаимодействии конденсированных иодаренов со стиролом был использован палладий на угле [19, 20].

Мы осуществили взаимодействие конденсированных арилиодидов с фенилацетиленом и стиролом при иницировании МВИ по схеме 2.

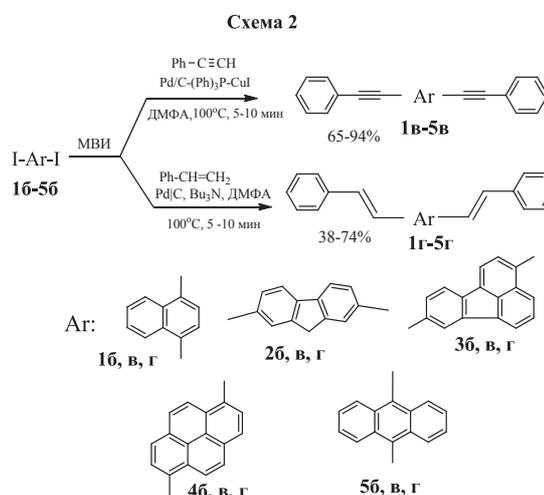


Таблица 2. Время реакции, выходы, $T_{пл.}$, данные элементного анализа, длина волны флуоресценции фенилацетиленовых и фенилэтиленовых соединений, полученных при иницировании МВИ

Название соединения	Время синтеза, мин.	Выход, %	$T_{пл.}$, °С, (растворитель для перекристаллизации)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		$\lambda_{фл.}$, нм
				С	Н		С	Н	
1,4-Ди (фенилэтинил) нафталин (1в)	5	81	155...156 (AcOEt)	94,95	4,75	C ₂₆ H ₁₆	95,13	4,87	413, 390
1,4-Ди (стирил) нафталин (1г)	7	74	186...187 (AcOBu)	93,86	6,12	C ₂₆ H ₂₀	93,98	6,02	475, 440
2,7-Ди (фенилэтинил) флуорен (2в)	10	65	242...244 (AcOBu)	94,92	4,85	C ₂₉ H ₁₈	95,08	5,95	371, 392
2,7-Ди (стирил) флуорен (2г)	10	43	311...312 (толуол)	94,07	6,02	C ₂₉ H ₂₂	94,05	4,92	345, 360, 397
3,8-Ди (фенилэтинил) флуорантен (3в)	8	94	206...207 (AcOBu)	95,50	4,52	C ₃₂ H ₁₈	95,52	4,48	530
3,8-Ди (стирил) флуорантен (3г)	5	61	254...255 (толуол)	94,44	4,52	C ₃₂ H ₂₂	94,58	5,42	575
1,6-Ди (фенилэтинил) пирен (4в)	6	85	229...230 (AcOBu)	95,43	4,45	C ₃₂ H ₁₈	95,52	4,48	452, 433
1,6-Ди (стирил) пирен (4г)	10	38	222...224 (гептан-толуол 1:1)	94,51	5,41	C ₃₂ H ₂₂	94,58	5,42	485, 460
9,10-Ди (фенилэтинил) антрацен (5в)	5	76	248...250 (AcOBu)	94,92	4,83	C ₃₀ H ₁₈	95,24	4,76	475, 504, 490
9,10-Ди (стирил) антрацен (5г)	10	56	277...279 (толуол)	93,82	5,53	C ₃₀ H ₂₂	94,24	5,76	612

Выходы, т.пл., данные элементного анализа, длина волны флуоресценции, фенилацетиленовых и фенилэтиленовых соединений, полученных при иницировании МВИ приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть

Для проведения синтезов использовали микроволновый реактор SEM Discover. Спектры флуоресценции снимали на флуориметре Fica. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Voetius. Элементный анализ осуществляли с использованием прибора E.A. 1108 CHNS-O. Палладий на угле готовили по методике [21]. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Sorbfil, проявляли в УФ свете. Строение продуктов подтверждали посредством сравнения с заведомо известными образцами и с константами, приведенными в литературных источниках [22].

Синтез диодидов полициклических углеводородов из дибромидов. В реакционный сосуд для микроволнового синтеза, емкостью 10 мл, помещали 0,5 ммоль соединения **1а–5а**, 0,88 г (5,3 ммоль) иодида калия, 0,476 г (2,5 ммоль) одноиодистой меди и 2,5 мл безводного диметилформамида. Задавали параметры синтеза: время – 10 мин., температура – 150 °С, мощность микроволнового излучения – 60 Вт, включали перемешивание. Затем горячую реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали в фильтре 5 мл этилового спирта. Выходы, т.пл., данные элементного анализа ди (фенилэтинил) аренов **1в–5в**, а также растворитель для перекристаллизации приведены в табл. 1.

Синтез ди (фенилэтинил) производных из диодидов **1б–5б** при катализе Pd/C–(Ph)₃P–CuI в ДМФА.

В реакционный сосуд для микроволнового синтеза, емкостью 10 мл, помещали 0,2 ммоль диодидарена **1б–5б**, 0,052 мл (0,48 ммоль) фенилацетилена, 0,004 г (0,002 ммоль) одноиодистой меди, 0,002 г (0,008 ммоль) трифенилфосфина, 0,004 г (0,004 ммоль) 10 % палладия на угле, 0,034 г (0,24 ммоль) карбоната калия и 3 мл ДМФА. Температура – 100 °С, время – 10 мин., мощность микроволнового излучения – 60 Вт. Включали перемешивание. Выпавший осадок промывали водой до нейтральной реакции и сушили при 90...100 °С. Технический продукт перекристаллизовывали, отделяя горячим фильтрованием палладий на угле. Выходы, т.пл., данные элементного анализа ди (фенилэтинил) аренов **1в–5в**, растворитель для перекристаллизации приведены в табл. 2.

Синтез дистирилпроизводных из диодидов **1б–5б при катализе Pd/C–(Ph)₃P–CuI в ДМФА.** В реакционный сосуд для микроволнового синтеза, емкостью 10 мл, помещали 0,43 г (1 ммоль) диодидарена **1б–5б**, 0,3 мл (2,4 ммоль) стирола, 0,03 г (0,03 ммоль) 10 % палладия на угле в 10 мл ДМФА и перемешивали при 100...110 °С 10 мин., мощность микроволнового излучения – 60 Вт. Выпавший в осадок продукт отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Для перевода продукта в *E, E*-форму кипятили 0,5 мин. в толуоле с несколькими кристалликами иода. Синтезированное вещество перекристаллизовывали, отделяя горячим фильтрованием палладий на угле. Выходы, т.пл., данные элементного анализа ди (фенилэтинил) аренов **1г–5г**, а также растворитель для перекристаллизации приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- An G., Ji X., Han J., Pan Y. Ultrasound-Promoted Ligand-Free Heck Reaction in Water // *Synthetic Communications*. – 2011. – V. 41. – № 10 – P. 1464–1471.
- Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез 3,8-ди (фенилэтинил)-и ди (фенилглиоксалоил) флуорантенов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 1979. – Т. 22. – Вып. 12. – С. 1438–1440.
- Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис-?-дикетонов на основе диодидов аценафтена и нафталина // *Журнал органической химии*. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
- Чайковский В.К., Новиков А.Н. Синтез производных пирена // *Журнал органической химии*. – 1984. – Т. 20. – Вып. 7. – С. 1482–1485.
- Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Яговкин А.Ю., Огородников В.Д. 2,4,6,8-Тетраид-2,4,6,8-тетразабицикло [3.3.0] октан-3,7-дион как универсальный и мягкий реагент для иодирования ароматических соединений // *Известия РАН. Сер. химическая*. – 2001. – № 12. – С. 2302–2306.
- Чайковский В.К., Новиков А.Н. Взаимодействие нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 123–126.
- Merkushev E.V. Advances in the Synthesis of Iodoaromatic Compounds // *Synthesis*. – 1988. – № 12. – P. 923–937.
- Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Демидко Е.В. Удобный вариант синтеза иодаренов из соответствующих бромпроизводных в присутствии солей меди // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы II Всеросс. научной конф.* – Томск, 2002. – Т. 1. – С. 245–246.
- Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. *Органические люминофоры*. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
- Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И., Чайковский В.К. Теоретическое и экспериментальное исследование генерации фенилэтинильных замещенных нафталина // *Журнал прикл. спектроскопии*. – 1981. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 261–267.
- Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И. Теоретическое и экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств и генерационной способности пирена и его фенилэтинилзамещенных // *Журнал прикл. спектроскопии*. – 1982. – Т. 37. – Вып. 1. – С. 80–86.
- Сладков А.М., Ухин Л.Ю., Коршак В.В. Взаимодействие ацетиленов меди с галоидными производными // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. – 1963. – № 12. – С. 2213–2215.
- Castro C.E., Stephens R.D. Substitutions by ligands of low valent transition metals. A preparation of tolans and heterocyclics from aryl iodides and cuprous acetylides // *J. Org. Chem.* – 1963. – V. 28. – P. 2163–2164.
- Шварцберг М.С., Кожевникова А.Н., Котляревский И.Л. Метод синтеза моноарилацетиленов // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. – 1967. – № 22. – С. 466.
- Шварцберг М.С., Андриевский В.Н., Котляревский И.Л. Метод введения ацетиленовых заместителей в гетероциклические и ароматические ядра // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. – 1968. – № 11. – С. 2665–2666.
- Sonogashira K., Tahda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromalkenes, iodalkynes and bromopyridines // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – № 50. – P. 4467–4470.
- Чайковский В.К., Сарычева Т.А., Портная В.В., Кец Т.С., Нгуен Х.М. Взаимодействие подпроизводных конденсированных ароматических углеводородов с фенилацетиленом, катализируемое палладием на угле // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 137–139.
- Heck R.F., Nolley J.R. Palladium – catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl and styryl halides // *J. Org. Chem.* – 1972. – V. 37. – P. 2320.
- Julia M., Duteil M., Grard C., Kunz E. Etude de la condensation de chlorures aromatiques avec les olefines catalisee par le palladium // *Bull. Soc. Chim. France*. – 1973. – № 9–10. – P. 2791–2794.
- Чайковский В.К., Новиков А.Н., Сарычева Т.А. Конденсация диодидов многоядерных ароматических углеводородов со стиролом, катализируемая палладием на угле // *Журнал органической химии*. – 1985. – Т. 21. – Вып. 9. – С. 1947–1950.
- Синтезы органических препаратов. Сб. 4 / под ред. Б.А. Казанского. – М.: ИЛ, 1953. – 410 с.
- Чайковский В.К., Юсубов М.С. Синтез и использование арилоидов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 125 с.

Поступила 16.07.2012 г.

Наши юбиляры

ПРОФЕССОРУ В.А. ЛОТОВУ – 70 ЛЕТ



Василий Агафонович Лотов родился 30 августа 1942 г. на руднике Аврора Предгорненского района Восточно-Казахстанской области. После окончания в 1959 г. Верхне-Березовской средней школы поступил в Томский политехнический институт на химико-технологический факультет, который окончил в 1964 г. по специальности «Технология силикатов».

После окончания института он был оставлен на кафедре общей химической технологии для научно-педагогической работы в должности ассистента. В порядке соискательства выполнил и защитил в 1973 г. кандидатскую диссертацию на тему: «Исследование и разработка технологии получения калиброванного абразивного зерна на основе корунда». С глубокой благодарностью Василий Агафонович вспоминает своего учителя и настав-

ника профессора Виктора Моисеевича Витюгина, который является организатором научной школы по грануляции и окомкованию дисперсных материалов.

С 1 сентября 1972 г. по приглашению проф. П.Г. Усова Василий Агафонович работает на кафедре технологии силикатов (ТС) сначала в должности ассистента, затем старшего преподавателя и доцента. С января 1978 г. по сентябрь 1979 г. исполнял обязанности заведующего кафедрой технологии силикатов. За время работы на кафедре ТС выполняет все виды педагогических поручений. В.А. Лотов в различные годы подготовил и читал лекционные курсы: «Оборудование и основы проектирования цементных заводов», «Тепловые процессы и аппараты силикатной технологии», «Химическая технология вяжущих материалов», «Технология вяжущих

материалов», «Современные методы технологического контроля производства вяжущих материалов», «Введение в специальность», «Основы технологии новых материалов». В настоящее время преподает дисциплины «Технология цемента» и «Физико-химические основы технологии силикатных и неорганических материалов», руководит выпускными квалификационными работами бакалавров и магистров, а также дипломным проектированием студентов-заочников.

Свыше 100 лет кафедра технологии силикатов ТПИ (ТПУ) ведет подготовку инженеров-технологов для цементной, стекольной, керамической промышленности. Выпускники кафедры внесли большой вклад в становление этих отраслей промышленности строительных и огнеупорных материалов. Ученики В.А. Лотова работают практически на всей территории России, на цементных и кирпичных заводах, на домостроительных комбинатах, в проектных и научно-исследовательских институтах.

В.А. Лотов подготовил и издал по различным дисциплинам методические указания общим объемом 25 усл. п. л. Он изготовил ряд лабораторных установок, которые используются при обучении студентов и аспирантов. Под его руководством четыре аспиранта защитили кандидатские диссертации, в настоящее время Василий Агафонович – руководитель еще двух аспирантов. В 2006 г. в Издательстве ТПУ опубликовано методическое пособие «Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем», которое переиздано в 2012 г. В 2006 г. в Издательском объединении «Российские университеты» он опубликовал монографию «Основы управления процессами структурообразования во влажных дисперсных системах» объемом 17,2 усл. п. л. В 2011 г. в Издательстве ТПУ опубликовал с соавторами монографию «Анализ и синтез технологических потоков гранулированных продуктов» объемом 230 стр. В 2012 г. в издательстве LAP LAMBERT Academic Publishing (ФРГ) опубликовал монографию «Процессы технологии материалов на основе силикатных дисперсных систем» объемом 509 стр.

С 1983 по 1989 гг. В.А. Лотов работал в должности декана химико-технологического факультета. Этот период работы был сложным, он совпал с началом перестроечных процессов не только в стране, но и в вузовской жизни. Пришлось уделять большое внимание совершенствованию учебного процесса, воспитательной работе со студентами и их быту.

Основными направлениями научно-исследовательской работы В.А. Лотова являются исследования в области технологии материалов на основе дисперсных систем, в связи с чем сфера его научных интересов охватывает такие проблемы, как выяснение механизма гидратации и твердения цемента на основе термодинамического подхода,

теория и практика процессов формирования, сушки и обжига изделий, закономерности получения различных строительных и теплоизоляционных материалов. Им разработаны и внедрены в производство технологии получения грунтоцементного кирпича, неавтоклавного газобетона, износостойкой высокоглиноземистой керамики, усовершенствованы технологии получения керамзита с использованием шнекового пресса новой конструкции, глиняного кирпича, предложен способ получения растворимого силиката натрия методом прямого синтеза и получения на основе жидкого стекла высокодисперсных, объемноокрашенных наполнителей и адсорбентов, а также пеносиликатных теплоизоляционных материалов. При непосредственном участии Василия Агафоновича спроектирована, построена и запущена в эксплуатацию на Томском домостроительном комбинате в 1999 г. технологическая линия по производству пеностекла производительностью 10000 м³/год. Эта работа отмечена Большой Золотой медалью на выставке «Стройсиб-2001» в г. Новосибирске.

В апреле 2002 г. В.А. Лотов защитил докторскую диссертацию на тему «Закономерности оптимального формирования структур в технологии материалов на основе силикатных дисперсных систем». В июле 2002 г. он утвержден в ученой степени доктора технических наук. В 2006 г. ему присвоено ученое звание профессора. Василий Агафонович является автором свыше 120 научных работ и 25 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Им предложено использовать водный раствор жидкого стекла при тушении пожаров и для борьбы с массовыми скоплениями насекомых.

За время работы на химико-технологическом факультете с 1965 г. В.А. Лотов принял участие в подготовке более 1000 инженеров-технологов для химической промышленности и промышленности строительных материалов. Награжден знаками «Отличник химической промышленности России», «Почетный работник высшего профессионального образования», медалью «За заслуги перед ТПУ», имеет благодарность Министерства науки и образования РФ. Василий Агафонович в 2002 г. награжден дипломом губернатора Томской области за высокие достижения в сфере образования и науки. За многолетний добросовестный труд и большой вклад в развитие строительной отрасли Томской области В.А. Лотов награжден Почетной грамотой Администрации области.

Жена – Лотова Людмила Григорьевна, канд. техн. наук, доцент работает на кафедре общей химической технологии.

Имеет двух дочерей, трех внушек и внука.

Коллектив кафедры технологии силикатов и наноматериалов поздравляет В.А. Лотова с замечательным юбилеем и желает ему крепкого здоровья и успехов в дальнейшей работе на благо кафедры и Томского политехнического университета.

ПРОФЕССОРУ Н.А. КОЛПАКОВОЙ – 70 ЛЕТ



Нина Александровна Колпакова, родилась 1 сентября 1942 г. в г. Зырянске Восточно-Казахстанской области. Поступила в Томский политехнический институт, а после его окончания в аспирантуру на кафедру физической химии. Ей повезло: научным руководителем был Армин Генрихович Стромберг – соратник, единомышленник, человек с очень красивой душой, знающий, целеустремленный.

Занималась проблемами определения благородных металлов в природных и сточных водах. В 1964 г. защитила кандидатскую диссертацию по этой тематике.

Затем началась ее преподавательская деятельность на кафедре физической химии. Ассистент, старший преподаватель, доцент, профессор – такой послужной список в карьере Нины Александровны. Читала лекции, разрабатывала новые разделы курса «Физическая химия». При ее участии был написан раздел «Квантово-химический расчет молекул», который вошел в учебник по физической химии (авторы А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко). Учебник выдержал уже семь переизданий.

В последние годы под ее руководством созданы учебные пособия: «Сборник задач по электрохимии», «Сборник задач по химической кинетике», «Кинетика диффузионно-контролируемых процессов», «Моделирование кинетики электрохимических реакций», «Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования» и др.

После защиты кандидатской диссертации тему научных исследований Нина Александровна не меняла, расширился только круг определяемых элементов.

На начало исследований в литературе практически не было методик определения платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии. Докторская диссертация Н.А. Колпаковой посвящена решению этой проблемы: закономерности электроконцентрирования и электроокисления осадков платиновых металлов и их определение методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье.

Созданы методики определения шести платиновых металлов, золота и серебра в рудах и породах. Открыт при Томском политехническом университете Геолого-аналитический центр «Платина–золото», который занимается анализом минерального сырья на металлы платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии.

В последние годы тема научных интересов – электроокисление компонентов из бинарных электролитических сплавов. Работа в данном направлении позволяет описывать сложные вольтамперные кривые электроокисления осадков различной фазовой структуры. Разработана методика оценки фазового состава наноструктур, образующихся на поверхности электрода при электроконцентрировании.

Ветеран труда Н.А. Колпакова является заместителем председателя в специализированном Совете по аналитической химии, член двух специализированных Советов по физической химии.

За плодотворную деятельность в деле подготовки инженерных кадров имеет ряд благодарностей от руководства университета: по итогам работы за 2003 г. признана лучшим профессором ТПУ, имеет много грамот и дипломов, является лауреа-

том конкурса Томской области в сфере образования и науки.

Заслуги Н.А. Колпаковой перед Отечеством отмечены наградами: Почетный химик России и Почетный работник высшего профессионального образования РФ.

Нина Александровна активно участвует в научной жизни страны. Является академиком Российской академии естествознания. В рамках этой общественной организации получила несколько наград: золотая медаль В.И. Вернадского, Заслуженный химик науки и образования, медаль Нобеля, сертификат участника Internet-энциклопедии «Выдающиеся ученые России».

За время работы Н.А. Колпаковой опубликована монография, 6 учебных пособий, более 200 научных работ и десять патентов. Под ее руководством подготовлено 9 кандидатов химических наук. В стадии подготовки две докторские диссертации, по которым она является научным консультантом.

В свободное от работы время Нина Александровна увлекается художественной фотографией, пишет стихи. Летом очень любит работать на даче, где выращивает огурцы, помидоры, разводит розы.

По случаю юбилея коллеги, друзья и ученики желают Нине Александровне Колпаковой крепкого здоровья, неубывающей увлеченности наукой и жизнью, дальнейших творческих успехов.

Некролог

ПРОФЕССОР А.В. КРАВЦОВ (1938–2012)



13 мая 2012 г. преждевременно ушел из жизни Заслуженный деятель науки Российской Федерации, Заслуженный химик Российской Федерации, профессор, доктор технических наук Анатолий Васильевич Кравцов.

Анатолий Васильевич Кравцов создал методологию непрерывной технологической подготовки специалистов с современной структурой знаний в учебной и научно-исследовательской практике на основе метода математического моделирования и искусственного интеллекта. Это позволило перейти к разработке технологических компьютерных систем на физико-химической основе и их широкому использованию как в учебной практике (компьютерные тренажеры), так и к внедрению на промышленных установках по производству моторных топлив и продуктов нефтехимии. Также А.В. Кравцовым был сформирован научный коллектив принципиально нового уровня знаний хи-

мической технологии, способный решать задачи совершенствования промышленного производства.

Им написаны и изданы более 40 учебных и учебно-методических пособий, более 328 научных докладов и статей, а также 6 монографий, подготовлено 28 кандидатов и 3 доктора наук.

За многолетний добросовестный труд А.В. Кравцов награжден 2 медалями, дипломами конкурсов научно-методических работ, именными стипендиями Нефтяных компаний, присвоено почетное звание «Основатель научной школы» за создание научной школы «Математическое моделирование на физико-химической основе многокомпонентных промышленных процессов переработки углеводородного сырья».

Анатолий Васильевич родился 1 октября 1938 г. в с. Трудовик Молчановского района Томской области. В 1955 г. он окончил Могочинскую сред-

ную школу и поступил в Томский политехнический институт, обучение в котором завершил в 1961 г. по специальности «Химическая технология топлива». В 1966 г. защитил кандидатскую, в 1982 г. – докторскую диссертацию.

Вся его многолетняя трудовая деятельность более 50 лет связана с нашим институтом: инженер (1961–1963 гг.), ассистент (1963–1966 гг.), ст. преподаватель, доцент (1967–1984 гг.), профессор, заведующий кафедрой химической технологии топлива (с 1984 г. по 2012).

В 1974 г. было принято Постановление Правительства СССР о начале строительства Томского химического завода и Анатолий Васильевич, как научный консультант, принимал активное участие в переговорах с иностранными фирмами по закупке технологий, проектированию, запуску и освоению мощностей новых производств. В период проектирования и строительства Томского нефтехимического комбината профессор А.В. Кравцов внес значительный вклад в обоснование сырьевой базы комбината. Результаты переданы генеральному проектировщику – ОНПО «Пластполимер».

В 1986 г. он был утвержден научным руководителем областной целевой программы «Химическая промышленность», в рамках которой осуществлялось конкретное и систематическое взаимодействие ученых и производителей при решении научно-технических проблем нефтехимического комбината, завода резиновой обуви и химфармзавода.

В 1993 г. ОАО «Томскнефть» привлекло профессора А.В. Кравцова, как технического специалиста, для пуска пиролизного производства на Томском нефтехимическом комбинате, который, в итоге, был безаварийно осуществлен.

В 1994 г. он был утвержден в качестве советника Президента Восточной нефтяной компании по вопросам научно-технического развития и начал активно заниматься разработкой главной концепции развития ВНК и формированием Программы НИОКР компании.

Анатолий Васильевич разработал методологию и основал научную школу по расчету и оптимизации сложных многокомпонентных углеводородных систем и процессов газонефтепереработки на основе метода математического моделирования и компьютерных систем, реализованных на базе адекватных физико-химических моделей процесса. Им сформирован научно-педагогический коллектив кафедры принципиально нового уровня знаний химической технологии, способный с позиции химической кинетики и системного анализа решать задачи мониторинга и оптимизации и прогнозирования промышленных процессов и производств.

На базе этой методологии созданы и внедрены компьютерные моделирующие системы на передовых предприятиях нефтегазоперерабатывающей отрасли совместно с ведущими фирмами и институтами (ВНИИНефтехим, Ленгипрнефтехимом,

ОАО «Киришинефтеоргсинтез», ОАО «Ачинский НПЗ» и др.). На Томском нефтехимическом комбинате в практику работы технологов метанолевого производства внедрены программные комплексы для компьютерного сопровождения промышленного процесса. На Киришском НПЗ разработана, испытана и в 2006 г. передана в эксплуатацию на установке ЛЧ-35-11/1000 производства бензинов технологическая моделирующая система контроля работы платинового катализатора с элементами искусственного интеллекта.

Совместно с Омским институтом проблем переработки углеводородов СО РАН под руководством А.В. Кравцова проведен тендер по выбору катализатора для производства бензинов на Лисичанском НПЗ. С использованием разработанной под его руководством моделирующей системы тестирования Pt-катализаторов показаны преимущества по технологическим показателям российского контакта ПР-71 по сравнению с французским RG-682 и американским R-56. Катализатор ПР-71 загружен на установку риформинга Лисичанского НПЗ, введен в эксплуатацию и прогнозные расчеты были полностью подтверждены. Аналогичная научно-прикладная работа выполняется сейчас по заданию нефтяной компании ОАО «Роснефть», г. Самара. При этом следует отметить, что в Европе и США срочно создаются лаборатории по компьютерному моделированию сложных процессов нефтепереработки и нефтехимии, как результат его докладов на многочисленных международных форумах.

С использованием разработанной на кафедре химической технологии топлива моделирующей системы выполнены работы по моделированию производства алкилбензолов (технология Паккол–Дифайн) на ОАО «КИНЕФ» для оптимизации условий и повышения эффективности процесса дегидрирования парафинов.

Все эти годы профессор Кравцов А.В. использовал свои знания и опыт для решения проблем нефтяного комплекса области. Лаборатория кафедры химической технологии топлива в прошлом году была сертифицирована для анализа нефтей, газов и газовых конденсатов. В настоящее время в этом направлении ведутся работы по договорам с нефтеразведочными и нефтяными компаниями. Получаемые в результате лабораторных анализов данные, использованы при разработке технологической структуры и проектных расчетов строящихся НПЗ в Западной Сибири (на 300 тыс.; 500 тыс. и 3 млн т/год).

С использованием полученных средств и научно-технической помощи предприятий существенно улучшена материальная база кафедры, что позволило значительно повысить качество подготовки инженеров-технологов для нефтяной и нефтехимической промышленности Томской области.

Под руководством А.В. Кравцова выполнены исследования по определению состава и товарно-технологических свойств нефти, газа и газового конденсата большинства месторождений Томской

области и части месторождений Тюменской, Новосибирской областей и Красноярского края. Результаты этих исследований используются в практической работе ОАО «Томскнефть», ОАО «Томскнефтегазгеология», ОАО «Тюменьнефтегазгеология» и являются базовыми при подсчете запасов нефти и газа сибирского региона.

Профессор А.В. Кравцов был экспертом областной администрации по вопросам использования и переработки углеводородного сырья.

Анатолий Васильевич Кравцов поражал всех своими энциклопедическими знаниями во многих отраслях науки и культуры, широтой и объективностью политических взглядов. Он был блестящим лектором, рассказчиком, эрудитом. Благодаря своим глубоким знаниям биохимии и системному мышлению он создал не одну методику поддержки здоровья преподавателей, студентов и коллег по работе. Удивительно, что при таком обилии интересов и широте взглядов, у него всегда находи-

лось время на обстоятельную работу на кафедре и простое человеческое общение, охоту, рыбалку, интересные туристические походы «в горы».

Профессор А.В. Кравцов возглавлял ведущий научно-педагогический коллектив Томского политехнического университета, включенный в базу данных Рособразования по научному направлению «Химия и химическая технология горючих ископаемых».

Коллектив кафедры химической технологии топлива по праву гордится тем, что многие годы заведовал кафедрой Анатолий Васильевич Кравцов, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки, Лауреат премии Томской области в сфере образования и науки, заслуженный химик РФ, основатель научной школы «Математическое моделирование на физико-химической основе многокомпонентных промышленных процессов переработки углеводородного сырья», широко известной как в России, так и за рубежом.

Summaries

UDC 544.45

Ilyin A.P., Root L.O.
**HIGH-TEMPERATURE CHEMICAL FIXATION
OF AIR NITROGEN**

It was ascertained that nitrides are formed as independent crystalline phases at high temperature combustion of powdered metals, boron and silicon, mixtures of aluminum powder with elementary substances, oxides and salts in the air. Based on the results of the differential thermal analysis of aluminum nanopowder in various gaseous media the authors have proposed that nitride formation is connected with the decrease of air oxygen activity owing to the effect of intrinsic radiation of burning powder transforming photochemically triplet oxygen into valent-inactive singlet state. The formation of metal nitrides, boron and silicon is the result of these processes. The content of these metals in combustion products amounts to 30...80 wt. %.

UDC 544.016.2:543.572.3

Pivovarov D.A., Golubchikova Yu.Yu., Ilyin A.P.
**OBTAINING METAL POWDERS AND THEIR OXIDES
BY THERMAL DECOMPOSITION OF OXALATES Cu, Ni, Co**

The authors have studied the processes and products of thermal decomposition of oxalates Cu, Ni, Co. It is ascertained that thermal decomposition occurs in the range of 260...365 °C. Oxides are the products of oxalates thermal decomposition in the air; powdered metals with oxide admixture are formed in the medium of intrinsic gaseous products of thermal decomposition. Thermolysis product dispersion ability depends on sizes and characteristics of original oxalates crystals.

UDC 544.478:-.45

Zhdanova M.V., Mostovschikov A.V., Ilyin A.P.
**THE ACTION OF IRON AND MANGANESE OXIDE ADDITIVES
ON SAW DUST COMBUSTION**

The authors studied the action of catalytic additives of iron oxide (III) and manganese dioxide on the process of birch saw dust combustion in the air. They obtained the increase of thermal effect by 17 % from combustion with complex catalyst Fe₂O₃·MnO₂. According to mass-spectrometry data the catalyst accelerates the transition of gaseous products into CO₂ at the first stage of combustion. It is connected with pre-oxidation of combustion products with the catalyst to thermodynamically more efficient products.

UDC 546.82:546.74:54-19:546.28:66.088:620.193

**Psakhye S.G., Lotkov A.I., Meysner L.L.,
Meysner S.N., Ilyin A.P., Abramova P.V.,
Korshunov A.V., Sergeev V.P., Sungatulin A.R.**
**THE ACTION OF MODIFICATION OF NITINOL SURFACE
LAYERS WITH SILICON IONS ON ITS CORROSIVE
RESISTANCE IN ARTIFICIAL BIOLOGICAL MEDIA**

Using the electrochemical (potentiostatic and potentiodynamic) methods the authors have studied the corrosive resistance of nitinol samples. Their surface has been modified with silicon in conditions of ion implantation (flow density is $2 \cdot 10^{17}$ ion/cm²), in physiological solution 0,9 % NaCl and artificial blood plasma. It was shown that nickel concentration decreases considerably in surface layer to the depth of ~20 nm, siliceous layer is formed at the depth of 10...80 nm with maximum concentration of 30 at. % at the depth of 30...35 nm owing to ion-beam processing of TiNi. The authors ascertained the considerable increase of repassivation potential of TiNi-Si modified samples in the test solutions being on the average of 0,9 V (sat. ch.s.e.) in comparison with the repassivation potential of the test alloy samples treated

by mechanical, chemical and electrochemical methods. It was shown that the surface of TiNi-Si samples is resistant to decomposition with pitting, spots, micro-cracks formation at corrosion tests under conditions of potentiostatic holding at repassivation potential. Having compared the results of corrosion tests with the data of cyclic voltammetry for TiNi, Ti and Ni as well as thermodynamic calculations the authors demonstrated high resistance of the modified surface of TiNi-Si samples to nickel ion extraction into solution.

UDC 546.62:546.72:546.74:66.094.3-926-217:542.943:543.573

Korshunov A.V.
**SIZE AND STRUCTURE EFFECTS AT METAL
PARTICLE OXIDATION**

Using the differential thermal analysis the author has studied the laws of oxidation of Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W powders with different dispersion ability being heated in the air. It is shown that at transition from micron to submicron and nanodispersed dimensional range the oxidation laws for metal particles are determined to a larger extent by the curvature size of metal/oxide interface and oxide characteristics (composition, structure, morphology, thermal stability). Based on the set of results of discrimination of formal kinetic models and electron microscopic data the author has determined that the increase of ratio value of oxide and metal molar volumes results in decreasing the diffusion limitation influence on oxidation rate and leveling the size dependence of the process kinetic constants for the particles of submicron and nanodispersed ranges. The article introduces the estimation of temperature ranges in which the oxidation process of finely dispersed samples may be considered in quasi-isothermal approximation and the influence of heating rate on behavior features. Based on the results of modeling the kinetic dependences considering the type of particle diameter distribution function the author demonstrates the possibility to determine the dimensional range of particles being totally oxidized at certain temperature.

UDC 546.62:539.374:544.653

**Korshunov A.V., Naydyenkin E.V.,
Abramova P.V., Shulepov I.A.**
**THE FEATURES OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR
OF ALUMINUM WITH ULTRA-FINE GRAINED STRUCTURE**

Using the methods of d. c. and a. c. voltammetry the authors have studied the electrochemical behavior of aluminum with ultra-fine grained structure (the sizes of elements with grained-subgrained structure are 0,5...4,0 μm) obtained by equal channel angular pressing. Based on the results of electrochemical investigations and the data of Auger spectrometry it is shown that owing to increase of diffusion permeability towards oxygen the rate of plastically deformed aluminum transition into a passive state grows due to the formation of thicker surface oxide layer in comparison with the original coarse crystalline sample. As it follows from the results of corrosion test in artificial sea water a higher resistance towards pitting formation at potentials exceeding considerable the repassivation potential ($E_{\text{rep}} \approx -0,7$ B, sat. ch.s.e.) is typical for Al with ultra-fine grained structure.

UDC 666.94.015.42

Lotov V.A.
**THE CHANGE OF PHASE COMPOSITION OF CEMENT-WATER
SYSTEM AT HYDRATION AND HARDENING**

It is shown that the use of volumetric phase characteristics when studying the cement-water system allows carrying out quantitative estimation of cement stone structure characteristics and representing graphically in ternary coordinate system the change of phase composition of this system at hydration and hardening.

UDC 54.057

**Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovsky N.A.
STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALOOH NANOFIBERS
MODIFIED BY MANGANESE IONS**

The authors have studied the main properties of ALOOH fibers modified by manganese ions. The method of introducing the modifying component into nanofiber volume at its synthesis was investigated. The article demonstrates that the occurrence of manganese ions (II) in solution influences both the aluminum interaction with liquid water and the nanofiber structure. At manganese concentration growth in the solution the amorphism degree of the modified samples increases, the specific surface area decreases and the metallic aluminum content rises. The presence of manganese ions in the volume of the modified nanofibers is connected with cocrystallization at their growth.

UDC 542.06;544.77

**Machekhina K.I., Shiyan L.N., Korobochkin V.V.,
Smirnov A.P., Voyno D.A.
COLLOID IRON REMOVAL FROM GROUNDWATER
USING CARBON DIOXIDE**

The authors have developed the method for destructing stable colloid consisting of iron hydroxide (III), the compounds of silicon and organic substances of humus nature by decreasing pH solution to 4,5. The given value of pH was achieved by CO₂ solution in water with carbonic acid formation in non-equilibrium conditions. Iron hydroxide (III) formed after colloid destruction is removed at filters and carbon dioxide returns to the cycle. The authors proposed the mechanism for destructing iron colloids represented by chemical reactions. Their behavior was proved by calculations of equilibrium constants and Gibbs energy.

UDC 546.719

**Kalinin A.Yu., Andreev G.G.
INVESTIGATION OF RHENIUM DESORPTION FROM ION
RESIN AMBERSEP 920U FOR COMPLEX PROCESSING
OF SOLUTIONS OF URANIUM UNDERGROUND LEACHING**

The article considers the possibility of rhenium elution from ion resin Ambersep 920U by solutions of substances applied in uranium production. The authors have determined the quantitative characteristics of perrhenate-ion desorption by solutions of sodium hydroxide, sulfuric acid and ammonium nitrate. Equilibrium state and kinetics of rhenium desorption is studied in static mode. It is ascertained that the internal diffusion is determinative stage of the process. The authors have studied the coefficients of rhenium internal diffusion in anion.

UDC 544.653.1

**Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A.
PHASE COMPOSITION OF NANOSIZED PRODUCTS
OF NON-EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL
OXIDATION OF COPPER AND ALUMINUM**

The authors have studied the phase composition of precursors of copper-aluminum oxide system obtained from electrolysis products of metallic copper and aluminum under alternating current. It is ascertained that aluminum oxy hydroxide is the aluminum oxide precursor independently of synthesizing technique; the base copper carbonate, the base carbonate of copper-aluminum (carbonate method) or copper oxide (I) (oxide method) are the precursor of copper oxide

UDC 546.62'41

**Selyunina L.A., Nalivayko T.M., Mashkova K.P.,
Arustamyan A.S., Mishenina L.N.
THE ACTION OF SOL-GEL PROCESS PARAMETERS
ON FORMATION OF CALCIUM ALUMINATE SURFACE**

Calcium aluminate has been obtained by sol-gel method. The authors studied the action of precursor processing technique, cooling rate of final product, introduction of lithium fluoride as a low-melt additive on morphology of calcium aluminate surface. The dimension of CaAl₂O₄ specific surface was estimated by gas-solid analyzer TristarII.

UDC 661.883.1

**Kazantsev A.L., Poylov V.Z., Shenfeld B.E.
THE ACTION OF CONDITIONS FOR ZIRCONIUM OXYCHLORIDE
THERMOHYDROLYSIS ON PHASE COMPOSITION,
MORPHOLOGY AND SIZE OF PARTICLES OF REACTION
PRODUCT IN THREE-DIMENSIONAL SPACE**

The authors determined the dependences of morphological, dimensional and structural parameters of zirconium dioxide particles on thermohydrolysis conditions by the methods of scanning electron microscopy, X-ray spectral analysis and X-ray diffractometry.

UDC 539.26:546.236

**Bakibaev A.A., Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.A.
CRYSTAL CHEMISTRY AND STRUCTURE
OF DOUBLE SODIUM SELENATES**

Double sodium selenates were synthesized from carbonates of sodium, zinc (copper) and selenic acid by solid phase method. The types of syngony and parameters of unit cell were determined by the method of X-ray phase analysis. Based on IR-spectroscopy and quantum chemical calculations the authors proposed the structure of compounds.

UDC 541.11:546.236/244

**Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.A.
THERMOCHEMISTRY OF MAGNESIUM-CADMIUM
SELENATE AND TELLURITE**

Using the technique of dynamic calorimetry in the range of 298,15...673 K the authors have studied the heat capacity at constant pressure of magnesium-cadmium selenate and tellurite. The equation of dependence $C_p^0 - f(T)$ were derived and thermodynamic functions were determined. The abrupt anomalous jumps connected probably with phase transitions of the II type were observed on the dependence $C_p^0 - f(T)$.

UDC 544.653.22

**Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V.
ELECTROLYTIC BEHAVIOR OF GOLD MICRO- AND NANO-
PHASES ON THE SURFACE OF GRAPHITE ELECTRODE**

The authors have studied the electrolytic behavior of gold micro- and nano-phases on the surface of graphite electrodes recorded in different ranges of potential change: -1,0 to +0,5; -1,0 to +1,0; -1,0 to +1,5; -1,0 to 2,0 V. They proposed the mechanism of stepwise electrochemical oxidation and recovery of gold phase structure on the surface of graphite electrode in 0,1 M NaOH. The article demonstrates the shift of cathodic maximum potentials by 0,3 V to the range of positive potentials on a graphite electrode modified by gold nanoparticles. The shift of the cathodic maximum potentials is conditioned by the change of phase structures on the surface of the electrode. The authors have determined the maximum at the inverse sweep at the cathodic branch of cyclic voltage-current dependence when using the graphite electrode modified by gold nanoparticles in the range of potential change from -1,0 V to +1,0 V. The occurrence of this maximum is conditioned by final oxidation of Au₂O to Au₂O₃.

UDC 544.653.22

**Gorchakov E.V., Ustinova E.M., Kolpakova N.A.
ELECTROLYTIC OXIDATION OF AU-PD MICRODEPOSIT
FROM THE SURFACE OF GRAPHITE ELECTRODE**

The authors have studied the composition of binary electrolytic microdeposit and proposed the method for calculating the potential shift value in the case of electrooxidation of components from binary gold-palladium alloy. The microdeposit composition was estimated by this value and the potential of alloy component electrooxidation maximum. The comparison of the design data obtained when using Pauling equation with the experimental data obtained at microdeposit electrooxidation allowed estimating the phase composition of microstructural compounds formed at the electrode. Studying the electrooxidation of electrolytic gold-palladium deposit the graphite electrode was used as the main electrode and chloride-silver one was

used as the comparison electrode. It was shown that maximum overlapping is observed at any gold-palladium ratio of at voltage-current dependence. One maximum is formed at voltage-current dependence at considerable content of gold and palladium.

UDC 544.653.22

**Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A.
APPLICATION OF In AS A METAL-ACTIVATOR
FOR DETERMINING PLATINUM
IN GOLD-BEARING RAW MATERIALS**

The authors have proposed the method for determining platinum in gold-bearing raw materials using the method of stripping voltammetry. Indium is proposed as a metal-activator as platinum is not oxidized from the surface of graphite electrode. It is shown that at indium platinum content ratio 50000:1 the maximum is formed on voltage-current dependence. It may be used in analytical purposes. Gold ions (III) in solution influence harmfully at platinum defining in geological objects. Gold occurring in minerals was recovered using ultraviolet radiation.

UDC 543.421

**Zherin I.I., Andrienko O.S., Egorov N.B.,
Indyk D.V., Amelina G.N., Akimov D.V.
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
OF LEAD BROMIDE AND DIMETHYLLEAD BROMIDE
WITH 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL**

The article describes the technique of spectrophotometric determination of lead bromide (II) and dimethyllead bromide (II) with 4-(2-pyridylazo) resorcinol. The authors obtained the light absorption spectra of lead bromide and dimethyllead bromide with 4-(2-pyridylazo) resorcinol, calculated the values of molar coefficient of light absorption for complexes of lead bromide and dimethyllead bromide with 4-(2-pyridylazo) resorcinol.

UDC 543.422.3

**Saranchina N.V., Gavrilenko N.A.
SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRIC
DETERMINATION OF PALLADIUM (II)
USING 1-(2-PIRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL
IMMOBILIZED INTO POLYMETHACRYLATE MATRIX**

The authors have studied the interaction of palladium (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized into polymethacrylate matrix. They have determined the optimal conditions of interaction of metal extracted from solution by matrix with the agent in solid phase and optical characteristics of the complex. The article demonstrates the possibility of solid phase-spectrophotometric determination of palladium (II). The detection level calculated by 3s-criterion amounts to 0,06 mg/l, the range of the determined concentrations is 0,1...1,0 mg/l at the volume of the analyzed solution 50 ml.

UDC 543.5/6

**Dychko K.A., Ryzhova G.L., Tyunina M.A.,
Khasanov V.V., Daneker B.A.
DEFINITION OF LIPIDS IN PELOIDS BY GAS
CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY
APPLYING WATER VIBROMAGNETIC EXTRACTION**

The authors have developed a new ecologically-safe method of water vibromagnetic extraction of hydrophobia and hydrophilous biologically active substances from peloids of various genesis (sapropel and sulphide-silt muds). They developed the techniques for determining polar and non-polar lipids saturated and unsaturated fatty acids, humic acids by the methods of gas chromatography-mass spectrometry, thinlayer chromatography, IR-spectrometry and gravimetric analysis. The article demonstrates the intensification of water vibromagnetic extraction.

UDC 678.724.23.66.095.262.002.51

**Skvortsevich E.M., Koval E.O., Mayer E.A.
PROPERTIES OF HIGH VISCOSITY BRANDS
OF POLYETHYLENE WITH LOW DENSITY OBTAINED
BY «POLIMIR» TECHNIQUE**

The article introduces the results of works on increasing branded range of high pressure polyethylene at «Tomskneftekhim» improving the manufacturing procedure. The authors have compared the values of quality indices for high viscosity polyethylene brands with widely used foreign analogues.

UDC 678.743.2

**Trubchenko A.A., Koval E.O., Matsko M.A., Mayer E.A.
INTERPRETATION OF MELTING ENDOTHERM
POLYMODALITY FOR POLYPROPYLENE BRANDS**

The formation of hexagonal β -, β_2 -phases and monocline α -, α_2 -phase of polypropylene has been determined by the method of X-ray phase analysis when defining the temperatures of phase transitions of the second melting by the method of differential scanning calorimetry. It is proved that the presence of β -nucleating agent – calcium stearate initiating structural polymorphism in polymer is the main reason of melting endotherm polymodality.

UDC 678.743.2

**Ionov A.R., Dudchenko V.K., Trubchenko A.A.,
Munteanu D., Novoshinsky I.I., Mayer E.A.
INDUSTRIAL TESTS FOR A NEW MODIFICATION OF TI-MG
CATALYST OF POLYPROPYLENE POLYMERIZATION**

The article considers the composition, properties and main areas of application of modern catalytic systems of the IV and V generations for industrial production of polymers based on propylene. Time dependence of reactor media exchange has been studied at «Tomskneftekhim» for continuous suspension process of polymer synthesis. The authors carried out the comparative experimental-industrial tests of LYNX catalyst modifications for further exchange of the applied brand. In comparable conditions the sets of base polymers were turned out; a complex of comparative investigations in molecular structure and customer quality indices were carried out for them. The authors stated the conclusion on possibility of the exchange of the applied Ti-Mg catalyst by a new modification meeting the requirements of REACH.

UDC 547.313:542.97

**Zilbershteyn T.M., Kardash V.A.,
Suvorova V.V., Golovko A.K.
SELECTION OF CONDITIONS FOR ETHYLENE TRIMERIZATION
UNDER THE ACTION OF Cr-PYRROLE CATALYST**

The article considers the influence of temperature, catalyst concentration and other parameters on activity and selectivity of Cr-pyrrole catalyst in ethylene trimerization as well as on technical and economic parameters of a future process of obtaining hexene-1 by the given reaction. The authors have selected the preferable conditions for the process and proposed the method for removing catalyst residues from co-products of ethylene trimerization.

UDC 665.658.62

**Afanasyeva Yu.I., Krivtsova N.I., Ivanchina E.D.,
Zanin I.K., Tataurschikov A.A.
THE DEVELOPMENT OF KINETIC MODEL
OF DIESEL FUEL HYDROREFINING**

Based on thermo-dynamic analysis of hydrogenation of sulfur-containing compounds occurring in diesel fuel the authors have estimated the probability of reaction and designed the formalized conversion diagram considering the conversion of all classes of sulfur-containing compounds. The kinetic model of diesel fuel hydrorefining was developed and checked for adequacy based on this diagram.

UDC 66.01

Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Romanovsky R.V., Dolganov I.M.
MONITORING THE OPERATION OF DEVICES FOR PRODUCING LINEAR ALKYL BENZENES UNDER CONDITIONS OF OPTIMAL WATER CONSUMPTION IN DEHYDROGENATION REACTOR

Using the developed kinetic model of the process the authors have carried out the monitoring of dehydrogenation device operation under conditions of constant and increasing water consumption. It is shown that the process at rising water consumption in the reactor allows increasing the duration of the device working cycle at average by 15 %.

UDC 66.011

Ivanchina E.D., Chekantsev N.V., Chuzlov V.A., Smolyanova Yu.A.
OPTIMIZATION OF HYDROCARBON MATERIAL COMPOSITION AT ISOMERIZATION OF PENTANE-HEXANE FRACTION USING COMPLEX MATHEMATICAL MODEL HYSYS – IZOMER

The article introduces the method of material composition optimization of pentane-hexane fraction isomerization by regulating the operating parameters of the reactors and separation columns operation using the complex mathematical model HYSYS – IZOMER. The selection of optimal technological conditions of conjugated processes of hydrocarbon catalytic transformation and distillation allows decreasing the content of heptane hydrocarbons and so extending the life cycle of the catalyst SI-2 at the industrial plant L-35-11/300. This conclusion is proved by the results of modeling different operation modes of isomerization reactor and the column. The raw material composition optimization allows carrying out the process due to the decrease of C_{7+} content.

UDC 66.011

Kirgina M.V., Korolenko M.V., Ivanchina E.D., Chekantsev N.V.
OPTIMIZATION OF COMMERCIAL PATROL PRODUCTION PROCESS AT «GAZPROMNEFT-OMSK OIL REFINERY PLANT»

The article introduces the possible variants of optimization of compounding process for high-octane petrol at the enterprise «Gazpromneft-Omsk oil refinery plant» using the computer modeling system «Compounding». The mathematical model for calculating the knock characteristics of petrol considering intermolecular interaction of the mixture components is in the base of optimization.

UDC 541.64:66.095.261.4

Bondaletov V.G., Lyapkov A.A., Ionova E.I.
SIMULATION OF FRACTION C_9 OLYGOMERIZATION OF STRAIGHT-RUN PETROL PYROLYSIS

The authors have carried out the simulation of oligomerization of the principle unsaturated components in fractions 130...200 °C of liquid pyrolysis products in straight-run petrol in toluene under the action of catalytic system $TiCl_4: AlEt_2Cl$ by the results of the kinetic experiments. Considering the data of both material and thermal balance the experimental data were adequately described. The solution of the inverse kinetic problem allowed determining the missing parameters of the model and specifying the values of constants obtained experimentally from the data of the experiment.

UDC 541.64:66.095.261.4

Bondaletov V.G., Lyapkov A.A.
SIMULATION OF THE REACTOR SYSTEM FOR CARRYING OUT THE OLYGOMERIZATION OF FRACTION C_9 OF PETROL PYROLYSIS

The article considers the mathematical model of the reactor system for oligomerization of the main unsaturated components in frac-

tions 130...200 °C of liquid pyrolysis products in straight-run petrol in toluene under the action of catalytic system $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$. It follows from comparison of isothermal and adiabatic reactors that maximal conversion degree is achieved more rapidly in adiabatic reactor at comparative parameters but the peak temperature in adiabatic reactor is in this case higher than 80 °C for all the examined diameters and consumptions of monomer mixtures. It is shown that at the same values of monomer consumption and the reactor length the highest conversion degree is achieved in apparatus with larger diameter.

UDC 54.03

Surkov V.G., Golovko A.K., Mozhayskaya M.V.
THE ACTION OF MECHANICAL EFFECT CONDITIONS ON THE CHANGE OF OIL PARAFFIN COMPOSITION

The article introduces the results of investigation of mechanical effect conditions influence on conversion of high-molecular oil compounds. The increase of intensity and time of mechanical effect results in growth of solid paraffin content in oils. It is shown that mechanochemical treatment of high-paraffin oils at temperatures to 180 °C results in insignificant change in material composition, first of all in decrease of solid paraffin content.

UDC 547-3:552.578.3:66.084.2

Savelyev V.V., Golovko A.K.
MECHANODESTRUCTION OF ORGANIC SUBSTANCE OF OIL SHALE IN WATER AND ETHANOL MEDIA

The article introduces the results of investigation of oil shale organic substance destruction by the example of Khuut-Bulag deposit, Mongolia, at their mechanical treatment in water and ethanol media. It is shown that at shale mechanical treatment in water and ethanol media the bitumoid yield increases from 8 to 33 wt. % in comparison with the original sample. Hydrogen is the main component of gaseous phase formed at shale mechanical treatment; hydrocarbon compounds (oils) are the main compounds of bitumoids. Hydrocarbons in bitumoids are represented mainly by n-alkanes with the number of hydrogen atoms $C_{12}-C_{35}$.

UDC 665.66:665.666.42

Krivtsov E.B., Golovko A.K.
KINETICS OF OXIDATION OF OIL DIESEL FRACTION SULFIDES WITH OZONE-OXYGEN MIXTURE

The article introduces the results of oxidation desulfurization (the combination of oxidation with ozone-oxygen mixture with further adsorption refining) of straight-run diesel fraction with high initial content of sulfur. The article demonstrates the changes in group composition of saturated and aromatic hydrocarbons, sulfides of saturated and aromatic character at sample oxidation and further adsorption refining of the products obtained. The authors have determined the laws of changing the sulfide individual composition occurring at sample oxidation and further solvent refining of the products obtained.

UDC 665.61:553.985:547.91

Vu Van Hai, Serebrennikova O.V.
THE COMPOSITION OF SATURATED HYDROCARBONS OF BITUMENS IN NORTHERN KHAKASSIA

The authors have studied the composition of alkanes, cyclohexanes, pregnanes, steranes, diasteranes, bi-, tri-, tetra- and pentacyclic terpanes of natural bitumens underlying in basalt strata in the north of Khakassia. It is shown that certain varieties of bitumens differ in composition and content of hydrocarbon structures. In hard bitumens the n-alkanes dominate or occur in approximate concentration with steranes and terpanes, in heavy bitumen the sterane and terpane structures are the main ones. The main features of the composition of saturated hydrocarbons in the bitumens examined are conditioned by different composition of the original organic substance, thermal action and biodegradation processes leveling it or determinative in the case of heavy bitumen.

UDC 665.61:553.985:547.91

Serebrennikova O.V., Vu Van Hai, Akhmedova A.R.
**COMPOSITION OF AROMATIC HYDROCARBONS
IN BITUMENS OF NORTHERN KHAKASSIA**

The authors have studied the composition of aromatic hydrocarbons of heavy and hard natural bitumens underlying in basalt strata in the north of Khakassia. Bi-, tri- and tetracyclic condensed aromatic structures are identified in all bitumens. In hard bitumens the pentacyclic, polyphenyls (up to five phenyl rings) and phenyl substituted naphthalenes, phenanthrenes and pyrenes are identified as well. Mono-arenes in hard bitumens are represented mainly by methyl-alkyl-benzenes in heavy bitumens they are represented by aryl-iso-prenoids. The processes of pyrolysis at contact with molten magma have influenced greatly the composition of aromatic hydrocarbons of hard bitumens. The specific conditions of accumulating the original organic substance has affected considerably on composition of aromatic hydrocarbons of heavy bitumens.

UDC 665.613

**Chuykina D.I., Serebrennikova O.V., Russkikh I.V.,
Gulaya E.V., Stakhina L.D., Kadychagov P.B.**
**THE INFLUENCE OF OIL-DISPLACING COMPOSITIONS
ON HYDROCARBON DISTRIBUTION IN THE SYSTEM
OIL – WATER PHASE IN LABORATORY TESTS**

The authors have studied the influence of surface-active substances of oil-displacing compositions on hydrocarbon composition and their distribution in heavy-paraffin crude oil and water phase as a result of thermostat control of the system oil – water (oil – composition) in laboratory tests modeling stratal. It is shown that the occurrence of composition in reaction mixture results in increase of relative content of alkanes C₁₀–C₁₅ both in oil and in water phase.

UDC 542.343+547.27+547.21

Aliev N.U., Sakhatova G.S.
**PARAFFIN-BASE OILS OF KENKIYAK
AND KARAGANDA DEPOSITS AND INDIVIDUAL
COMPOSITION OF THEIR GASOLINES**

The authors have studied the oils of Kenkiyak and Karaganda deposits (Kazakhstan) and analyzed the individual hydrocarbon compositions of their gasolines. Based on this analysis the gasolines of the given oils are recommended as raw materials for reforming.

UDC 542.343+547.27+547.21

Aliev N.U., Sakhatova G.S.
**OXIDATION OF LIQUID PARAFFINS OBTAINED FROM OIL
MIXTURE OF ZHETIBY AND UZEN DEPOSITS (KAZAKHSTAN)**

Optimal parameters of finished liquid paraffin oxidation to the hydroxyl acids extracted from oils of Uzen and Zhetiby deposits were determined by the method of factorial design of experiments.

UDC 547.37.632.954

Aliev N.U., Allamberganova Z.B.
**SYNTHESIS OF PHENOXYACETIC ETHERS
OF SOME ACETYLENIC AMINOALCOHOLS**

Based on acetylenic aminoalcohols and phenoxyacetic, mono- and dichlorophenoxyacetic acids the ester derivatives have been synthesized and their individuality and physicochemical characteristics have been determined using the elemental analysis, TLC, IR- and PMR-spectroscopy. The microbiological tests showed that chlorine-containing ester derivatives possess higher antimicrobial activity in comparison with the phenoxyacetic acid derivatives.

UDC 556.555:550.4

Golushkova E.B., Sagachenko T.A.
**TRANSFORMATION OF LIPID NITROGEN BASES IN LAKE
SEDIMENT UNDER CONDITIONS MODELING THE DIAGENESIS
AND KATAGENESIS PROCESSES**

The article introduces the results of the laboratory tests on the action of all-round compression and thermolysis on modern lake sediment. The stages of sedimentation mass formation in conditions of later diagenesis and katagenesis is characterized by all-round compression and thermolysis. It is shown that oil nitrogen bases are not formed at the stage of later diagenesis. The composition of these compounds is formed at thermal transformation of organic substance of young sediments.

UDC 547.62

**Nguyen Hai Min, Portnaya V.V., Chaikovskiy V.K.,
Sarycheva T.A., Kopylova T.N., Samsonova L.G.**
**SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF THE CONDENSED AROMATIC
HYDROCARBONS USING MICROWAVE RADIATION**

The authors propose to use the microwave reactor for synthesizing iodine-, phenylethynil- and styryl derivatives of the condensed polycyclic hydrocarbons. It is shown that microwave radiation accelerates ten-fold the processes in comparison with the known techniques.

Сведения об авторах

Абрамова Полина Владимировна, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: polya.bozhcko@yandex.ru. Область научных интересов: электрохимические свойства и коррозионная устойчивость наноструктурированных металлов.

Акимов Дмитрий Васильевич 1988 г.р. аспирант кафедры химической инженерии и нефтехимии Университета имени Сулеймана Демиреля, г. Алматы. Р.т.: 8-(727)-291-69-81. E-mail: tpu_akimov@sibmail.com. Область научных интересов: изучение свойств изотопно-чистых материалов и технологии разделения стабильных изотопов.

Алиев Нысанали Ужетбаевич, 1950 г.р., д-р хим. наук, профессор, директор Научно-исследовательского института химической инженерии и нефтехимии Университета имени Сулеймана Демиреля, г. Алматы. Р.т.: 8-(727)-291-69-81. E-mail: aliev_n_50@mail.ru. Область научных интересов: органический и нефтехимический синтез, кинетика реакции, изучение свойств полученных продуктов.

Алламбаергенова Зоя Бакбергенкызы, 1974 г.р., инженер кафедры химической технологии переработки нефти, газа и полимеров Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева. Р.т.: 8-(727)-239-03-32. E-mail: zoyaallambergen@mail.ru. Область научных интересов: органический синтез и изучение свойств полученных соединений.

Амелина Галина Николаевна, 1963 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-91-07 Вн. телефон: 2287. E-mail: amelina@tpu.ru. Область научных

Андреев Генрих Георгиевич, 1934 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 55-59-87. E-mail: gandreev@tpu.ru. Область научных интересов: фторидные технологии, химия и технология материалов современной энергетики.

Андрienko Олег Семенович, 1952 г.р., канд. хим. наук, ст. научн. сотр. Института оптики атмосферы СО РАН г. Томск. Р.т. 49-27-38. E-mail: aos@iao.tsc.ru. Область научных интересов: технологии разделения изотопов, химическая очистка изотопнообогатенной продукции.

Арустамян Алена Самвеловна, студент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-39-44. E-mail: lnm@xf.tsu.ru. Область научных интересов: сложные оксиды кальция и алюминия и материалы на их основе.

Афанасьева Юлия Ивановна, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: afanasjevay@yandex.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.

Ахмедова Александра Расимовна, 1982 г.р., инженер I категории Центра аналитических исследований Сибирского научно-исследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья, г. Новосибирск. Р.т. 8-(383-2) 21-46-94. E-mail: ahmedova-sniiggims@yandex.ru. Область

научных интересов: нефтехимия, органическая геохимия, масс-спектрометрия.

Бакибаев Абдигали Абдиманович, 1960 г.р., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-44-36. E-mail: bakibaev@mail.ru. Область научных интересов: разработка новых путей синтеза биологически активных и других азотсодержащих соединений на основе мочевины.

Балмашнов Михаил Александрович, 1982 г.р., ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-39-82. E-mail: mihab@tpu.ru. Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

Бондалетов Владимир Григорьевич, 1957 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Тел. 56-35-84. E-mail: bondaletovvg@mail.ru. Область научных интересов: переработка отходов химических и нефтехимических производств, синтез нефтеполимерных смол, кинетика реакции, свойства полимеров, лакокрасочные материалы.

Войно Денис Александрович, 1977 г.р., ведущий инженер отдела главного энергетика ООО «Газпром трансгаз Томск». Р.т. 60-31-08. E-mail: D.Voyno@gtt.gazprom.ru. Область научных интересов: природные воды и современные технологии получения питьевой воды.

Ву Ван Хай, 1985 г.р., аспирант кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 49-19-62. E-mail: vuvanhai19852004@yahoo.com. Область научных интересов: нефтехимия, органическая геохимия, выявление закономерностей в составе и свойствах нефтей различных регионов.

Гавриленко Наталья Айратовна, канд. хим. наук, доцент кафедры компьютерных измерительных систем и метрологии Института кибернетики ТПУ. Р.т. 42-04-49. E-mail: gavri-lenko@mail.tsu.ru. Область научных интересов: оптические химические сенсоры, твердофазная спектроскопия, иммобилизованные реагенты.

Головко Анатолий Кузьмич, 1947 г.р., д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-51. E-mail: golovko@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: нефть, углеводороды, алкиларены, нафтеноарены, высокомолекулярные компоненты, состав нефти, строение, переработка, превращения нефтяных компонентов.

Голубчикова Юлия Юрьевна, магистрант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-46-33. E-mail: yugolubchikova@mail.ru. Область научных интересов: наноматериалы и нанотехнологии.

Голушкова Евгения Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: egol74@mail.ru. Область научных интересов: нефтехимия, геохимия, нанопорошки металлов.

- Горчаков Эдуард Владимирович**, 1977 г.р., канд. хим. наук, науч. сотр. ИНОЦ «Золото-платина» Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 42-11-00. E-mail: gorchakov-eduard@mail.ru. Область научных интересов: изучение и определение благородных металлов методом инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопией.
- Грязнова Елена Николаевна**, аспирант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 41-89-14. E-mail: t_elena@mail2000.ru. Область научных интересов: нанотехнологии и наноматериалы, фильтрующие материалы, сорбенты.
- Гулая Елена Владимировна**, канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-62. E-mail: gulaya@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: изучение распределения нефтяных углеводородов в воде и нефти в зависимости от различных факторов.
- Данекер Валерий Аркадьевич**, 1954 г.р., канд. техн. наук, зам. директора ИДО Томского политехнического университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: vad@tpu.ru. Область научных интересов: механофизика, гидравлика, нефтедобыча.
- Долганов Игорь Михайлович**, 1987 г.р., ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: dolganovim@sibmail.com. Область научных интересов: дегидрирование, моделирование гибкой химико-технологической схемы.
- Дудченко Вячеслав Кириллович**, 1947 г.р., канд. хим. наук, эксперт по катализаторам ООО «Томскнефтехим». Р.т. 70-45-69. E-mail: dvk@tnhk.ru. Область научных интересов: катализ, кинетика, промышленная технология производства полиолефинов.
- Дычко Константин Александрович**, 1958 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: dk@xf.tsu.ru. Область научных интересов: органическая масс-спектрометрия, газовая и жидкостная хроматография.
- Дюсекеева Алмагуль Тарбиевна**, 1979 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической и технической химии химического факультета Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан. Р.т. 8-(701)-542-02-06. E-mail: almagul_dyusekeeva@mail.ru. Область научных интересов: синтез и свойства полифункциональных неорганических соединений (материалов), термохимия неорганических соединений.
- Егоров Николай Борисович**, 1974 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-91-40. E-mail: ego@edu.phtd.tpu.ru. Область научных интересов: исследование свойств изотопно-чистых материалов, разделение изотопов, технологии редких и рассеянных элементов и материалов на их основе.
- Жданова Марина Викторовна**, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: marina.zhdanova@mail.ru. Область научных интересов: каталитическое горение.
- Жерин Иван Игнатьевич**, 1955 г.р., д-р хим. наук, профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-91-40. E-mail: gerinii@tpu.ru. Область научных интересов: физико-химические свойства фторидов галогенов, ядерно-топливный цикл, исследование свойств изотопно-чистых материалов.
- Занин Игорь Константинович**, 1987 г.р., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, начальник установки гидроочистки ЛГ-24/7 завода ООО «КИНЕФ», г. Кириши Ленинградской области. Р.т. 8-(913)-689-73-19. E-mail: Zanin_I_K@kinef.ru. Область научных интересов: процессы нефтепереработки и нефтехимии.
- Зильберштейн Тимур Михайлович**, 1978 г.р., вед. науч. сотр. лаборатории нефтехимического синтеза ООО «НИОСТ», г. Томск. Р.т. 28-36-43. E-mail: ztm@niost.ru. Область научных интересов: олигомеризация этилена, кинетика гомогенных каталитических реакций, органический синтез.
- Иванчина Эмилия Дмитриевна**, д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: ied@zmail.ru. Область научных интересов: математическое моделирование и системный анализ процессов переработки углеводородного сырья, моделирование процессов, протекающих на поверхности Pt-катализаторов.
- Ивашкина Елена Николаевна**, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-50-16. E-mail: ivashkinaen@rambler.ru. Область научных интересов: системный анализ и математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии.
- Ильин Александр Петрович**, 1949 г.р., д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-46-33. E-mail: genchem@mail.ru. Область научных интересов: наноматериалы и нанотехнологии.
- Индык Денис Викторович**, 1984 г.р. аспирант кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-91-40. E-mail: indykd@sibmail.com. Область научных интересов: изучение свойств изотопов свинца металлургического, технологии изотопного разделения, переработка изотопной продукции
- Ионов Андрей Рудольфович**, 1962 г.р., зам. начальника производства полипропилена ООО «Томскнефтехим». Р.т. 70-32-19. E-mail: iar@tnhk.ru. Область научных интересов: промышленная технология производства полиолефинов.
- Ионова Елена Ивановна**, 1980 г.р., ассистент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: Ionova@tpu.ru. Область научных интересов: каталитический синтез нефтеполимерных смол, маркетинг химической промышленности.
- Кадычагов Петр Борисович**, 1956 г.р., канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-25-97. E-mail: pkad@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: изучение органических соединений в нефти и нефтепродуктах, хроматомасс-спектрометрия.
- Казанцев Александр Леонидович**, 1987 г.р., аспирант кафедры технологии неорганических веществ химико-технологического факультета Пермского национального исследо-

- вательского политехнического университета. Р.т. 8-(342)-239-16-08. E-mail: itilamid@rambler.ru. Область научных интересов: синтез наноматериалов.
- Калинин Александр Юрьевич**, 1984 г.р., аспирант кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 75-57-44. E-mail: ampiko@mail.ru. Область научных интересов: физическая химия, химия и технология материалов современной энергетики.
- Кардаш Владислав Александрович**, 1984 г.р., инженер лаборатории нефтехимического синтеза ООО «НИОСТ», г. Томск. Р.т. 28-36-43. E-mail: kva@niost.ru. Область научных интересов: олигомеризация этилена.
- Киргина Мария Владимировна**, аспирант кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: iceflame@sibmail.com. Область научных интересов: физическая химия, нефтепереработка, процессы компаундирования моторных топлив.
- Коваль Евгений Олегович**, 1955 г.р., канд. хим. наук, руководитель научно-технического центра ООО «Томскнефтехим». Р.т. 70-45-12. E-mail: keo@tnhk.ru. Область научных интересов: технологии производства полиолефинов.
- Колпакова Нина Александровна**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: nak@tpu.ru. Область научных интересов: теоретическая и прикладная электрохимия, электрохимические методы изучения бинарных сплавов.
- Копылова Татьяна Николаевна**, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией лазерной физики Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете. Р.т. 53-00-43. E-mail: clg@mail.ru. Область научных интересов: физика, оптика.
- Коробочкин Валерий Васильевич**, 1951 г.р., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-39-82. E-mail: vkoobochkin@tpu.ru. Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.
- Короленко Михаил Владимирович**, xxxx г.р., аспирант кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: Korolenko.MV@omsk.gazprom-neft.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов, гетерогенные каталитические процессы.
- Коршунов Андрей Владимирович**, 1970 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: korshunov@tpu.ru. Область научных интересов: дисперсные системы, нанопорошки металлов, наноструктурированные функциональные материалы, физико-химические закономерности протекания гетерогенных процессов.
- Кривцов Евгений Борисович**, 1983 г.р., канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-10-20. E-mail: john@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: процессы глубокого обессеривания дистиллятных фракций нефтей, переработка углеводородного сырья, обогащенного смолисто-асфальтовыми компонентами, изучение строения и реакционной способности нефтяных высокомолекулярных соединений.
- Кривцова Надежда Игоревна**, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: Krivtcova@tpu.ru. Область научных интересов: сорбционная очистка сточных вод от нефтяных примесей, математическое моделирование химико-технологических процессов, каталитическая гидроочистка топлива.
- Лотков Александр Иванович**, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы, зам. директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-26-96. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физическая природа и механизмы фазовых превращений в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах, влияние интенсивной пластической деформации на механизм фрагментации зеренной структуры в сплавах, модифицирование поверхностных слоев сплавов методами электронно-ионно-плазменных технологий.
- Лотов Василий Агафонович**, 1942 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-31-69. E-mail: valotov@tpu.ru. Область научных интересов: исследование в области технологии материалов на основе дисперсных систем, выяснение механизма гидратации и твердения цемента на основе термодинамического подхода, теория и практика процессов формования, сушки и обжига изделий, закономерности получения различных строительных и теплоизоляционных материалов.
- Ляшков Алексей Алексеевич**, 1958 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: alexdes@tpu.ru. Область научных интересов: катионная полимеризация и сополимеризация винильных соединений, математическое моделирование химико-технологических процессов.
- Майер Эдуард Александрович**, 1954 г.р., канд. хим. наук, профессор кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов Томского политехнического университета. Р.т. 70-30-78. E-mail: mea@tnhk.ru. Область научных интересов: катализ, кинетика и технологии производства полиолефинов.
- Мацько Михаил Анатольевич**, 1974 г.р., канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск. Р.т. 8-(383)-326-94-73. E-mail: matsko@catalysis.ru. Область научных интересов: кинетика и катализ полимеризации олефинов.
- Мачехина Ксения Игоревна**, 1987 г.р., аспирант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 41-89-14. E-mail: mauthksu@sibmail.com. Область научных интересов: моделирование природных вод и технологии водоподготовки.
- Машкова Ксения Павловна**, студент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-39-44. E-mail: lnm@xf.tsu.ru. Область научных интересов: сложные оксиды кальция и алюминия и материалы на их основе.
- Мейснер Людмила Леонидовна**, д-р физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-89. E-mail: llm@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, модификация по-

- верхности и покрытий с использованием ионных и электронных пучков, структура и свойства сплавов на основе никелида титана, проблемы биосовместимости металлических материалов.
- Мейснер Станислав Николаевич**, аспирант Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-96. E-mail: msn@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, модификация поверхности и покрытий с использованием ионных и электронных пучков, структура и свойства сплавов на основе никелида титана.
- Мишенина Людмила Николаевна**, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-39-44. E-mail: lnm@xf.tsu.ru. Область научных интересов: сложные оксиды щелочноземельных элементов и алюминия и материалы на их основе.
- Можайская Марина Владимировна**, 1981 г.р., канд. хим. наук, инженер лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-79. E-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: нефть, твердые парафины, высокомолекулярные компоненты, строение молекул.
- Мостовщиков Андрей Владимирович**, 1989 г.р., магистрант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: genchem@mail.ru. Область научных интересов: фазообразование и рост кристаллов в условиях теплового взрыва.
- Мунтеану Дэн**, 1947 г.р., Ph.D, менеджер по техническому сервису химической компании «БАСФ», г. Москва. Р.т. 8-(495)-231-72-90. E-mail: dan.munteanu@basf.com. Область научных интересов: катализаторы, технологии производства полиолефинов.
- Найдёнкин Евгений Владимирович**, 1970 г.р., канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-12-45. E-mail: nev@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: наноструктурированные металлы и сплавы, интенсивная пластическая деформация, диффузионно-контролируемые процессы, сверхпластичность.
- Наливайко Татьяна Михайловна**, студент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-39-44. E-mail: shaldyata@mail.ru. Область научных интересов: сложные оксиды кальция и алюминия и материалы на их основе.
- Нгуен Хай Минь**, 1986 г.р., аспирант кафедры органической химии и технологии органического синтеза ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: nguyenhaiminh0906@yahoo.com. Область научных интересов: химия органических соединений йода.
- Новошинский Иван Иванович**, 1980 г.р., канд. хим. наук, менеджер по продажам ЗАО «БАСФ», г. Москва. Р.т. 8-(495)-231-72-90. E-mail: Ivan.Novoshinsky@basf.com. Область научных интересов: технологии производства полиолефинов.
- Перевезенцева Дарья Олеговна**, канд. хим. наук, доцент каф. общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: dop@tpu.ru. Область научных интересов: электрохимия растворов, физико-химические закономерности протекания гетерогенных процессов в наноструктурированных функциональных материалах, аналитическая химия.
- Пивоваров Дмитрий Александрович**, 1987 г.р., аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-46-33. E-mail: pivovarovda@mail.ru. Область научных интересов: наноматериалы и нанотехнологии.
- Пойлов Владимир Зотович**, 1948 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ химико-технологического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета. Р.т. 8-(342)-239-16-08. E-mail: poilov@pstu.ru. Область научных интересов: синтез наноматериалов, химическая технология минеральных удобрений и солей, синтез катализаторов.
- Портная Виктория Васильевна**, 1985 г.р., магистрант кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: clg@mail.ru. Область научных интересов: синтезы на основе органических соединений йода.
- Псахье Сергей Григорьевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор, член-корр. РАН, директор Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-81. E-mail: sp@ms.tsc.ru. Область научных интересов: методы дискретной механики и их применение для решения задач компьютерного конструирования новых материалов (метод подвижных клеточных автоматов, метод клеточных автоматов, метод молекулярной динамики); разрушение хрупких материалов; формирование динамических дефектов и их роль в процессе деформации и разрушения гетерогенных материалов и структур; нелинейные эффекты в твердых телах при высокоэнергетическом воздействии.
- Романовский Ростислав Владимирович**, 1987 г.р., инженер кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-50-16. E-mail: rvg@tpu.ru. Область научных интересов: промышленный катализ, катализаторы дегидрирования и гидрирования, дезактивация катализаторов.
- Роот Людмила Олеговна**, канд. техн. наук, доцент кафедры общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: tolbapova@tpu.ru. Область научных интересов: физико-химические свойства нанопорошков, химическое связывание азота воздуха.
- Русских Ирина Владимировна**, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-25-97. E-mail: rus@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: изучение распределения нефтяных углеводородов в воде и нефти в зависимости от различных факторов.
- Рустембеков Кенжебек Тусупович**, 1944 г.р., д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической и технической химии химического факультета Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан. Р.т. 8-(700)-419-85-61. E-mail: rustembekov_kt@mail.ru. Область научных интересов: химия и технология халькогенов, синтез и свойства полифункциональных неорганических соединений (материалов), термостабильные неорганические соединения.
- Рыжова Галина Лазаревна**, 1928 г.р., д-р хим. наук, заслуженный профессор Томского государственного университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: dk@xf.tsu.ru. Область научных интересов: переработка и органический анализ природного сырья.
- Савельев Вадим Владимирович**, 1978 г.р., канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории углеводородов и высокомолеку-

- лярных соединений Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-79. E-mail: savel@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: термическая и механохимическая деструкция органического вещества каустобиолитов, структура и состав нефтяных углеводородов.
- Сагаченко Татьяна Анатольевна**, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-21-44. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: химия нефти, гетероорганические соединения, выделение, анализ, генезис.
- Самсонова Любовь Гавриловна**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории фотофизики и фотохимии молекул Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете. Р.т. 53-00-43. E-mail: clg@mail.ru. Область научных интересов: физика, оптика, спектроскопия.
- Саранчина Надежда Васильевна**, канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. Р.т. 56-36-98. E-mail: saranchina@mail.tsu.ru. Область научных интересов: иммобилизованные реагенты, комплексообразование в твердой фазе, твердофазная спектрофотометрия.
- Сарычева Тамара Александровна**, 1952 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: clg@mail.ru. Область научных интересов: синтеза на основе органических соединений йода.
- Сахатова Гюльнара Санкешевна**, 1961 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры общей и органической химии Университета имени Сулеймана Демиреля, г. Аламты. Р.т.: 8-(727)-291-69-81. E-mail: aliev_n_50@mail.ru. Область научных интересов: органический и промышленный органический синтез, нефтехимия.
- Селюнина Лилия Александровна**, аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-08-02. E-mail: SeluninaL@sibmail.com. Область научных интересов: сложные оксиды кальция и алюминия и материалы на их основе.
- Сергеев Виктор Петрович**, д-р физ.-мат. наук, зав. лабораторией материаловедения покрытий и нанотехнологий, зам. директора по научно-производственной работе Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-14-81. E-mail: retc@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: ионно-плазменное наноструктурирование поверхностных слоев материалов и создание наноструктурных покрытий, физика упрочнения материалов, устройства ионно-плазменной обработки материалов и нанесения покрытий.
- Серебренникова Ольга Викторовна**, д-р хим. наук, профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ, зав. лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-27. E-mail: ovs@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: органическая геохимия и нефтехимия, выявление закономерностей в составе, строении и распределении отдельных классов хемофоссилий в горючих ископаемых.
- Скворцев Евгений Михайлович**, 1974 г.р., главный специалист Научно-технического центра ООО «Томскнефтехим». Р.т. 70-30-38. E-mail: sevm@tnhk.ru. Область научных интересов: технологии производства и переработки полиолефинов.
- Смирнов Алексей Павлович**, 1952 г.р., ст. науч. сотр. кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-31-69. E-mail: lab024@yandex. Область научных интересов: геохимия природных систем.
- Смолянова Юлия Аркадьевна**, студент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: murphy_1@mail.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов, гетерогенные каталитические процессы.
- Стахина Лариса Дмитриевна**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-62. E-mail: sl@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: нефтехимия, выявление закономерностей в составе и свойствах нефтей в результате воздействия техногенных факторов.
- Суворова Владлена Владимировна**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории нефтехимического синтеза ООО «НИОСТ», г. Томск. Р.т. 28-36-43. E-mail: svv@niost.ru. Область научных интересов: олигомеризация этилена, органический синтез.
- Сунгатулин Альфред Рашидович**, ведущий технолог лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-58. E-mail: alfred@mail2000.ru. Область научных интересов: устройства ионно-плазменной обработки материалов и нанесения покрытий, технологии ионно-плазменного наноструктурирования поверхностных слоев материалов и создания наноструктурных покрытий.
- Сурков Владимир Григорьевич**, 1948 г.р., канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-51. E-mail: sur@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: наноразмерные порошки металлов, механохимия, нефть, углеводороды, высокомолекулярные компоненты, состав, строение, переработка.
- Татарушиков Антон Андреевич**, 1990 г.р., студент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: fotoncat@yandex.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.
- Трубченко Алексей Александрович**, 1987 г.р., инженер-химик научно-технического центра ООО «Томскнефтехим». Р.т. 70-45-69. E-mail: keo@tnhk.ru. Область научных интересов: катализ, кинетика и технологии производства полиолефинов.
- Тюнина Марина Александровна**, 1983 г.р., аспирант кафедры органической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: Marinda@gambler.ru. Область научных интересов: переработка и анализ природного сырья, хроматография.
- Усольцева Наталья Васильевна**, инженер кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-39-82. E-mail: usoltseva.nv@mail.ru. Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.
- Устинова Эльвира Маратовна**, аспирант кафедры физической и аналитической химии, инженер кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института при-

- родных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-36-06. E-mail: emg87@mail.ru. Область научных интересов: разработка методики на определение платиновых металлов в рудах.
- Францина Евгения Владимировна**, канд. техн. наук, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: evf@tpu.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.
- Хасанов Виктор Вазикович**, 1960 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: xasanov@xf.tsu.ru. Область научных интересов: биохимия, органическая масс-спектрометрия, газовая и жидкостная хроматография.
- Чайковский Витольд Казимирович**, 1951 г.р., д-р хим. наук, профессор кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: clg@mail.ru. Область научных интересов: органические соединения йода.
- Чеканцев Никита Витальевич**, 1985 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: domik86nik@mail.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов, гетерогенные каталитические процессы.
- Чузов Вячеслав Алексеевич**, 1991 г.р., студент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: sonicsky24@gmail.com. Область научных интересов: математическое моделирование процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.
- Чуйкина Дарья Ивановна**, вед. инженер лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-25-97. E-mail: dichuikina@mail.ru. Область научных интересов: нефтехимия, выявление закономерностей в составе и свойствах нефтей, подвергнутых различным превращениям в пластах.
- Шенфельд Борис Евгеньевич**, 1941 г.р., д-р техн. наук, директор ФГБУ УралНИИ «Экология», г. Пермь. Р.т. 8-(342)-245-34-01. E-mail: adm@ecology.perm.ru. Область научных интересов: процессы и аппараты химических производств, экология.
- Шиян Людмила Николаевна**, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 41-89-14. E-mail: lshiy-an@rambler.ru. Область научных интересов: получение нановолокон AlOON и исследование их сорбционных свойств, модифицирование и современные технологии получения питьевой воды.
- Шулепов Иван Анисимович**, 1954 г.р., канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаб. ЦИСМ Физико-технологического института ТПУ. Р.т. 42-39-63. E-mail: shulepovia@tpu.ru. Область научных интересов: физико-химические свойства поверхности, ионно-плазменные технологии, вакуумные системы.
- Яворовский Николай Александрович**, 1941 г.р., канд. техн. наук, зав. лабораторией № 12 Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 41-69-76. E-mail: jahivolt@mail.tomscknet.ru. Область научных интересов: электрофизика, электрический разряд в многофазных средах, очистка воды, нанопорошки и наноматериалы.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Принимаются статьи, подготовленные в MS Word-2003 (файл и распечатка). Статья должна быть подписана авторами и иметь сопроводительное письмо на бланке организации.

Объем статьи до 8 стр., включая рисунки и таблицы, размещенные в тексте по упоминанию. Размер бумаги А4, поля по 25 мм. Текст в 1 интервал **без переносов, лишних пробелов и абзацных интервалов**, шрифт Times New Roman, 12 пунктов. Файлы рисунков (в градациях серого) в jpg, tif, cdr или иных форматах редакторов Photoshop, Corel Draw с разрешением 300 dpi прилагаются к статье. Рисунки и таблицы: **Рис. 1. Название; Таблица. Название.** Кавычки вида «...». Интервалы – 1,2...1,8 мм или 5–7 шт. Формулы – в MathType, настройка по умолчанию. Нумеруются только те формулы, на которые есть ссылка в тексте.

Курсивом – буквы латинского алфавита, кроме входящих в имена собственные, обозначения стандартных математических функций и химических элементов ($U_{пр.}$, Φ_i , но Al_2O_3 , $\cos\alpha_i$, \max , \lg , «BASF»). Векторы – полужирным курсивом. Список литературы – по ГОСТ Р 7.0.5-2008 (см. пример). Литература – по упоминанию: [1, 2], [2. С. 245], [3–7].

УДК 621.37 (Пример оформления статьи)

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГУЛИРОВКИ

И.И. Иванов, П.П. Петров*

Томский политехнический университет

*ОАО «Центр», г. Москва

E-mail: ivanov@tpu.ru

Показана возможность расчета ... Установлено, что ... Сделан вывод о том, что ... (Аннотация, 10 кегль).

Ключевые слова (ниже ключевые слова на английском языке):

Усилительный каскад, регулировка тока.

В [1, 2] показано, что усилительный каскад с автоматической регулировкой потребляемого тока (АРПТ) позволяет получить ...

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фамилия И.О. Название книги. – М.: Издательство, 2012. – 123 с.
2. Название книги / под ред. И.О. Фамилия. – М.: Издательство, 2012. – 123 с.
3. Фамилия И.О. Название статьи // Журнал. – 2012. – Т. 316. – № 4. – С. 71–77.
4. Фамилия И.О. Название диссертации: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2008. – 19 с.
5. Название изобретения: пат. 2000000 Рос. Федерация. № 2009129009/10; заявл. 27.07.10; опубл. 10.10.12, Бюл. № 4. – 3 с.
6. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование конференции: Труды VII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. – Томск, 2012. – Т. 1. – С. 226–228.
7. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование ресурса. 2012. URL: <http://www.tpu.ru/html/izvestia.htm> (дата обращения: 25.09.2012).

Поступила 25.04.2012 г.

Сведения об авторах:

Иванов Иван Иванович, 1975 г.р., канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры автоматизации и компьютерных систем Института кибернетики ТПУ. Р.т. 22-22-22. E-mail: ivanov@tpu.ru. Область научных интересов: анализ...

Редактирование и корректура *А.С. Глазырин*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Перевод на англ. язык *С.В. Жаркова*

Подписано к печати 19.11.2012. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 24,7. Уч.-изд. л. 22,3.
Заказ 1305-12. Тираж 500 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. Тел./факс: 8(3822) 563-291, www.tpu.ru, izv@tpu.ru