TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ХХТ-2019

20–23 мая 2019 г.

г. Томск

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

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XX Международной научно-практической конференции
имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых

20–23 мая 2019 г.

Томск 2019

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
Х46 XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 20–23 мая 2019 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 634 с.

ISBN 978-5-4387-0870-4

В сборнике представлены материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». В материалах сборника обсуждаются современные проблемы химии и химической технологии. Большое внимание уделено исследованиям в области лекарственных средств, материалов специального назначения, оценке экологического состояния химических производств. Значительная часть докладов посвящена синтезу органических веществ и материалов современной энергетики. Описаны различные математические подходы для моделирования процессов и аппаратов химической технологии, для повышения производительности топливных производств.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

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

ISBN 978-5-4387-0870-4
© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 28

Ренессанс Химии Ацетилена. Новые страницы 28
С.Ф. Василевский, А.А. Степанов

СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 30

Оптическая система для наблюдения процесса горения нанопорошков 30
А.А. Аверкиев, Линь Ли, Ф.А. Губарев

Получение ферритов Ni, Co и Cu по керамической и золь-гель технологиям с применением микроволнового излучения 31
Г.Р. Азимова

Функционализация детонационного наноалмаза как способ увеличения проводимости композитов на их основе 33
Д.В. Алексеев

Оценка зависимости плотности заготовок из кварцевой керамики после обжига от содержания в шликере коллоидного компонента 34
А.А. Анашкина, М.С. Моторнова

Получение сплава Fe-Co методом электрического взрыва проводника 35
А.А. Барышников, М.Н. Титов

Исследование седиментационной устойчивости природного перлита в водной дисперсионной среде 37
Е.А. Баскакова, И.В. Морозов

Теплоизоляционный пористый материал из отходов обогащения медной руды 38
И.В. Беляева, А.П. Семке

Состав и структура спеченного материла на основе диборида гафния и алюминия 39
С.А. Белякович

Влияние добавки каолина на азотирование ферросиликоалюминия в режиме СВС 40
К.А. Болгару, А.А. Регер

Влияние алюмосиликатных микросфер на коэффициент теплопроводности силикатного покрытия 42
В.Ю. Боровой

Извлечение металлов из отходов горнодобывающих производств с помощью энергии гидроимпульсного разряда в комплексе с другими электрохимическими методами 43
А.С. Борсынбаев, Х.Б. Омаров, А.М. Пудов, Д.А. Кайкенов, Д.Т. Садырбеков, А.А. Айнабаев, А.А. Муратбекова

Транспортные свойства $Gd_{1,7}Li_{0,3}Zr_2O_{6,7}$ 44
А.Ф. Бузина, И.А. Анохина, И.Е. Анимица

Кальцийфосфатные матриксы, используемые в изготовлении хирургических имплантатов для целей регенеративной медицины 46
О.А. Бурцева, Ю.С. Лукина, Н.В. Свентская

Влияние состава электролита на структуру осажденных слоев золота в производстве микроэлектроники 47
М.С. Вайсбеккер, Т.П. Бекезина, Т.Н. Останина, О.Н. Минин

Плазмохимический электроразрядный синтез многослойных углеродных нанотрубок 48
Ю.З. Васильева, А.Я. Пак

Фазовый состав и электрокаталитические свойства феррита меди (II), полученного методом соосаждения в этиленгликоле 49
Я.А. Висурханова

Физико-химические основы разработки новых низкокобальтовых магнитотвердых Fe–Cr–Co сплавов 51
Т.А. Вомпе

Двойная перекристаллизация, как метод повышения произво-дительности при синтезе монокристаллов AgCl–AgBr 52
Р.А. Гагарин, Е.Э. Лекомцева, П.О. Синотова, Ф.С. Штумф

Получение строительных материалов для дорожной отрасли на основе буровых шламов 53
В.Р. Галеев

Оксалатные комплексы Pd (II) с неблагородными металлами как предшественники биметаллических систем 55
И.А. Гаркуль

Электрохимические свойства ПЭО-покрытия на поверхности сплава алюминия 1579 со сварным швом 56
А.С. Гнеденков, И.Е. Вялый, А.А. Соколов

Разработка процесса получения оксида марганца (IV) из отработанных химических источников тока марганцево-цинковой системы 57
Е.Б. Годунов

ИК-спектроскопическое исследование композиций на основе щелочеактивированной золы ТЭЦ 58
А.С. Голосова, С.Н. Иванова, Н.Н. Клименко

Исследование магнитных свойств гетерофазных продуктов системы «Fe–O», синтезированных плазмодинамическим методом 60
М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман

Получение соединений висмута высокой чистоты для техники и медицины 61
А.С. Даминов[1]

Электрохимические методы исследования межкристаллитной коррозии нержавеющей стали 12Х18Н10Т 62
А.Н. Додонова

Способ получения композитного сорбента $CoFe_2O_4$ для извлечения урана (VI) из водных сред 63
А.Н. Драньков, Е.К. Папынов, В.Ю. Майоров, С.И. Иванников

Изучение десорбции платины с сорбентов анионного типа и способы извлечения платины из десорбатов 65
А.Р. Дыба, Р.Г. Калинин

Влияние компонентного состава на свойства циркониевой фильтрующей керамики 66
Е.В. Дьяконова, Н.А. Романенкова, К.С. Камышная

Влияние ингибиторов на коррозию крупнокристаллической и наноструктурированной стали 68
М.Е. Егамкулов, Е.Ю. Головина

Влияние кратности обработки на свойства композиционных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 69
В.С. Егоркин, И.Е. Вялый, Н.В. Изотов

Получение ультрадисперсной добавки из отходов готовых бетонных смесей 70
Е.С. Егоров

Температурные зависимости давления пара для калия на основе концепции хаотизированных частиц 71
И.А. Елеуова

Сферолито-сетчатая модель структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава 73
А.М. Игнатова

Разработка электролизера для непрерывного получения компактной меди из водных растворов 74
Е.С. Колесников

Влияние пластифицирующих добавок на структуру цементного камня 75
И.В. Корчунов, С.Е. Перепелицына

Исследование гидродинамических характеристик вихревой контактной ступени для интенсификации денитрации отработанных кислот 77
В.С. Костин, Р.Р. Мусин

Исследование агрегативной устойчивости углеродных нанотрубок в водной дисперсионной среде 78
А.В. Крючкова, К.В. Нечаев

Влияние относительного содержания одностенных УНТ на механические свойства композитов на основе кубического диоксида циркония 79
А.А. Леонов, В.Д. Пайгин, В.А. Цуканов

Исследование взаимодействия хлора с раствором карбамида 81
А.В. Летуев

Получение сферических композитов MoO_3–TiO_2–SiO_2 с использованием анионитов гелевой структуры 82
К.В. Лисица

Оптимизация по содержанию присадок в кислотном составе на примере ингибитора кислотной коррозии и стабилизатора железа 83
А.А. Лукин

Синтез неорганических пигментов в волне горения методом СВС 84
О.В. Львов

Синтез твердого электролита $Li_{6,9}La_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ 86
Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина

Структура и термическая стабильность лантан-силикат-замещенных апатитов 87
С.В. Макарова

Получение композита графит/серебро/хлорид серебра и применение его в качестве материала для биосенсоров 88
И.А. Мальбахова

Синтез и исследование теплоемкости манганита иттрия допированного магнием и хромом 89
М.М. Матаев, Ж.И. Турсинова, М.Р. Абдраймова, К.Ж. Сейтбекова

Разработка метода прямого плазмодинамического синтеза диоксида титана 90
Д.А. Нанзанов, Ю.Н. Вымпина

Исследование механических характеристик керамики на основе ультрадисперсного карбида кремния 91
А. Насырбаев, С.О. Погорелова

Кластерно-ассоциатная модель вязкости карбоната натрия 92
С.И. Нямцу

Корреляция между степенью допирования марганцем TiO_2-анатаз и его электрохимическими характеристиками 94
Д.П. Опра, А.А. Соколов, А.Б. Подгорбунский

Влияние температурного режима спекания на структуру керамики на основе нитрида кремния и нитрида алюминия 95
А.С. Орехов, А.А. Дитц

Извлечение ванадия из титаномагнетитовых руд Чинейского месторождения 96
В.В. Орлов, Р.О. Медведев

Исследование процессов спекания природного магний-силикатного сырья 97
Н.В. Пащенко, Ш.М. Шарафеев

Проблема сохраняемости бетонных смесей 99
С.Е. Перепелицына, И.В. Корчунов

Атомно-слоевое осаждение плёнок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ из паров трис(метилциклопентадиенила) скандия (III), тетрахлорида титана (IV) и воды 100
Д.Е. Петухова, И.Б. Мищенко

Исследование механических характеристик керамики на основе диборида титана 101
С.О. Погорелова, А. Насырбаев

Синтез огнеупорных покрытий на основе хром-алюмо-фосфатных связующих 102
К.Е. Попова

Исследование свойств портландцемента с добавкой тонкомолотого перлита 104
Д.В. Потаев, Д.А. Замелин

Влияние термической обработки на микротвердость никель-фосфорного покрытия, полученного при совместном химическом и электрохимическом нанесении 105
И.А. Рогова

Разработка сорбционного материала для очистки воды от ионов фтора и исследование его свойств 106
А.Ю. Рыбаченко, Д.В. Мартемьянов, Д.А. Кухарь

Исследование закономерностей процесса разложения апатита смесью кислот 107
Р.Ф. Сабиров, Ю.Н. Сахаров

Получение высокочистого диоксида кремния из жидкого стекла 109
М.Н. Салимжанова, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин

Синтез и исследование гексафторосиликатных комплексов некоторых d-металлов с никотинамидом 110
В.А. Санникова

Исследование радиопоглощающих свойств композиционного материала в терагерцовом диапазоне частот 111
В.И. Семенова

Структурные и оптические свойства монокристаллов ниобата лития, выращенных из шихты легированной бором 113
Н.В. Сидоров, Р.А. Титов

Zr^{4+}/F^--замещенные производные диоксида титана: Синтез и электрохимическое поведение 114
А.А. Соколов, Д.П. Опра, А.Б. Подгорбунский

Электрофизические свойства наноструктурированных материалов на основе допированного ниобием диоксида титана 115
А.А. Соколов, А.Б. Подгорбунский, Д.П. Опра

Повышение прочности материалов строительного назначения на основе щелочеактивированного доменного шлака 116
Я.А. Строкова

Физико-химические свойства сорбентов на основе железа 118
Д.В. Струговцов

Получение фильтровального материала для очистки воды от *Escherichia coli* и изучение его свойств 119
Е.С. Сыромотина, Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников

Расчет оборудования для непрерывной технологии синтеза активных веществ для металлопористых термоэлектронных катодов 120
Д.С. Тасмасыс, Ю.Б. Швалев

Оксалат висмута–аммония: получение, состав, свойства 121
Д.Э. Фазылбекова

Получение и исследование неорганических наноматериалов для биомедицинских применений 122
В.К. Фоменко

Анализ возможности получения объемных керамических материалов на установке искрового плазменного спекания в системе алюминий-кислород 124
А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков

Исследование процессов деструкции водных растворов метиленового голубого и диклофенака в плазме СВЧ-разряда 125
А.А. Цхе

Астраханская сера и ее свойства 126
В.С. Чекрыжов

Твердоэлектролитные материалы, полученные гетерогенным допированием сульфидпроводящего $BaSm_2S_4$ 128
Ю.А. Четвертных, М.А. Пентин, М.Ю. Ромашова, Е.А. Пинаева

Метод получения мононитрида ниобия сжиганием смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в жидком азоте 129
А.О. Чудинова

Ванадийциркониевые пигменты на основе активированного в плазме циркона 130
Ш.М. Шарафеев

Анализ образования полых микросфер в условиях низкотемпературной плазмы 131
В.В. Шеховцов, Р.Е. Гафаров, О.Г. Волокитин

Особенности сорбционного извлечения иридия волокнами ФИБАН 132
А.А. Широкая

Влияние эксплуатационных нагрузок на структуру и свойства литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита 133
М.В. Юдин, А.М. Игнатова

Влияние параметров структуры на механические свойства литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита 135
М.В. Юдин, А.М. Игнатова

Коррозионная стойкость литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита 136
М.В. Юдин, А.М. Игнатова

СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 138

Синтез и фармакологические свойства новых производных 1,4-бензодиазепина 138
В.И. Павловский

Высокоспиновые органические молекулы 139
Е.В. Третьяков, Н.М. Трошкова, Ю.А. Тен, Л.Ю. Гурская, С.И. Живетьева, И.А. Заякин, Е.В. Пантелеева, П.А. Федюшин

Ферменты репарации как мишень при химиотерапии глиобластомы 140
О.И. Яровая

Синтез и свойства адамантилсодержащих производных 5,6-хинолиндиаминов 141
А.А. Абрамов, М.В. Кулагина

Получение наночастиц пролонгированного действия противоопухолевого препарата «Тамоксифен» 142
А.А. Агдарбек, Л.Ж. Жапарова, Е.М. Тажбаев

Функционализация поверхности скэффолдов на основе титанового сплава Ti_6Al_4V с использованием арендиазоний тозилатов 143
У.Р. Алашева, Е.В. Свиридова, Е.А. Чудинова

Получение и исследование физико-химических свойств 1-оксидопиридиндиазоний сульфонатов 144
Н.С. Антонкин

Синтез 2-(алкиламино)этилдитиокарбаматов натрия на основе этилендиамина 146
И.Н. Ануарбекова

Взаимодействие функционально замещенных гидразинов с 2-гидроксимино-3-оксобутаналем 147
А.С. Ашихин

Синтез и люминесцентные свойства комплексов на основе галогенидов меди (I) и трис(2-пиридил)фосфина 148
А.Ю. Баранов

Новые карбоновые кислоты – производные бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов 149
Н.П. Бурлуцкий

Поиск эффективных окислительных реагентов на основе 2-иодбензолсульфокислоты 151
И.А. Бычкова, И.А. Миронова

Синтез новых диарилиодониевых солей 4-(арилиодоний)бензолсульфонатов 152
К.А. Васильева, В.К. Легкодер

Синтез, особенности структуры и реакционной способности производных поливалентного иода на основе 2-(2-иодпиридил)-бензимидазола 153
Ю.А. Власенко

Получение производных фенолов, содержащих бензотриазольный заместитель 154
С.В. Воробьев

Получение терминальных бутадииновых производных вердазильных радикалов 155
Д.Е. Воткина, П.В. Петунин, М.Е. Трусова

Подбор оптимальных условий синтеза наноносителей противоопухолевого препарата «Циклофосфамид» 157
Н.Ж. Газизова, Т.С. Жумагалиева, Е.М. Тажбаев

Синтез новых тритерпеноидов лупанового ряда, модифицированные по циклу А 158
М.А. Громова

Исследование взаимодействия аминокислот с наночастицами Si/SiO_2, полученными методом лазерной абляции 159
А.А. Грушевская, С.В. Юнакова, А.В. Ли

Выделение природного тритерпеноида бетулина из березы киргизской *Betula kirghisorum*, эндемичного растения Республики Казахстан 161
О.В. Демец

Синтез арилсульфонатов через реакцию диазотирования в присутствии трифторметансульфокислоты 162
К.Д. Ерин, А.Н. Санжиев

Синтез ароматических солей диазония, содержащих тетраалкильную группу 163
Е.А. Жидкова

Подходы к новым биологически активным синтетическим аналогам куркумина 164
С.С. Жумакова, Д.О. Макашева, Ж.А. Кошетова

Исследование фосфорилирования производных пиразола 165
С. Жусупов, А.С. Олжабаева

Синтез и исследование реакционной способности псевдоциклических реагентов поливалентного иода (III) на основе арилбороновых кислот в присутствии воды 167
К.М. Изосимова

Синтез биологически активных соединений ряда N-этоксиэтилпиперидина 168
У.Б. Исаева

Синтез, строение и антирадикальная активность новых гидразонов изоникотиновой кислоты 169
Г.Ж. Карипова

Внутримолекулярная каталитическая циклизация альдоксимов с участием поливалентного иода (III) 170
И.А. Карташов

Новые реакции бетулина с оксикарбоновыми кислотами 171
К.М-Ж. Кимбаев

Новые подходы к синтезу N-арилбензолкарбоксимидамидов 173
Д.А. Колесник, М.Ф. Чернышов

Получение полифторированных 1,1-дифенилэтанов из перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 174
В.В. Комаров

Исследование термодинамического равновесия в олеуме методами теории функционала плотности 175
И.В. Кондраков, Е.Ю. Кондракова, И.В. Бабайцева, А.В. Тришина

Синтез и доказательство строения N-алкилзамещённых 4-нитрозопиразолов на основе изонитрозометоксиацетилацетона 176
П.В. Кульнева

Синтез фторсодержащих имидазолозамещенных аминофосфонатов 178
А.Б. Қалдыбаева, А. Дулатбаев, А.Е. Малмакова

Получение фумарата висмута (III) 179
Е.Е. Лунёва

Синтез новых производных бетулонового альдегида 180
Л.А. Лычковский

Равновесие жидкость–жидкость в четверных системах этанол–этилпропаноат–хлорид холина–глицерин, пропанол–пропилпропаноат–хлорид холина–глицерин, бутанол–бутилпропаноат–хлорид холина–глицерин 182
Д.А. Любичев

Исследование фазового поведения и прогноз разделения смеси циклогексен–вода–циклогексанон–НМП 183
М.А. Маевский, А.Ю. Смирнов

Получение соединений поливалентного йода на основе терефталевой кислоты 184
К.Р. Марупова, Е.В. Ужегова

Синтез жёстких лигандов на основе имидазола 185
Р.Д. Марченко

Синтез и исследование структуры высокореакционноспособных водорастворимых окислительных реагентов поливалентного иода 186
И.А. Миронова

Реакции производных трифламида в окислительных условиях 188
М.Ю. Москалик, В.В. Астахова, А.С. Ганин

Синтез пиридилкамфоросульфонатов и определение их хорошей уходящей способности 189
Н.Б. Мусалиев, А.Н. Санжиев

Модификации галодифа аминокислотами через реакцию ацилирования 191
Е.С. Обернихина, В.В. Штрыкова

Электроактивные мономеры и полиимиды с пендантными группами на основе 9H-тиоксантен-9-она и его S-оксида: электрохимические и термические свойства 192
Д.С. Одинцов

Исследование реакции аллильного бромирования пиррола Кнорра 193
А.С. Олжабаева, С. Жусупов, Б. Жаппасова, Э. Дарина

Синтез смешанных азол-карбоксилатных лигандов на основе адамантана и их применение для построения металл-органических координационных полимеров 194
Д.И. Павлов, Т.С. Сухих, А.С. Потапов

Синтез 2-аминотиазола взаимодействием тетраацетилгликолурила с тиомочевиной в присутствии йода 195
С.Ю. Паньшина, С.И. Горбин

Разработка способа синтеза прекурсора – производного октреотида для радиофармацевтических препаратов 197
Е.В. Подрезова, В.В. Боденко

Молекулярные комплексы и координационные полимеры Ag(I) с (2-тиазолил)сульфидами: синтез и люминесцентные свойства 198
М.И. Роговой

Арилировани алканов с использованием арендиазоний тозилатов 199
Е.В. Романенко, К.А. Никифорова, М.Е. Трусова

Ацилэтинилпирролы в синтезе ранее неизвестных функционализированных пиррол-пирроновых ансамблей 200
И.В. Салий, М.Д. Гоцко, Л.Н. Собенина

Получение хлорзамещенных производных N-карбамоил-N'-бензгидрилглицина 202
Ч.М. Салчак, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок

Синтез и исследование физико-химических свойств гетероарилдиазоний камфоросульфонатов и гетероарилдиазоний п-толуолсульфонатов 203
А.Н. Санжиев

Синтез новых металлорганических координационных полимеров, содержащих в структуре лиганда поливалентный йод 204
О.В. Семёнов, С. Чамчуен

Новый подход к синтезу полиаллиловых спиртов и их карбонатов 205
А.М. Семенова, А.В. Пестов

Синтез 1,2,4-оксадиазолов, содержащих алкенильный фрагмент 206
В.В. Сиднева, М.В. Тарасенко, С.В. Байков

Комплексные соединения цинка и кадмия с производными бис(азолил)алканов: синтез, строение и люминесцентные свойства 208
К.С. Смирнова

Синтез новых 30-аминопроизводных бетулина 209
А.Н. Соломоненко

Разделение смеси вода – пропионовая кислота гетероазеотропной и экстрактивной ректификацией 210
А.А. Сотников

Фитохимическое сравнение коры ивы, осины и тополя 212
А.А. Степанова

Технология экологичного крашения целлюлозных материалов с использованием золь-гель метода 213
Ф.Р. Ташмухамедов

Синтез хиральных 3-метил-1-арил-1Н-пиразоло[3,4-b]пиридинов 214
Ю.П. Устименко

Исследование кислотно-катализируемого дезацетилирования пер-ацетилированных гликопиранозидов 216
К.М. Файсканова, Е.В. Степанова, Р.Т. Насибуллин, Р.Р. Валиев

Изучение фракций гуминовых кислот спектральными методами 217
А.В. Цупко, К.А. Братишко, Д.А. Михалев, М.В. Зыкова

Исследование каталитической активности иерархических титансодержащих силикалитов с различным соотношением микро/мезопор 218
И.Д. Чужайкин, А.Е. Федосов, Е.В. Ларин

Синтез нового серосодержащего производного винил-функционализированного дендримера первого поколения на основе октавинилсилсесквиоксана 220
Е.А. Шаршина, М.В. Тутов

СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 222

Construction of a Composite Film Electrode on a Filter Membrane for Electrochemical Detection of Chlorpromazine 222
J. Fontes, R. Pfeifer, J. Barek, V. Vyskočil

Определение глутатиона на углеродсодержащих электродах, модифицированных сорбционныIми материалами с солями Ni и Fe методом вольтамперометрии 223
А.У. Айткулова, А.О. Гусар

Простой метод оценки свежести воды 224
О.А. Акентьева, В.А. Байкалова, Т.С. Лалетина

Влияние природы полиамина на сорбционные характеристики нековалентно модифицированных неорганических оксидов по производным 8-оксихинолина 226
Р.В. Алоферeнко

Исследование ионной проводимости солей тетра-н-бутиламмония 227
Н.Б. Асанбаева

Влияние кислотно-основных свойств сокатализатора на каталитическое поведение $Au/La_2O_3/TiO_2$ в реакции жидкофазного окисления бетулина 228
А.Р. Буачидзе, Е.Г. Пакриева, Е.Н. Колобова

Исследование электрохимических свойств производного индолинона 229
Д.А. Вишенкова

Оценка возможности использования промежуточного заданного разделения смеси ацетон–метанол–этанол–изопропанол 230
И.С. Гаганов

Исследование электропроводности стекол системы WO_3-SiO_2-P_2O_5 231
Р.Р. Галиев, С.В. Першина, С.Г. Власова

Исследование углеводородного состава эпикутикулярного слоя личинок колорадского жука (*Leptinotarsa decemlineata*) на разных стадиях онтогенеза методом ГХ/МС 233
М.Д. Ганина

Вольтамперометрическое определение карбарила на импрегнированном электроде, модифицированный углеродными чернилами 234
А.С. Гашевская, М.А. Малова

Жидкофазное гидрирование фурфурола на золото- и палладийсодержащих катализаторах 235
Д.Ю. Герман, А.А. Горбунова, А.Р. Буачидзе, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева

Адсорбция азопроизводных салициловой кислоты на поверхности руд цветных металлов 236
В.О. Гоголишвили

Ag-содержащие цеолитные катализаторы процессов поликонденсации гликолевой кислоты и полимеризации гликолида 237
А.А. Горбунова, Д.Ю. Герман

Масс-спектрометрия изотопного состава урана и плутония в ядерных материалах 239
В.О. Громов[1]

Возможность метода вольтамперометрии для модификации стеклоуглеродного электрода арилдиазониевыми солями 240
А.О. Гусар

Оценка характеристик ДПТ разряда при введении германийсодержащих проб 241
Т.Я. Гусельникова

Термодинамика сорбции ионов цинка (II) на природном цеолите месторождения Хонгуруу 242
Е.В. Дагаева

Исследование эффективности использования антинакипина для уменьшения образования накипи 243
А.П. Дедова

Влияние условий кристаллизации на структуру стеклокерамического электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ 245
М.Ю. Дзюба, С.В. Першина

Совместная экстракция палладия 1,2,3-бензотриазолом в присутствии ионов цветных металлов 246
С.А. Заболотных, К.О. Гилева

Определение содержания индометацина в лекарственных формах методом флуориметрии и спектрофотометрии 247
М.Е. Звягинцева

Разработка методики определения изотопных отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ в образцах биогенного апатита методом МК ИСП-МС 248
А.В. Касьянова

Микроволновая пробоподготовка пищевых продуктов для определения металлов 250
В.В. Ким, А.О. Гусар

Обработка внутренней поверхности кварцевых капилляров для получения газохроматографических колонок высокого качества 251
Н.В. Когай

Определение содержания в бензине металлов, используемых в антидетонационных присадках 252
А.А. Котлова

Исследование комплексообразования гиалуроновой кислоты с катионными красителями 253
Е.А. Крайнюкова

Создание сенсора на основе оксида графена для детектирования многокомпонентных органических соединений 254
А.А. Липовка, Е.В. Дорожко, В. Пракаш, А. Аль-Хамри, Е.С. Шеремет

Определение содержания витамина D3 в различных лекарственных формах 255
А.А. Лукина

Исследование аналитических возможностей комбинированной методики для анализа кадмия 257
О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, Н.С. Медведев

Применение лепестковых диаграмм в тест-методах анализа 258
А.В. Маракаева

Исследование кинетики электродного процесса восстановления галонала методом вольтамперометрии 259
О.Л. Мезенцева

Растворимость сульфата натрия в водно-изопропанольных растворах при 25 °С 260
А.А. Набиев

Флуориметрический способ определения пищевой вкусоароматической добавки хинина в напитках-тониках 261
А.А. Николаева

Определение полярных компонентов в пластичных курительных смесях содержащих синтетические каннабиноиды методом хромато-масс-спектрометрии 262
А.В. Оберенко, С.А. Сагалаков

Особенности пробоподготовки при анализе кварцита методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии 264
М.С. Остапенко

Электрохимическое восстановление ряда модифицированных тиоксантенонов 265
В.И. Пастухов

Определение изоадсорбционного состояния поверхности сорбента на основе растительного сырья 266
В.М. Пилипец

Определение L-аргинина методом вольтамперометрии 267
М.Н. Пономарева, В.А. Попова

Электрохимическое определение NO в биологических объектах 269
В.А. Попова

Прямое вольтамперометрическое определение галодифа 270
Д.С. Репкин

Высвобождение аминокислот из обратной микроэмульсии H_2O/бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия/изопропилмиристат 271
А.И. Рыбакова, Н.В. Саутина, Д.Ю. Головешкина, Ю.Г. Галяметдинов

Определение благородных металлов в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии 272
Ж. Сабитова, Р.О. Медведев

Изучение сохраняемости и степени извлечения 2,6-диметоксифенола из биологического материала 273
А.П. Самочернова, А.П. Чернова, В.К. Шорманов

Наносистемы на основе углеродных квантовых точек и исследование их пероксидазной активности 274
Е.В. Свиридова

Вольтамперометрическое определение ионола и этилцеллозольва в модельных растворах реактивного топлива 275
Е.А. Семенова, Л.С. Медведева

Определение фолиевой кислоты методом вольтамперометрии 276
И.В. Семенова, А.О. Гусар

Растительное сырье Астраханского региона в качестве сорбентов для очистки воды 278
О.В. Староверова

Механизм адсорбции ионов кальция природными сорбентами 279
Е.А. Сютова

Твердофазно-спектрофотометрическое определение красителей Е122, Е124 и Е133 с использованием полиметакрилатной матрицы 280
Е.А. Титова

Исследование электрохимических свойств индоментила 282
Т.В. Токмина

Твердофазно-спектрофотометрическое определение бромат-ионов с использованием индикатора, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице 283
Н.С. Трифонова

Твердофазно-спектрофотометрическое определение иодата в пищевой соли с использованием полиметакрилатной матрицы 284
Д.А. Федан, М.К. Пашкевич

Применение метода инверсионной вольтамперометрии как индикатора оценки содержания витамина С в овощах и фруктах 286
К.Р. Хазиева, Р.У. Уалданов

Биосорбенты на основе растительных материалов для концентрирования La (III) И Sm (III) 287
Ю.Д. Хилло

Применение физико-химических методов анализа для определения хелидоновой кислоты 288
А.Ф. Хусаинова

Определение низких концентраций марганца в почвах фотометрическим методом в присутствии периодат-ионов 289
К.С. Черных

Закономерности сорбционного извлечения Ag (I) билигандными сорбентами 290
С.О. Шалда

Подбор стабилизаторов для наночастиц серебра, применяемых в качестве меток для электрохимических сенсоров 291
П.Г. Шевелева, Е.П. Христунова, Е.В. Дорожко

Оптимизация условий фотометрического определения карбамида с п-диметиламинобензальдегидом 292
А.И. Щеголева

Расчёт тепловых эффектов реакций процесса синтеза холинхлорида 294
И.В. Юрченко, А.А. Касаткина

ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ 296

Роль современных физико-химических методов анализа в создании нового лекарственного препарата 296
К.А. Леонов

Экстракция флавоноидов из лабазника вязолистного в условиях микроволнового облучения 297
А.Ж. Абилхан, Ж.Ж. Салимгереева, А.О. Гусар

Разработка методики получения устойчивой эмульсии масла облепихового (*Hippophaes oleum*) и раствора коллоидного серебра для наружного применения 298
Н.Л. Адильжанова, Х.Б. Нугуман

Определение качества гепаринсодержащих инъекционных препаратов 300
Н.В. Асеева, Д.А. Вишенкова

Выделение ванилина, исследование его оптических свойств, определение в биологическом материале 301
О.А. Бастрыгина, Е.А. Ефременко

Изучение влияния солей лития на жизнеспособность бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* 302
М. Бирюков, А.П. Чернова, Е.В. Плотников

Оценка фермерского молока, реализуемого в самарской области, как сырья для производства натурального сырного ароматизатора 303
А.В. Борисова, К.В. Поликарпова

Определение антирадикальной активности гуминовых кислот торфа по отношению к супероксид-анион-радикалу 304
К.А. Братишко, М.В. Зыкова, Е.Е. Буйко, Л.А. Логвинова

Исследование эффективности pHLIP-опосредованного накопления магнитных наночастиц в опухоли 305
О.Я. Брикунова, А.Н. Ванеев, В.А. Науменко, А.С. Семкина, Т.Р. Низамов, М.А. Абакумов

Способность полисахаридов березы (*Betula pendula Roth.*, *Betula pubescens Ehrh.*) связывать желчные кислоты в механизме их гиполипидемического действия 307
Е.Е. Буйко, О.А. Кайдаш, К.И. Ровкина

Повышение информативности исследований токсичности наноразмерных искусственных частиц с использованием анализа изображений 308
А.М. Игнатова

Экстракция флавоноидов из альфредии поникшей и княжика сибирского в условиях микроволнового облучения (МВО) 309
А.М. Ипокова, Ж.Ж. Салимгереева, А.О. Гусар

Использование соды-сырца с адсорбированным углекислым газом для повышения продуктивности биомассы микроводорослей 310
Ж.Н. Кайнарбаева, А.М. Картай, Б.К. Доненов

Вольтамперометрическое определение N-ацетил-L-цистеина на ртутном электроде 312
А.А. Кривошеина, В.А. Попова

Определение и распознавание мельдония и l-карнитина с использованием графитового электрода, модифицированного арендиазонием 313
В.П. Крюковский, О.Л. Мезенцева

Синтез многофункциональных наночастиц Au-Au_2S фотохимическим методом 314
А.А. Кузнецова

Изучение распределения биологически активных веществ и связанных с ними минеральных компонентов в экстракте и фракциях *Alfredia cernua* 315
А.А. Логинова, Е.С. Рабцевич

Определение ряда водорастворимых витаминов группы В в детских БАД 316
Л.Н. Лоскутова

Поиск противомикробных препаратов в ряду арилоксипропаргилпиперидинов 317
А.М. Максатова[1]

Возможности электрохимического метода для определения бетулина 319
Е.Е. Нурпейис

Определение нового противовоспалительного, обезболивающего средства производного индометацина методом капиллярного электрофореза 320
Н.И. Переверзева, Д.А. Вишенкова

Разработка системы доставки магнитных наночастиц на основе моноцитов и макрофагов 321
Н.А. Перекуча, А.Г. Першина, Т.Р. Низамов, М.А. Абакумов

Влияние технологических параметров экстракции на выход и характеристики полигидроксиалканоатов, синтезируемых бактериями *Cupriavidus eutrophus* 322
О.Д. Петровская, О.Д. Петровская

Молекулярное моделирование взаимодействия флавинсодержащих ферментов с рядом карбоновых кислот на примере глюкозооксидазы 324
Е.А. Простакишина

Влияние сложных эфиров фенолкарбоновых кислот на дыхание пекарских дрожжей 325
К.М. Райымкулова, М.Л. Белянин

Определение количественного содержания желчных кислот в желчи методом ВЭЖХ 327
К.И. Ровкина, Д.А. Исаков

Количественное определение полисахаридов листьев березы методом спектрофотометрии 328
К.И. Ровкина

Полисахариды калусных культур василька шероховатого 329
К.И. Ровкина, А.Н. Савельева

Продукция феназиновых соединений бактерией *Pseudomonas fluorescens* на питательных средах разного состава 330
А.С. Сапожникова

Совместное вольтамперометрическое определение энантиомерных форм галодифа на золото-графитовом электроде 331
А.Ю. Сильченко, О.Л. Мезенцева

Влияние введения аминокислот на выход пигмента пиоцианина *Pseudomonas Aeruginosa* 333
Е.А. Хан

СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 334

Применение новых подходов к поиску оптимальных схем материальных потоков химико-технологических систем 334
А.И. Абсаттаров

Исследование влияния температуры процесса Цеоформинг на состав получаемых продуктов 335
А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина

Расширение ресурсов дизельных и судовых топлив за счет изменения их компонентного состава 337
Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова

Исследование моющих характеристик растворов гидравлических жидкостей 338
Ю.С. Ахремкова

Оптимизация конструктивных и технологических параметров реактора окислительного обессеривания 339
К.А. Баклашкина

Исследование физико-химических свойств растительных масел – потенциального сырья для производства биодизельного топлива 340
А.Т. Бальжанова, И.А. Богданов, Н.Е. Белозерцева

Определение эффективности действия гуминовых кислот на процессы парафинонакопления при подготовке нефтей 341
В.Н. Бархатова

Моделирование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 343
Е.К. Бедарева, Н.С. Белинская

Исследование взаимодействия углеводородов, содержащихся в дизельных фракциях, методом квантово-химических расчетов 344
А.А. Бердникова, В.В. Машнич, Е.В. Франция

Исследование влияния активности катализатора на процесс депарафинизации дизельных топлив 346
Д.Ф. Богданов

Групповой состав дизельного топлива как фактор различной приемистости низкотемпературных присадок 347
И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина

Исследование и моделирование активности высококремнеземного цеолитного катализатора 348
В.Д. Брыль, В.В. Норин

Моделирование процессов алкилирования и сульфирования при производстве Алкилбензолсульфокислоты 349
А.А. Бунаев, А.А. Солопова, М.А. Пасюкова, И.О. Долганова, Э.Д. Иванчина

Сравнение свойств разработанной депрессорной присадки на основе полиметакрилата с промышленными аналогами 351
В.Д. Васильев, А.Е. Рогожин, В.Д. Уварова, П.А. Рыбкин

Исследование влияния природы экстрагентов на групповой состав ярактинской нефти 352
С.В. Верхотуров

Создание системы контроля качества катализатора процесса риформинга на Павлодарском НПЗ 353
Е.К. Вымятнин, В.А. Чузлов

Новые компоненты и присадка для автомобильных бензинов на базе доступного отечественного сырья 354
А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова

Оптимальное проектирование систем реакционной ректификации 355
К.Э. Гарсия Серпас

Модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией 357
Т.А. Гиль

Каталитические свойства цеолита, модифицированного гетерополисоединениями состава Co–Mo–Bi 358
С.Н. Джалилова

Моделирование процесса низкотемпературной сепарации газа 359
И.М. Долганов, Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина

Анализ хроматограмм гидрогенизата и стабильного катализата процесса каталитического риформинга 360
И.Р. Долгов

Исследование процесса риформинга на основе данных хроматографического анализа сырья 362
А.С. Дорошенко, И.М. Долганов

Перспектива развития процессов облагораживания тяжёлого нефтяного сырья 363
П.И. Зырянова, А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова

Получение битумов путем компаундирования с асфальтом 364
Е.Е. Кадочигова

Совместное превращение метана и н-пентана в присутствии модифицированных золотом и молибденом Pt/Al_2O_3 систем 366
О.А. Казакова, Н.В. Виниченко, Д.В. Голинский

Оптимизация условий реакции гидроизомеризации бензола и н-гептана 367
И.М. Калашников, Е.А. Белопухов

Математическое моделирование процесса каталитической изомеризации углеводородов C_7–C_8 368
У.Н. Копычева, И.М. Долганов

Состав продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов различной структуры 369
Д.С. Корнеев, В.А. Чузлов

Модель плазмон-каталитического реактора для органического синтеза 371
М.Т. Кузнецов

Разработка экономико-математической модели процесса пиролиза углеводородов 372
М.К. Кунц

Исследование влияния деэмульгаторов на разделение водонефтяных эмульсий 373
В.В. Леонтьев

Исследование влияния азотсодержащих соединений на переработку углеводородного сырья 374
Д.Н. Логачева, Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова

Сравнение эффективности цеолитного и бифункционального катализаторов процесса гидродепарафинизации средних дистиллятов 376
А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Франция

Моделирование процесса разделения нефтяных эмульсий в прямоугольных сепараторах 377
И.Н. Мадышев, Данг Суан Винь, О.С. Дмитриева, Д.А. Белков

Квантово-химические расчеты межмолекулярного взаимодействия углеводородов дизельного топлива и цетаноповышающей присадки 378
М.В. Майлин, А.А. Бердникова

Математическое моделирование процесса компаундирования бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы Compounding 380
В.Ю. Малецкий, И.М. Долганов, И.О. Долганова

Исследование процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива 381
Е.Н. Маужигунова, Н.С. Белинская

Исследование влияния фракционного состава дизельного топлива на эффективность действия низкотемпературных присадок 382
Я.П. Морозова, Н.С. Багдасарян, И.А. Богданов

Создание и исследование гидрофильных пропиточных составов для древесины на основе тяжелых фракций нефти 384
О.В. Мотурняк

Анализ группового и структурно-группового состава прямогонных дизельных топлив 385
Н.П. Никонова, И.А. Богданов

Сравнение эффективности действия низкотемпературных присадок для дизельного топлива 386
А.М. Орлова

Исследование деэмульгирующих свойств органических кислот в отношении водонефтяных эмульсий 387
Ю.А. Очередко, Р.С. Едигарьев, А.А. Котлова, Н.Х. Батыршина

Процесс переработки попутного нефтяного газа каталитическим разложением на Ni-содержащем стекловолокнистом катализаторе 388
А.В. Пасынкова, М.В. Попов, А.Н. Загоруйко

Влияние технологических параметров на каталитическую активность промышленных порошков в синтезе Фишера-Тропша 390
В.А. Пивовар, Е.В. Попок

Комплексная очистка и повышение качества регенерации отработанного триэтиленгликоля на установках абсорбционной осушки газа 391
Б.В. Пушнов, И.М. Долганов

Применение математического моделирования для исследования процесса сульфирования линейных алкилбензолов 392
А.А. Солопова, И.М. Долганов, М.А. Пасюкова

Исследование процесса каталитической депарафинизации с использованием компьютерной моделирующей системы 393
Д.В. Соснина, Н.С. Белинская

Смолисто-асфальтеновые вещества как основной структурирующий компонент нефтяных дисперсных систем 394
А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова

Оценка стабильности радикалов, образующихся при сгорании углеводородов различного строения, в условиях дизельного двигателя на основе молекулярного моделирования 396
А.А. Сычева, М.В. Майлин, Е.В. Франция

Моделирование и оптимизация режима работы системы подготовки нефти на шельфовом месторождении 397
О.С. Тарасова

Производство автомобильных бензинов с использованием продуктов процесса «Цеоформинг» и стабильного газового конденсата в качестве сырья 399
А.М. Темирболат, А.А. Алтынов

Исследование процессов промысловой подготовки нефти Шингинского месторождения 400
Т.В. Ушакова

Облагораживание низкооктанового углеводородного сырья на цеолитных катализаторах 401
И.С. Хомяков, Т.А. Герасина

Исследование влияния состава перерабатываемого сырья на установках каталитического риформинга и изомеризации легкой бензиновой фракции комплекса А-100 403
В.В. Чабаненко, В.А. Чузлов

Определение температур вспышки имитационными методами 404
А.В. Чернова

СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ 406

Жизненный цикл редких и рассеянных элементов в промышленных катализаторах 406
В.А. Борисов

Получение газового потока для окислительной обработки фрагментированного топлива 407
П.В. Аксютин

Очистка газовых выбросов отдельных переделов радиохимического производства 408
П.В. Аксютин

Исследование скорости взаимодействия ильменита со фторидами аммония 409
Г.С. Багдасарян

Получение и исследование высокоэнторопийных оксидных систем на основе редкоземельных элементов 411
Е.В. Бежко, И.В. Амеличкин, В.О. Марченко

Пьезоактивные композиты на основе PVDF-TrFE и наночастиц титаната бария $BaTiO_3$ 412
А.С. Бекарева, Л.А. Леонова

Фтораммонийная обработка отработанного катализатора крекинга, содержащего редкоземельные элементы 413
А.О. Богданова, Л.А. Горбулич, В.А. Борисов

Синтез оксида иттрия в высокочастотной плазме факельного разряда 414
Н.И. Головков, И.Ю. Новоселов

Исследование морфологии и размера частиц слоистых гидроксосульфатов РЗЭ 415
Е.В. Гордеев, М.А. Машковцев

Синтез и исследование свойств наночастиц гептасульфида рения для лимфосцинтиграфии 416
Д.В. Гусева

Исследование обогащения нефтетитанового сырья флотационным способом 417
С.К. Дурбаева, А.А. Смороков

Технологические процессы экстракционного извлечения урана 419
А.С. Дюндик

Гидрофторирование титансодержащего сырья в аппарате кипящего слоя 420
Д.В. Евсеев

Получение стабильных изотопов селена и исследование их свойств 421
А.С. Зайцева, Е.А. Исаева

Исследование способов очистки вод от сульфата натрия 422
Ю.А. Захарова

Исследование получения нанокристаллического диоксида церия методом химического осаждения 423
А.Н. Иваненко, А.А. Лысанова

Исследование фотолиза водных растворов тиосульфата 425
Д.Р. Итыгина

Исследование высокоэнтропийных оксидных систем редкоземельных элементов 426
Ж.А. Кенешова, И.В. Ameличкин, В.О. Марченко

Образование оксидных соединений в микротвэл при длительной эксплуатации 427
В.В. Кнышев, С.В. Беденко, В.В. Шагалов, А.В. Малин

Разработка электролизера для получения порошков металлов из водных растворов 428
А.С. Крамаренко, В.П. Дмитриенко

Опытная эксплуатация пускового комплекса ОДЦ по переработке ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 429
И.А. Курский, Д.В. Тихомиров, И.Н. Сеелев

Сорбционное извлечение платиновых металлов из растворов сложного состава 431
О.С. Куртукова

Применение метода магнитного обогащения измельченного электронного лома для концентрирования благородных металлов 432
А.М. Маматова

Новый подход к изготовлению интерметаллических мишеней для синтеза сверхтяжелых элементов облучением высокоинтенсивными пучками тяжелых ионов 433
Е.В. Мельник, П. Штайнеггер, Р. Айхлер, Г.А. Божиков, С.Н. Дмитриев

Фотолиз водных растворов тиосульфата меди 434
Ю.С. Минина

Исследование физико-химических и сорбционных свойств наноструктурного сорбента на синтетической основе 435
О.И. Мишукова, Д.В. Мартемьянов, Е.А. Денисенко

Система автоматизированного управления расходом хладагента аппарата десублимации производства гексафторида урана 436
А.В. Николаев, Н.С. Криницын

Ресурсоэффективный способ синтеза гидроксиапатита 438
Ю.А. Новиченко

Применение гексацианоферратов для сорбционного извлечения Cs^{137} из водных растворов 439
И.А. Пивоваров

Исследование синтеза $BaSO_4$ в процессе окисления водного раствора BaS_2O_3 440
Е.А. Пивоварова

Извлечение металлов платиновой группы и рения из железного коллектора, полученного методом плазменной плавки 441
И.П. Сандалов

Выделение пентахлорида ниобия из пульпы тетрахлорида титана 442
Т.К. Сарсембеков

Термодинамическое моделирование процесса фтораммонийного разложения лейкоксена Ярегского месторождения 444
А.А. Смороков

Моделирование процесса синтеза сложных оксидных композиций для ядерного топлива 445
А.Е. Тихонов, И.Ю. Новоселов

Исследование температуры ликвидуса расплава $KF–KBF_4–B_2O_3–KReO_4$ 446
А.А. Чернышев, А.П. Аписаров, С.П. Архипов, А.В. Исаков

Электрохимическое исследование биосовместимого титанового покрытия 447
Е.И. Шашкина, Е.Л. Бойцова

Исследование процесса извлечения золота 448
В.А. Ярчук

СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ 450

Системный подход в производстве новых материалов на основе минерального сырья техногенных месторождений 450
А.В. Мананков

Очистка бытовых сточных вод методом коагуляции 451
В.А. Байкалова, Т.С. Лалетина, О.А. Акентьева

Эколого-геохимическая оценка загрязненности растений в условиях техногенного загрязнения в Восточном Забайкалье 452
Е.А. Бондаревич, В.П. Моисеев, А.А. Акимов

Сравнительное исследование сорбционных свойств модифицированного глауконита и гравия в отношении микробиологических загрязнений 453
Г.Д. Вачадзе, И.В. Мартемьянова

Новый тип сорбента на основе лигнина и винилиденхлорида для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов 455
Д.А. Власенко

О связи химической ионизации углеводородного пламени с токсичностью продуктов сгорания 456
И.Р. Галиев, В.Е. Епишкин

Исследование содержания тяжелых металлов в системе почва-растение с помощью метода РФС 457
А.В. Головин, Я.А. Масютин, Д.В. Ильющенко, Д.И. Мальков, А.С. Ананян

Исследование состава и структуры глин 458
Е.А. Дмитриева

Модификация скорлупы кедрового ореха для адсорбции ионов тяжелых металлов 459
А.В. Егошина

Способ обезвреживания и утилизация золошлаковых отходов, образованных при термическом методе деструкции замазученных грунтов 461
Н.С. Закатов

Методика экспресс-оценки микробиологической дезодорации и обезвреживания объектов размещения отходов 462
Ю.Ю. Земляникин

Сорбционная очистка сточных вод предприятий стекольной промышленности. Катиониты 463
А.Е. Ишутина, Р.Г. Калинин

Влияние способа синтеза на функционализацию цитрусового пектина и его применение в процессах адсорбционной очистки отработанных трансформаторных масел 464
Е.С. Кашина, И.О. Занина, Д.В. Губочкина, А.Ф. Мияссарова, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинов

Сорбционные свойства скорлупы кедрового ореха по очистке воды от ионов меди 465
Р.Е. Кожамкулов, В.Е. Тарасов

Переработка кислых сточных вод металлургических производств электромембранным способом 466
А.Н. Коржов, С.А. Лоза, К.С. Дмитриева, И.Д. Бондаренко

Получение композиционных материалов на основе вторичного ПЭТФ методом экструзии 467
К.Э. Марданов

Отделение осадка от осаждения третичного фосфора 468
Л. Микликова

Разработка сорбционной технологии для очистки сточных вод от биогенных загрязнителей 470
А.Л. Новикова

Накопление тяжелых металлов в растениях в условиях экологически неблагоприятных территорий 471
Н.А. Нольфин, М.А. Солоненко, Н.С. Кучумова

Элементный статус как фактор оценки экологической обста-новки города Кызыл 472
А.В. Обухова, С.А. Ондар

Изучение эффективности бинарных смесей ПАВ в качестве антикоррозионных составов в условиях солянокислотной обработки карбонатных пород 473
С.В. Петренко

Извлечение ионов фтора из водных растворов при использовании различных минералов 475
А.Ю. Рыбаченко, Д.В. Мартемьянов, Д.А. Кухарь

Исследование водоочистных свойств походной фильтровальной системы 476
Н.С. Синько, Д.В. Мартемьянов, И.В. Мартемьянова

Использование побочных продуктов сульфатцеллюлозного производства для синтеза эмульгаторов 477
Д.Ю. Сладков, А.О. Пивень, А.А. Носкова

О бактериальном выщелачивании цветных металлов из золошлаковых отходов Троицкой ГРЭС 478
В.А. Снегирев

Изучение влияния природы носителя на стабильность биметаллических Pd–Rh катализаторов нейтрализации автомобильных выхлопов 480
М.Ю. Ташланов, А.А. Ведягин

Технология обезвреживания надсмольных вод производства фенолформальдегидных смол 481
Н.О. Толмачева

Химическая переработка отходов полиэтилентерефталата 482
Е.В. Ужегова, К.Р. Марупова, Ю.С. Инкина

Исследование влияния температуры на выщелачивание серпентинитовой руды 483
И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин, Е.Г. Ахметгареева, А.А. Каиржанов

Влияние нефтяных и газовых месторождений на компоненты геологической среды 484
А.С. Финаев

Оценка массообменных характеристик аппаратов для реакции окисления сульфидных растворов кислородом 486
К.А. Хрустова

Применение позитронной спектроскопии для исследования структуры природных полимеров на примере сосны сибирской кедровой 487
Цуй Цзян, Р.С. Лаптев, Ю.С. Бордулев

Экологически безопасный метод определения синтетических красителей с помощью оптического сенсора 488
Д.В. Чекменёва, А.В. Золотарева

Химический состав загрязнителей в почвах и техноземах с. Хапчеранга 490
К.С. Юрчук, Е.В. Петрачкова, Г.Ю. Злобина

СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ 492

Distribution of polyphenols from the plant *Urctica dioica L.* 492
M.B. Akhtaeva, U.Sh. Oskenova

The influence of Zeoforming process temperature on the products composition 493
A.A. Altynov, I.A. Bogdanov

5-butyl-1,3-dioxane and its derivatives synthesis 495
Azilbek Leila, Moldir

Studying the influence of catalyst deactivation on the process of diesel fuel catalytic dewaxing 495
D.F. Bogdanov

Group composition of diesel fuel as a factor of different susceptibility of low-temperature additives 497
I.A. Bogdanov, A.A. Altynov

Arc discharge plasma as a way to obtain silicon carbide 498
O.A. Bolotnikova

Mathematical modeling of catalytic reforming process 499
I.R. Dolgov

Gramicidin S composition with surfactants for liquid drug formulation 500
A.A. Drannikov

Technological processes of Uranium extraction 501
A.S. Dyundik

Mathematical modeling of chemical technology of hydrocarbons pyrolysis 502
A.A. Eremina

Characteristics of coatings based on maleinized aliphatic petroleum resins 503
S.I. Gamzatova, L.A. Mikheeva

Process integration and optimization in chemical engineering 504
C.E. García Serpas

The influence of pulsed e-beam treatment on properties of PCL scaffolds loaded by paracetamol 506
I.M. Kolesnik, V.L. Kudryavtseva, A.A. Rakina, T.I. Spiridonova

Extraction of rare earth metals from magnet waste 508
K.I. Merkel, E.U. Grechenok

Neutralization of white phosphorus by microbial culture 509
A.Z. Mindubaev

Powerful water-soluble oxidizing hypervalent iodine reagents: structure and reactivity 510
I.A. Mironova

Research of physical chemical and sorption properties of nanostructured sorbent on synthetic base 511
O.I. Mishukova, D.V. Martemianov, E.A. Denisenko

Application of optimization technology for the study of the chemical and petrophysycal properties container rock 512
V.A. Morev

Investigation the effect of diesel fuel fractional composition on the effectiveness of low-temperature additives 513
Y.P. Morozova, N.S. Bagdasaryan, I.A. Bogdanov

Obtaining silicon carbide based ceramics by spark plasma sintering 515
A. Nassyrbayev, S.O. Pogorelova, I.I. Shanenkov

Arylation of alkanes using arendiazonium tozylates 516
K.A. Nikiforova, E.V. Romanenko

New synthesis of iminodiacetate ligands 517
D.M. Noskov, E.V. Podrezova

Mathematical modeling application for studying and optimization of synthetic detergents production 518
M.A. Pasyukova, I.O. Dolganova, A.A. Solopova

A study of mechanical properties ceramics based on Titanium Diboride 519
S.O. Pogorelova, A. Nassyrbayev, I.I. Shanenkov

Modeling of ROMP 5-Norbornene-2,3-dicarboximide-N-methyl acetate 521
A.I. Savoskin, N.A. Smirnova

Gasoline production using the Zeoforming process products and stable gas condensate as feedstock 522
A.M. Temirbolat, A.A. Altynov

Thermodynamic aspects of realization of coupled processes for the energy-saving synthesis of ethyl formate 523
M.A. Trofimova, A.A. Sadaev

Optimization of activation conditions for 2-Iodoxybenzoic acid's radiofluorination 525
A.E. Tulupov, E.V. Podrezova

Oxone: A Convenient Reagent for Facile Synthesis of Diaryliodoni-um Salts 526
K.A. Vasilyeva, V.K. Legkoder

СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 528

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата – мономера для ROMP полимеризации 528
А.С. Акимов, Д.А. Федотова

Синтезполимеров методом ROMP с использованием многофункциональных мономерови их исследование 529
А.А. Анисимова, А.Д. Гонтарева, Я.И. Чайкина

Исследование процесса образования норборненового производного γ-метакрилоилоксипропилтриметоксисилана по реакции Дильса-Альдера 530
Н.А. Байкова

Получение модифицированного атактического полипропилена для защитных битумно-полимерных композиций 531
Д. Бейсенов

Влияние структуры катализаторов на скорость полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбокисмид-N-метил ацетата 533
А.Г. Бобков, Н.А. Смирнова, И.А. Шерстобитов

Технологии получения полимерных и композитных наноматериалов на основе нейлона-6 534
Е.Н. Бобрикова

Определение рецептуры трехкомпонентных полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ с заданными свойствами для аддитивных технологий 536
Д.Г. Буслович, С.А. Бочкарева, В.О. Алексенко, Ю.В. Донцов

Использование диарилйодониевых солей в фотополимеризации N-винилкарбазола 537
Р.А. Быков, Ж. Сыдык

Получение новых олиго- и полиамидоэфиров из продуктов аминолиза полиэтилентерефталата 538
М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин

Изучение физико-механических характеристик композиционных материалов аминного отверждения на основе эпоксидной смолы 539
С.И. Гафиятуллина

Модификация темных нефтеполимерных смол и разработка защитных покрытий на их основе 540
А.Д. Горюнов

Модификация эпоксидных полимеров эпоксидированным маслом каучукового дерева 542
Е.М. Готлиб, Ань Нгуен, Д.Г. Милославский, Д.Ф. Садыкова

Синтез сополимера на основе молочной кислоты 543
Б.М. Доржеева

Поиск альтернативных путей получения перспективных мономеров для ROMP полимеризации 544
А.А. Елисеев

Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты прямой этерификацией кислоты 545
С.М. Еремкин, З.И. Шарипов

Синтез мономеров для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла 547
А.Г. Зайкова

Исследование трансформации полимеров на основе полимолочной кислоты 548
С.А. Кайзер, А.П. Чернова

Получение и изучение свойств металл-полимерных мицелл в качестве контейнеров для адресной доставки лекарственных веществ 549
П.М. Калетина

Модификация атактического полипропилена малеиновым ангидридом 550
В.Е. Капрелев

Привитая сополимеризация акриловой кислоты к атактическому полипропилену 552
Р.Е. Керн

Определение остаточного количества гликолевой кислоты в гликолиде при его очистке 553
Д.А. Коголев, А.Е. Лукьянов

Синтез мономеров для металлорганических каркасных структур из отходов полиэтилентерефталата 554
А.А. Королюк, Д.С. Чумерин, О.В. Семёнов

Полимеры на основе лактида, полученного при переработке отходов 555
В.В. Кревсун, К.В. Лазарев

Влияние наполнителей на температуру воспламенения эпоксидных полимеров 556
Д.С. Липчанский

Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты 558
А.Н. Логунова, С.М. Еремкин

Число активных центров и константы скорости роста при полимеризации α-олефинов на титанмагниевых катализаторах 559
Е.А. Ложкина, В.В. Сукулова

Создание новых полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и микросфер 560
А.Ю. Манакова

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентилацетата – перспективного мономера для ROMP 561
А.В. Марченко

Синтез Ti–Mg катализаторов полимеризации пропилена с использованием кетонов на стадии формирования $MgCl_2$ 563
Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов

Характеристика покрытий на основе малеинизированной алифатической НПС 564
Л.А. Михеева, С.И. Гамзатова

Биостабильные полиуретаны на основе полидиметилсилоксановых олигомеров для изготовления протезов сосудов малого диаметра методом электроспининга 565
В.И. Пастухов

Исследование структуры и смачиваемости нетканых полимерных пленок из нейлона 11, сформированных методом электроспиннинга 566
С.В. Перунова, Д.В. Багров, Е.Р. Павлова, А.Г. Савченко

Изменение свойств гликолида при различных условиях хранения 567
Е.Я. Полетыкина, А.Е. Лукьянов

Нитрование темной пиролизной смолы и разработка антикоррозионных битумно-смоляных композиций 568
К.С. Прокопчук

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимида-N-этилацета и его полимеризация 570
В.А. Пылев, А.А. Молчанова, И.С. Аладышев

Исследование стереоселективности рутениевых катализаторов в процессе метатезисной полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата 571
А.И. Савоськин, Н.А. Смирнова, И.А. Шерстобитов

Ацилирование атактического полипропилена 572
И.Н. Сбитнев, Д.М. Носков

Полимеризация гликолида с различными катализаторами 574
М.Е. Сидельцев, А.Е. Лукьянов

Высоконаполненные полимерные композиты на основе эпокси(мет)акриловых смол 575
С.А. Тимерханов, А.А. Паламарчук, А.Д. Агеенков, П.Б. Дьяченко

Синтез и свойства диэтилового эфира норборнендикарбоновой кислоты и полимера на его основе 576
Ю.А. Тренина, А.В. Сальникова

Синтез лактида в присутствии органических кислот 577
А.О. Удовик, А.Д. Шутова, А.Л. Зиновьев

Защитные покрытия на основе нитрованных нефтеполимерных смол 579
Л.Р. Хаялиева

Протонная проводимость полимерных композиционных мембран для топливных элементов 580
М.А. Черниговская, Е.А. Малахова, Н.А. Гоненко

Оценка скорости деструкции полимерных строительных материалов 581
К.С. Шевченко

СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ).....583

Исследование сорбции красителей и поверхностно-активных веществ макропористыми криогелями 583
Д.Е. Абдуахитов

Получение полимеров на основе диэфиров норборненовых кислот 584
И.И. Аксенов, А.Г. Зайкова

Синтез полимеров методом ROMP полимеризации с использованием многофункциональных мономеров 585
Е.В. Ащеулова, В.Н. Петлина, В.А. Пылев, Н.А. Смирнова

Очистка воды от нефти с применением природных целлюлозосодержащих сорбентов 586
М.С. Басалаева

Сравнение мармелада разного производства 587
А.И. Бебек

Получение натриевых солей 2-иодбензолсульфокислот на основе реакции диазотирования-иодирования 589
В.В. Бондарюк, М.Р. Батюк

Лабораторный планшет для проведения опытов по химии 590
И.А. Волгин, Н.Л. Килин

Синтез 1,2-(азол-1-ил)этанов двойным алкилированием азолов в суперосновной среде 591
Е.Г. Гаранина

Применение ряски для очистки воды 592
А.О. Довгенко

Содержание витамина С в соках и фруктах 594
П.О. Доманова, К.Д. Шпиталенко

Сравнение нефти с месторождений Олейниковское, Приразломное и им. В. Филановского по составу и физико-химическим свойствам 595
В.Д. Кожущенко

Механизм действия удобрений контролируемого выделения при выращивании растений в контейнерах 596
Д.С. Копорова

Какое мыло выбрать: твердое или жидкое? 598
Д.В. Костюкова

Исследование состава почв Томского района 599
М.Ю. Краева, А.Е. Гурина

Исследование жареных семян подсолнечника 600
С.Е. Луговская

Щелочной гидролиз как способ переработки вторичного полиэтилентерефталата 601
У.В. Максимова, Ю.С. Инкина

Исследование жидкого топлива с разных автозаправочных станций 603
В.И. Марченко, А.А. Кох

Синтез перспективных электродных материалов для ЛИА 604
Д.С. Меняйлов

Оценка запыленности воздуха по данным изучения снежного покрова пришкольной территории и близлежащих территорий Кировского и Советского районов г. Томска 605
А.А. Меркулова, Д.А. Никшина

Исследование реакции диазотирование в отсутствии кислот 606
В.Д. Мещанова, П.Р. Чекурова, А.Н. Санжиев

Применение сорбентов для очистки водных ресурсов от ионов тяжелых металлов 608
Ю.И. Назарова

Получение силиконового и натурального каучука, изучение их свойств 609
Д.С. Новикова

Сравнительный анализ качества зимнего дизельного топлива на АЗС города Омска 610
М.Е. Пенькова

Исследование полимеров полученных методом ROMP полимеризации с использованием методов термического анализа 611
В.Н. Петлина, Е.В. Ащеулова, В.А. Пылев, Н.А. Смирнова

Синтез, выделение и изучение некоторых свойств 1,3-бис(бензотриазолил)адамантана 612
В.П. Петюкевич, Л.Д. Лисина

Железная руда. Её простые свойства и влияние на живую природу 613
М.А. Ренькас

Изучение компонентов сигарет 614
В.П. Селиванов

Изучение влияния условий получения напитка чайного гриба на его свойства 616
М.В. Суслова

Создание в домашних условиях установки для электролитического получения водорода 617
И.А. Трипус

Синтез бидентатных азолсодержащих лигандов с гибкими углеводородными мостиками 618
А. Трубачев

Эмульгаторы на основе высших карбоновых кислот и многоатомных спиртов 619
А.М. Файзуллина, Д.Ю. Сладков

Исследование роста плёнок диоксида титана различной морфологии на поверхности титана 620
Г.А. Фролов, Р.А. Шарипов, К.Е. Бурьяновата, А.М. Козлова, М.М. Байтемиров, С.А. Епифанцев

Разработка и исследование композитных скаффолдов для постоперационной терапии рака 622
Е.А. Цин-Дэ-Шань, Р.О. Гуляев, В.В. Матвеевская

Изучение свойств и применения пероксида водорода 623
Н.А. Чернышева

Микробиологическое разложение отходов древесностружечных плит 624
М.Д. Юрьева

Синтез и исследование агрегативной устойчивости наночастиц золота 625
Н.В. Яковлева, А.О. Гусар

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 627

Пленарные доклады

РЕНЕССАНС ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА. НОВЫЕ СТРАНИЦЫ

С.Ф. Василевский, А.А. Степанов

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3, vasilev@kinetics.nsc.ru

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

Мы являемся свидетелями ренессанса Химии Ацетилена, это подтверждает появление большого числа обзоров, монографий, а также открытие новых реакций, методологий [1].

Ацетилен занимает лидирующее место, как в тонком, так и в промышленном органическом синтезе. Причина эксклюзивного положения ацетилена кроется в специфике его электронного и пространственного строения. Наличие двух ортогональных π-связей позволяет использовать их последовательно, тем самым, конструировать синтетические каскады. Важным качеством является жесткость ацетиленового фрагмента и способность проводить сопряжение. Следует выделить терминальные ацетилены, повышенная СН-кислотность которых позволяет осуществлять дополнительную функционализацию молекул.

В сообщении уточняются и дополняются механистические аспекты распространенной реакции Соногаширы – кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами. Предложен альтернативный механизм для электроно-избыточных арилгалогенидов, что позволяет более точно и рационально планировать синтез целевых дизамещенных ацетиленов. Отдельное внимание уделяется экологически предпочтительному синтезу новых лигандов для палладиевых катализаторов в этой реакции [2].

Рассматривается концепция химической эквивалентности ацетиленов и кетонов, которая остается недооцененной синтетиками. Приводятся избирательные примеры, в том числе, окисления тройной связи до α-дикетонов. На ряде новых реакций ацетиленов показано, что они являются скрытым входом в химию карбонилов, которые всегда протекают с термодинамическими преимуществами [1]. Потенциальные синтетические возможности этой концепции убедительно демонстрируют результаты последних лет авторов в изучении межмолекулярных реакций электроно-дефицитных ацетиленов с азотистыми полинуклеофилами: гуанидином [3], этилендиамином [4], тиомочевиной [5], аминэтантиолом [6]. Найдено, что диады ацетилен - N-нуклеофил весьма чувствительны к изменению внешних и внутренних параметров. Понимание этих закономерностей позволило осуществить направленный синтез семейства апорфиноидных алкалоидов (*Aporphinoid alkaloids*) – важного класса биологически активных соединений. Открыто несколько новых реакций полного расщепления тройной связи в активированных алкинах с образованием кетонов, амидов и 2-замещенных имидазолинов. Это подтверждает концепцию, что новые алкин-каскадные превращения могут быть спроектированы, используя скрытую карбонильную природу ацетиленов.

В работе излагаются результаты авторов в изучении закономерностей внутримолекулярных реакций циклизации вицинальных гидразидов ацетиленариларил- и -пиразолилкарбоновых кислот [7]. Показано, что изменением условий реакции и природы заместителей можно осуществить направленный синтез конденсированных N-аминоизоиндолов, N-аминопиридонов, диазинонов и диазипенонов. Найдена новая перегруппировка N-аминоизоиндолинона во фталазинон, предложен механизм рециклизации, который согласуется с квантово-химическими расчетами.

Список литературы

1. *Alabugin I.V., Rodriguez E., Kawade R.K., Stepanov A.A., Vasilevsky S.F. // Molecules, 2019.– Vol.24.– P.1036-1072 (Review).*
2. *Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K. // Inorg. Chem. Comm., 2017.– Vol.86.– P.94–97.*
3. *Vasilevsky S.F., Baranov D.S., Mamatyuk V.I., Fadeev D.S., Gatilov Y.V., Stepanov A.A., Vasilieva N.V., Alabugin I.V, // J. Org. Chem., 2015.– Vol.80.– №3.– P.1618–1631.*
4. *Vasilevsky S.F., Davydova M.P., Mamatyuk V.I., Hughes A., Baranov D.S., Alabugin I.V. // Austral. J. Chem., 2017.– V.ol70.– P.421–429.*
5. *Baranov D.S., Gold B., Vasilevsky S.F., Alabugin. I.V. // J. Org. Chem., 2013.– Vol.78.– P.2074−2082.*
6. *Davydova M.P., Vasilevsky S.F., Nenajdenko V.G. // J. Fluorine Chem., 2016.– Vol.190.– P.61–67.*
7. *Vasilevsky S.F., Gold B., Mikhailovskaya T.F. T.F. Alabugin I.V. // J. Phys. Org. Chem., 2012.– Vol.25.– P.998–1005.*

Секция 1 Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

А.А. Аверкиев, Линь Ли, Ф.А. Губарев
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИШХБМТ Ф.А. Губарев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aaa75@tpu.ru

1. Введение

Горение нанопорошков алюминия и их смесей протекает при температурах свыше 2000 °C [1], и сопровождается ярким свечением, а в ряде случаев разлетом продуктов сгорания. Более того, процесс горения является быстрым процессом со скоростью протекания единицы-десятки сантиметров в секунду. Эти факторы затрудняют исследование горения визуальными методами. Хорошее поглощение света нанопорошком делает лазерное инициирование эффективным и открывает новые перспективы исследований [2]. Одним из оптических методов визуализации является применение оптической системы с усилением яркости – лазерного монитора [3]. В отличие от других методов, лазерный монитор позволяет визуализировать поверхность образца в процессе горения. Целью настоящей работы является разработка и применение оптических систем для дистанционной визуализации процессов горения в режиме реального времени.

2. Методика эксперимента

В этой работе мы изучали нанопорошок алюминия и его смеси с микронным порошком алюминия, нанопорошком железа и микропорошком железа. Используемый нанопорошок алюминия характеризуется следующими параметрами активности: температура начала окисления составляет 450 °C; степень окисления составляет 63,8 %; максимальная скорость окисления составляет 0,13 мас. %/°C, удельный тепловой эффект составляет 4995 Дж/г. Содержание металлических примесей в порошках не превышает 0,2 мас. %.

В ходе экспериментов порошок в виде образца вытянутой прямоугольной формы помещали на алюминиевую подложку толщиной 4 мм. Образцы были приготовлены с использованием пресс-формы и имели примерно одинаковые размеры 20×7×3 мм^3, чтобы обеспечить удобное для измерений время горения.

Оптическая система с усилением яркости была построена на основе лабораторного усилителя яркости из бромида меди [5]. Газоразрядная трубка имела апертуру 1,5 см и длину активной области 50 см. Трубка генерировала импульсное усиленное спонтанное излучение на длинах волн 510,6 и 578,2 нм, работающее при частоте повторения импульсов 20 кГц. Средняя мощность освещения от усилителя яркости составила 14 мВт (энергия импульса 0,7 Дж), измеренная на месте объекта и была значительно меньше, чем в работе [4], чтобы минимизировать его влияние на воспламенение и сгорание. Воспламенение процесса горения нанопорошка алюминия и порошковых смесей обеспечивалось излучением непрерывной волны 532 нм лазера DPSS.

Запись изображений осуществлялась с помощью высокоскоростной CMOS-камеры HiSpec Fastec 1 с возможностью внешней синхронизации. Запись видео была включена посредством внешнего триггера одновременно с открытием затвора Thorlabs SHB1. Инициирующее лазерное излучение и интенсивность выхода усилителя яркости регистрировались на высокоскоростных фотодиодах Thorlabs DET10A/M с временем нарастания 1 нс. Осциллограф АКИП-4122/10 регистрировал сигналы фотодиодов со временем сканирования 500 мс.

3. Обсуждение результатов

Данная работа представляет результаты высокоскоростной съёмки процесса горения нанопорошков в микро-масштабе. Освещение зеленым излучением (532 нм) с одновременной фильтрацией полосовым фильтром позволяет частично оторваться от нежелательной вспышки, создаваемой пламенем. Визуализация с внешним лазерным освещением хороша для панорамного обзора процесса. Она позволяет приблизительно оценить стадии и скорость процессов, характеризует поведение горения образца. Однако, мощность освещения (генерации) более 10-20 мВт может влиять на процесс сгорания.

Список литературы

1. *D.S. Sundaram, V. Yang, E. Zarko, "Combustion of Nano Aluminum Particles (Review)".– Comb. Expl. Shock. Waves, 2015.– Vol.51.– №2.– 173–196.*
2. *D.S. Sundaram, P. Puri, V. Yang, "A General Theory on Ignition and Combustion of Aluminum Particles".– Combust. Flame, 2016.– Vol.169.– 94–109.*
3. *L. Li, A.V. Mostovshchikov, A.P. Il'In, F.A. Gubarev, "Monitoring of aluminum nanopowder combustion ignited by laser radiation".– PIER L, 2018.– Vol.75.– 125–130.*
4. *R.O. Buzhinsky, V.V. Savransky, K.I. Zemskov, A.A. Isaev, and O.I. Buzhinsky, "Observation of objects under intense plasma background illumination".– Plasma Phys. Rep., 2010.– Vol.36.– №13.– 1269–1271.*
5. *M.V. Trigub, N.A. Agapov, G.S. Evtushenko, F.A. Gubarev, "A computational algorithm for designing an active optical system with an image intensifier".– Russ. Phys. J., 2013.– Vol.56.– №5.– 588–591.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВ Ni, Co И Cu ПО КЕРАМИЧЕСКОЙ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Г.Р. Азимова
Научный руководитель – к.х.н. З.С. Зульфугарова

Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана
1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, ezimova2015@gmail.com

Для интенсификации керамического и золь-гель методов получения ферритов использовано микроволновое (СВЧ) излучение, обеспечивающее фазообразование за более короткие промежутки времени. В качестве прекурсоров для синтеза ферритов по золь-гель методу с горением были использованы соли $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и органические реагенты. Водные растворы рассчитанных количеств солей и органического реагента, в качестве которого были использованы лимонная кислота, глицин, перемешивали на магнитной мешалке с подогревом 1 час. Затем нагревали в сушильном шкафу, при температуре 130–150 °C происходило возгорание (с лимонной кислотой) или вспышка (с глицином). Дальнейшую термическую обработку образовавшего порошка проводили в микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25 л при варьировании мощности магнетрона 300–800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц.

Для синтеза ферритов по керамической технологии взятые в стехиометрических соотношениях оксиды металлов кобальта, никеля, меди и магнетита Fe_3O_4 с содержанием железа 70,4 %. в течение часа гомогенизировали перетиранием в форфоровой ступке с этиловым спиртом до полного высыхания. Затем полученную смесь помещали в кварцевый стакан и подвергали СВЧ обработке. Рентгенофазовый анализ продуктов был проведен на автоматическом дифрактометре «D2Phazer» фирмы Bruker.

Рентгенофазовый анализ показал, что как в результате твердофазной реакции взаимодействия оксидов металлов Ni и Cu с магнетитом, так и при синтезе по золь-гель технологии образуются соответствующие ферриты, и они составляют основную фазу – $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ (рис. 1).

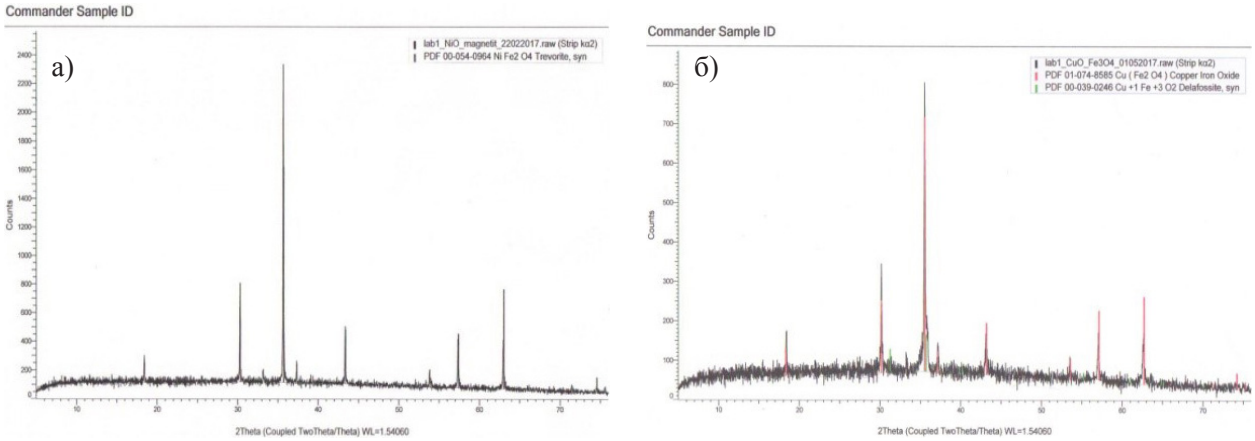


Рис. 1. *Дифрактограммы ферритов, полученных взаимодействием оксидов NiO, CuO с магнетитом Fe_3O_4: а) $NiFe_2O_4$; б) $CuFe_2O_4$*

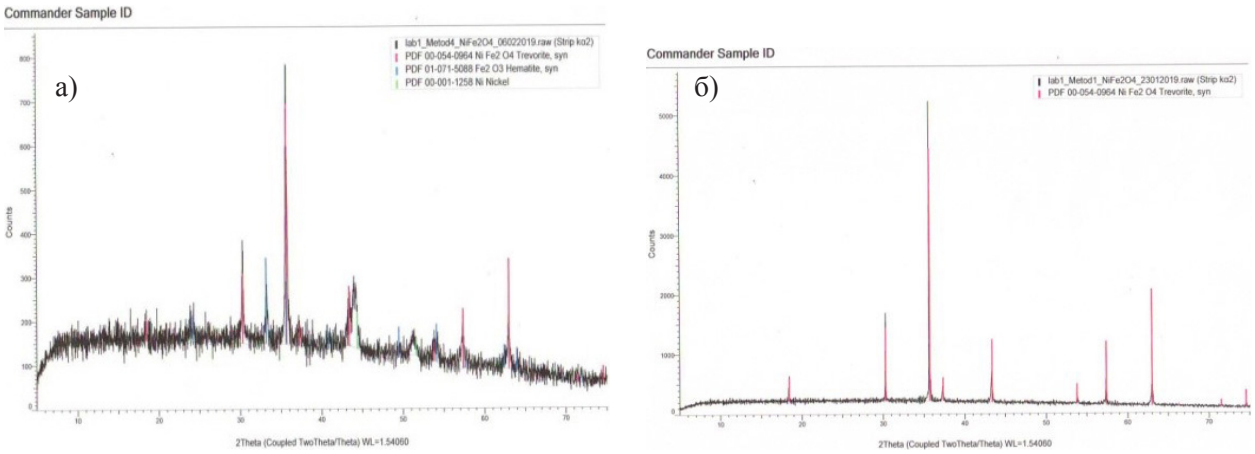


Рис. 2. *Дифрактограммы феррита никеля, полученного по: а) золь-гель методу с горением; б) золь-гель методу с горением и последующей термической обработкой микроволновым излучением*

В случае Co(II) при взаимодействии двухвалентного оксида кобальта с магнетитом, а также при синтезе по цитратному золь-гель методу с горением образуется соединение $(Co_{0,255}Fe_{0,745})(Co_{0,745}Fe_{1,255})O_4$, что может быть связано с окислением CoO в Co_3O_4 при температуре выше 400 °C и частичной заменой двух- и трехвалентных ионов железа двух- и трехвалентными ионами кобальта. При твердофазном синтезе общее время реакции с промежуточным перетиранием составляло при мощности магнетрона 800 Вт всего 10–12 минут.

При получении ферритов по золь-гель методу уже в результате горения образуются ферриты, что видно на рис. 2, а, но реакция не идет до конца, о чем свидетельствуют соответствующие рефлексы гематита, поэтому требуется дожиг. Обычно это проводят в муфельной печи в течение нескольких часов. В нашем случае с применением микроволновой термической обработки на это уходит около 2-х минут.

Полученные результаты подтверждают преимущества совместного использования химических и физических методов при синтезе ферритов.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Д.В. Алексеев
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Ю.Г. Матейшина

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
Россия, г. Новосибирск

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН 630128,
Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, xcel@list.ru

Сегодня проблемы энергетики волнуют все современное сообщество. В связи с этим, бесспорно, все больше развиваются области разработки и производства электрохимических устройств, связанных с накоплением энергии, таких как топливные элементы, аккумуляторы, суперконденсаторы и др. Как известно, электрохимическое устройство состоит из следующих элементов: два электрода, электролит и сепаратор. По агрегатному состоянию электролиты подразделяются на жидкие и твердые. К основным жидким электролитам относятся растворы кислот/щелочей или солей. Однако использование жидких электролитов связано с рядом недостатков, таких как низкий диапазон рабочих температур и низкая механическая прочность. В связи с этим в настоящее время активно ведутся разработки твердых электролитов как альтернативы жидким ввиду следующих преимуществ: механическая прочность, термическая стойкость. Тем не менее, стоит отметить, что твердые электролиты обладают недостаточной проводимостью и плохим контактом. Для частичного устранения этих недостатков в качестве электролитов используются композиционные материалы, среди которых особое место занимают твердые электролиты типа «ионная соль-оксид» [1]. У таких электролитов, например, удается достичь проводимости $\sim 10^{-2}$ ($LiNO_3$–γ-Al_2O_3, $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ См/см при 200 °C [2], AgI–β–Al_2O_3, $\sigma = 8 \cdot 10^{-2}$ См/см при 50 °C [3]). Увеличение проводимости связывают с образованием диффузного слоя, который и обуславливает ионную проводимость электролита [4]. Мы предлагаем использовать в качестве инертной добавки нанодисперсный алмаз (детонационные наноалмазы марки УДС, произведенные в ФНПЦ «Алтай», $S_{уд.} = 320 \pm 20$ м^2/г) за его высокое значение удельной поверхности и возможности варьирования ее свойств. Ранее таких исследований не проводилось. В качестве ионной соли нами был выбран нитрит цезия за высокую температуру плавления и достаточно высокую ионную проводимость [5]. В качестве способов влияния на свойства поверхности нами были выбраны методы газофазного (в воздухе) и жидкофазного окисления (в смесях кислот 1) HF–HNO_3 2) H_2SO_4–HNO_3), что будет приводить к формированию на поверхности таких функциональных групп как карбонильные и карбоксильные. Также была проведена функционализация методом газофазного восстановления в токе водорода. В этом случае преимущественно на поверхности ожидается наличие алкильных и гидроксильных групп. Полученные наноалмазы исследовались комплексом физико-химических методов исследования, включающих РФА, КР и ИК спектроскопии, БЭТ, сканирующая микроскопия. На их основе были синтезированы композиционные твердые электролиты в широком диапазоне составов и были исследованы их транспортные и электрохимические свойства. В работе обсуждаются корреляции между свойствами исходной инертной добавки и композитов на их основе.

Список литературы

1. *Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты.– Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.– 254с.*
2. *Uvarov N.F., Hairetdinov E. F., Skobelev I.V. // Solid State Ionics, 1996.– Vol.86–88.– P.577–580.*
3. *Zhao Z.-Y., Wang C.-Y., Chen L.-Q. // Solid State Ionics, 1983.– Vol.9/10.– P.1175–1178.*
4. *Maier J. // J. Psys. Chem. Solids, 1985.– Vol.46.– P.309–320.*
5. *Матейшина Ю.Г., Искакова А.А., Улихин А.С., Уваров Н.Ф. Транспортные свойства нитрита цезия // Электрохимия, 2015.– Т51.– №7.– С.699–702.*

ОЦЕНКА ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЗАГОТОВОК ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ОБЖИГА ОТ СОДЕРЖАНИЯ В ШЛИКЕРЕ КОЛЛОИДНОГО КОМПОНЕНТА

А.А. Анашкина, М.С. Моторнова
Научный руководитель – д.т.н., ассистент Д.В. Харитонов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, pochta@muctr.ru

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»
249031, Россия, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе 15, info@technologiya.ru

Ранее в работе [1] было проведено исследование образования высокодисперсных частиц диоксида кремния или коллоидного компонента в шликере на основе кварцевого стекла при изготовлении изделий из кварцевой керамики. Коллоидный компонент синтезируется в процессе мокрого помола кварцевого стекла и представляет собой частицы SiO_2 размером от 0 до 340 нм. Предположительно, именно высокодисперсные частицы SiO_2 выступают в качестве активирующей добавки и оказывают влияние на процесс спекания кварцевой керамики.

Для оценки влияния коллоидного компонента на свойства керамических изделий, нужно знать его точное содержание в каждой отдельной партии шликера.

Для исследований были приняты суспензии кварцевого стекла в воде (шликер), полученные мокрым измельчением в шаровых мельницах. Коллоидный компонент отделяли от более крупной фракции частиц кремнезема в шликере при помощи центрифугирования с частотой вращения ротора 3000 об/мин.

Для определения количественного содержания высокодисперсного SiO_2 в золе, выделенном из шликера на основе кварцевого стекла, использовали два метода - титрование золя кислотой в присутствии фтористого натрия [2] и метод высушивания до постоянной массы, затем рассчитывали среднее значение концентрации коллоидного компонента в шликере $\overline{C_{KK}^{np}}$.

Из каждой из анализируемых партий шликера были отформованы образцы, которые затем одновременно обжигали в печи при температуре 1260 °С в течение 2 ч. Результаты определения кажущейся плотности γ каждого из образцов приведены в таблице 1.

Видно, что отсутствует прямая зависимость между значениями $\overline{C_{KK}^{np}}$ и кажущейся плотностью заготовок после обжига.

Предположительно, это можно объяснить тем, что концентрация высокодисперсных частиц кремнезема в шликере на основе кварцевого стекла настолько мала, что не оказывает существенного влияния на процесс спекания кварцевой керамики. Также вероятной причи-

Таблица 1.

№ партии	$\overline{C_{KK}^{np}}$, %	γ, г/см^3	№ партии	$\overline{C_{KK}^{np}}$, %	γ, г/см^3
1	0,25	1,957	14	0,20	2,025
2	0,15	1,953	15	0,34	2,050
3	0,12	1,974	16	0,23	2,074
4	0,15	1,959	17	0,31	2,033
5	0,09	1,966	18	0,44	2,030
6	0,12	2,042	19	0,29	2,063
7	0,13	2,034	20	0,40	2,088
8	0,14	2,048	21	0,31	2,043
9	0,42	2,050	22	0,32	2,003
10	0,63	2,027	23	0,27	1,996
11	0,22	1,992	24	0,20	2,036
12	0,21	1,996	25	0,23	1,994
13	0,25	2,034	26	0,31	2,018

ной отрицательных результатов исследования может служить тот факт, что параметры различных партий шликера (вязкость, pH, влажность, гранулометрический состав) отличаются между собой, но при этом они могут иметь определяющее значение в процессе спекания керамического материала, в отличие от концентрации коллоидного компонента.

Для дальнейших исследований целесообразно использовать одну и ту же партию шликера, и искусственно вводить в нее различные количества золя SiO_2. Таким образом, если при прочих равных условиях содержание в шликере высокодисперсных частиц кремнезема оказывает определяющее влияние на процесс спекания кварцевой керамики, то можно будет четко проследить зависимость кажущейся плотности образцов после обжига от концентрации коллоидного компонента.

Список литературы

1. *Харитонов Д.В., Макаров Н.А., Анашкина А.А., Моторнова М.С. // Стекло и керамика, 2018.– №5.– С.24–29.*
2. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема.– М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.– 208с.*

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА Fe-Co МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА

А.А. Барышников, М.Н. Титов
Научный руководитель – к.т.н., доцент отделения естественных наук А.В. Пустовалов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rts.gsd1997@gmail.com

Сплавы на основе железа и кобальта, благодаря своим высоким магнитным характеристикам, находят широкое применение в технике [1]. Однако такие сплавы обладают очень высокой хрупкостью, что затрудняет их использование: сплав не может быть подвергнут холодной прокатке. В настоящее время быстро развивается технологии 3D печати, в том числе и различные способы создания необходимых деталей с применением лазерного нагрева металлических порошков. Такие технологии позволяют достаточно быстро создавать необходимую деталь путем ее послойного «выращивания». В литературе известно достаточно много способов получения различных порошков, состоящих как из монометалла, так из сплава или интерметаллида [2]. Одним из таких способов является метод электрического взрыва проводника (ЭВП) [3]. В данной работе исследована возможность получения металлических порошков сплава FeCo путем совместного электрического взрыва скрученных между собой железного и кобальтового проводников.

Описание работы установки рассматривается в работе [3]. Для экспериментов использовали стальную проволоку марки СВ08 проволоку диаметром 0,3 и 0,4 мм (содержание Fe не менее 98,5 масс.%), а также кобальтовую проволоку марки К1 диаметром 0,15 и 0,3 мм (содержание Co не менее 99 масс.%). Эксперименты осуществляли с использованием конденсаторной батареи суммарной емкостью 2,7 мкФ, которую заряжали до начального уровня напряжения 30 кВ. Длина взрываемого проводника составляла 70 мм, все эксперименты осуществлялись в среде аргона при давлении 2 атм. Для получения порошков были выбраны два режима взрыва – первый взрыв без паузы тока с удельным уровнем вводимой в проводник энергии равным две энергии сублимации металлов (для данного сплава e_c была принята равной 44,8 Дж/мм^3) для обеспечения данного режима использовали скрутку из 2-х проводников Fe – 0,3 мм и Co – 0,15 мм. Второй режим получения – ЭВП в режиме плавления проволоки. Уровень удельной вводимой энергии составлял $0{,}3\,e_c$, для его осуществления использовали скрутку из 4-х проводников 3-х железных 0,4 мм и одного кобальтового 0,3 мм.

На рисунке 1 приведена фотография частиц и гистограмма их распределения по размерам для порошка, полученного по первому режиму ЭВП.

Частицы сферической формы, с основным размером 20–200 нм, максимум распределения 60–80 нм. По данным рентгенофазового анализа порошки полностью состоят из сплава $Fe_{80}Co_{20}$.

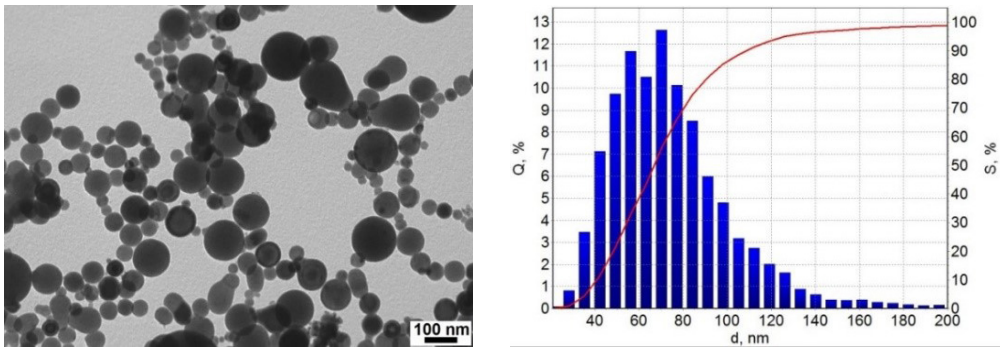


Рис. 1. *Фотография частиц порошка, полученного в первом режиме ЭВП, а также гистограмма распределения частиц по размерам*

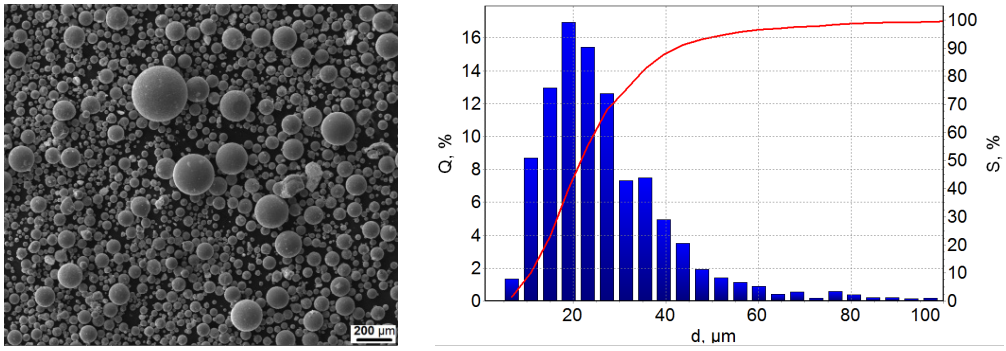


Рис. 2. *Фотография частиц порошка, полученного во втором режиме ЭВП, а также гистограмма распределения частиц по размерам*

На рисунке 2 приведены фотографии частиц, полученных во втором режиме ЭВП – плавление проводника.

В порошке присутствуют как мелкие «нанометровые» частицы, но их массовая доля не велика и составила около 10% от всего взорванного материала, так и крупные «микронные» – средний размер около 20 мкм. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выполненной на растровом электронном микроскопе, «микронные» частицы состоят из Fe и Co в процентном соотношении около 80 и 20 соответственно, что близко к соотношению металлов в исходном проводнике.

Таким образом, метод электрического взрыва скрученных проводников, позволяет получать частицы, содержащие взрываемые металлы. Варьирование начальных условий ЭВП позволяет получать наноразмерные порошки и микронные частицы.

Список литературы

1. *Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Попова А.Н., Ростовцев Г.А., Богомяков А.С. // Вестник КемГУ, 2013.– Т.3.– №3.– С.80–81.*
2. *Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии.– Красноярск: ИПК СФУ, 2008.– 418с.*
3. *Ильин А.П., Назаренко О.Б., Коршунов А.В. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012.– 196с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИРОДНОГО ПЕРЛИТА В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЕ

Е.А. Баскакова, И.В. Морозов
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.В. Козлова

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, iv.kozlova@mail.ru

Природный перлит является горной пористой породой вулканического происхождения. Характеризуется повышенным содержанием стеклофазы и высокой гидравлической активностью. Перлит применяется в различных областях народного хозяйства: в строительстве, в сельском хозяйстве, в нефтеперерабатывающей, газовой промышленности и т.д. В строительстве, в основном, используют вспученный перлит, полученный в результате обжига в печах при температуре 900–1100 °С. Термообработка перлита позволяет повысить такие характеристики бетона, как тепло- и звукоизоляция, пожаробезопасность, биостойкость. Представляет интерес применение тонкоизмельченного природного перлита в качестве армокомпонента при производстве многокомпонентных цементов. В работе [1] рассматривается смешанный цемент с ультрадисперсной органоминеральной добавкой, приготовленной путем совместного помола в планетарной мельнице ультрадисперсного перлита и суперпластификатора С-3 в соотношении 10 : 1. Авторами установлено, что использование в составе смешанных цементов до 20 % природного перлита приводит к повышению прочности цементного камня до 35 %.

В работе [2] показано, что получение высоких прочностных характеристик цементного камня при использовании ультрадисперсных составляющих в составе многокомпонентных цементов возможно в случае равномерного распределения ультрадисперсных частиц в объеме цементной матрицы. Ультрадисперсные частицы склонны к агрегации и в составе цементов без стабилизации распределяются неравномерно, что приводит к ухудшению физико-механических свойств цементного камня. Для обеспечения стабильности цементной матрицы с тонкодисперсной составляющей предполагается добавку вводить в материал в виде суспензии вместо воды затворения. Для этого проводились исследования по установлению седиментационной устойчивости суспензий природного перлита в водной дисперсионной среде.

Для проведения эксперимента предварительно измельчался природный перлит в лабораторной струйной мельнице. Получен материал с преобладающим размером частиц 5 мкм. Из тонкодисперсного перлита готовились водные суспензии с концентрацией перлита 10, 30 и 50 г/л. Подготовленные суспензии были перелиты в цилиндры $V = 1$ дм^3. Далее проводилось наблюдение за процессом седиментации частиц перлита в водной дисперсионной среде во времени. Установлено, что седиментация частиц перлита происходит в три стадии. Сначала интенсивно оседают более крупные частицы перлита, на второй стадии происходит осветление дисперсионной среды; на третьей стадии – процесс седиментации перлита завершается (рис. 1).

Для получения многокомпонентных цементов с тонкодисперсной составляющей наиболее значима первая стадия седиментации частиц перлита в суспензии. Установлено, что частицы тонкодисперсного перлита с концентрацией 10, 30, 50 г/л оседают на первой стадии в течение 73, 60, 53 мин., соответственно. Это позволяет сделать вывод, что введение тонкодисперсных частиц перлита в виде суспензии вместо воды затворения целесообразно, так как установленное время седиментации частиц перлита в суспензии достаточно для обеспечения равномерности распределения их в объеме цементной матрицы.

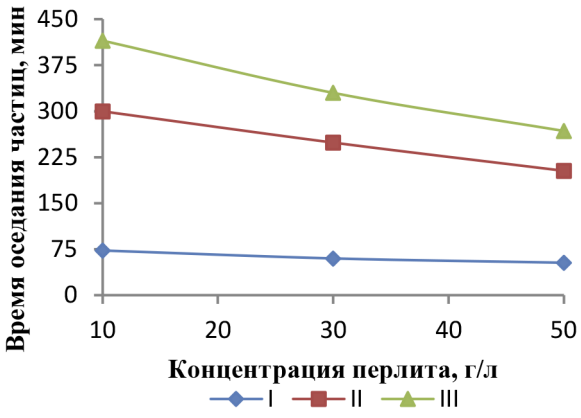


Рис. 1. *Зависимость времени оседания частиц от концентрации перлита*

Список литературы

1. *Жерновой Ф.Е., Мирошников Е.В. Комплексная оценка факторов повышения прочности цементного камня добавками ультрадисперсного перлита.– Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009.– №2.– С.55–60.*
2. *Козлова И.В. Структурные модели и механизм влияния стабилизированных суспензий нано- и ультрадисперсных добавок на свойства цементных композиций. Автореферат дисс. ... к.т.н.– Москва: Моск. гос. строит. ун-т, 2017.– 24с.*

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНОЙ РУДЫ

И.В. Беляева, А.П. Семке
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

В настоящее время серьезную опасность в экологическом плане представляют собой многотонажные промышленные отходы. Ежегодный выход металлургических шлаков в мире составляет сотни миллионов тонн, общемировая добыча горнорудного сырья и топлива значительно превысила 150 млрд. тонн в год отходов. В связи с этим остро стоит проблема утилизации и хранения техногенных отходов. Поэтому разработка способов использования промышленных отходов для производства строительных материалов весьма актуальна.

В [1] предложена технология получения пеностекольных материалов, в качестве сырьевой базы которой используют аморфные горные породы и их отходы. Было обнаружено, использование техногенного сырья технологически приемлемо и экономически целесообразно.

В настоящее время пеностекло [2] является одним из наиболее перспективных теплоизоляционных материалов. Данный материал обладает высокопористой, ячеистой структурой, определяющей ряд уникальных свойств, таких как, низкое водопоглощение, прочность, долговечность, пожароустойчивость и др.

Цель работы – разработка состава смеси для получения пористого теплоизоляционного материала при температуре вспенивания не более 600 °С на основе отходов обогащения медно-цинковой руды.

Объектом исследования выбран побочный продукт горного производства, получаемый при обогащении бедных сульфидных медных руд Жезказганского месторождения Казахстана. В химический состав отхода входят следующие оксиды: SiO_2 (68,4 %), Al_2O_3 (17,0 %), Fe_2O_3 (3,8 %), CaO (3,0 %), MgO (1,8 %), Na_2O (3,5 %), K_2O (1,7 %), Cr_2O_3 (0,1 %), TiO_2 (0,5 %), SO_3 (0,2 %). Состав отхода отличается от состава кондиционных кварцевых песков, используемых в стекловарении пониженным содержанием стеклообразующего оксида SiO_2, а также повышенным содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных оксидов, таких как CaO, MgO, K_2O, Na_2O. Поэтому для корректировки состава необходимо ввести в смесь аморфный SiO_2, и NaOH. В качестве аморфного SiO_2 использовали микрокремнезем (г. Братск).

В таблице 1 приведены исследованные составы с содержанием отхода в смеси от 22 до 40 %.

Таблица 1. Содержание компонентов в исследованных составах

Материал	Содержание компонентов, мас. %		
	1	2	3
Отход	22	30	40
Микрокремнезем	53	49	43
NaOH	25	21	17

Компоненты смеси смешивали с добавлением воды до получения пластичной массы. Гранулы после сушки при комнатной температуре вспенивали в лабораторной печи. Время вспенивания и температуры варьировали от 5 до 20 минут и от 200 до 600 °С, соответственно. Для каждого режима вспенивания определяли коэффициент вспенивания по выражению:

$$k_{всп} = \frac{V_{всп}}{V_{всп} - V_{сыр}}$$

где $V_{всп}$ – объем вспененной гранулы, $V_{сыр}$ – объем сырой гранулы.

Установлено, что с увеличением содержания в смеси химически активных компонентов, таких как NaOH и аморфного микрокремнезема с 14% до 25% и с 43% до 53%, соответственно, коэффициент вспенивания увеличивается с 2,3 до 8. При этом образцы имеют низкий коэффициент размягчения (менее 0,75), и являются неводостойкими. Поэтому дальнейшие исследования направлены на корректировку состава путем введения CaO. Установлено, что введение в компонентную смесь CaO увеличивает коэффициент размягчения, но снижает коэффициент вспенивания. Наибольшее значение наблюдается для состава 3, поэтому влияние содержание CaO исследовали на данном составе. Увеличение содержания CaO с 4 до 8% уменьшает коэффициент вспенивания с 1,5 до 0,5.

По экспериментально полученным данным разработан состава смеси для получения пористого теплоизоляционного материала при температуре вспенивания не более 600 °C. Состав включает 40% отходов обогащения медно-цинковой руды, 43% микрокремнезема, 17% гидроксида натрия и 4% оксида кальция.

Список литературы

1. *Мелконян Р.Г., Казьмина О.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2014.– №S1.– С.547–571.*
2. *Демидович Б.К. Пеностекло.– Минск: Наука и техника, 1975.– 248с.*

СОСТАВ И СТРУКТУРА СПЕЧЕННОГО МАТЕРИЛА НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ГАФНИЯ И АЛЮМИНИЯ

С.А. Белякович
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sab41@tpu.ru

Разработка новых материалов для защиты от ионизирующего излучения и нейтронов является актуальной задачей. Необходим поиск материалов, которые поглощают или рассеивают ионизирующее излучение, при этом, имеют невысокую плотность и массогабаритные размеры. Среди перспективных материалов выделяют диборид гафния HfB_2 характеризующийся высокой поглощающей способностью нейтронов и γ-излучения. Таким образом, HfB_2 рекомендуется в системах защиты персонала от излучений [1].

Вместе с тем, диборид гафния относится к тугоплавким веществам ($t_{пл}$ = 3250 °C) и является хрупким. Поэтому для исследования поглощающей способности диборида гафния был выбран его сплав с алюминием [2–3]. Порошок диборида гафния изготовлен по ТУ №6-09-03-418-76. Форма частиц – неправильная; размер частиц – 40 мкм. В работе использовали порошок алюминия АСД–6М производства ООО «СУАЛ-ПМ» (г. Шелехов). Среднеповерхностный диаметр частиц порошка – 2,3 мкм, форма частиц близка к сферической. Порошок произведен с помощью распыления расплава алюминия в специальной атмосфере. Содержание алюминия в порошке – 97 мас.%. Для приготовления образцов материала использовали смеси HfB_2:Al, равные 90:10, 50:20, 50:50, 10:90 мас.%, состав смесей порошков представлен в таблице 1.

Навески порошков смешивали путем их перетирания на кальке пробкой, обернутой в кальку, до получения однородной окраски. Полученные смеси прессовали с помощью гидравлического пресса. Давление прессования – 1,5 МПа. Механическая прочность полученных таблеток толщиной 1–3 мм была удовлетворительной – алюминий выполнил роль связки. Спекание прессованных таблеток осуществляли в муфельной печи при 550 °C в условиях ограниченного доступа кислорода в течение 4 часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) спеченных образцов проводили с использованием дифрактометра «Дифрей–401» (излучение рентгеновской трубки $F_{K\infty}$, λ = 1,93 Å). Результаты РФА приведены в таблице 2.

Таблица 1. Состав смесей порошков HfB_2 и Al

№ п/п	Содержание HfB_2, мас.%	Содержание Al, мас.%	Содержание добавки, мас.%	Масса смеси, г.
1	90	10	0	5,5
2	50	50	0	10
3	10	90	0	9,5
4	50	20	30	8

Таблица 2. Фазовый состав спеченных образцов материала на основе HfB_2

№ п/п	Содержание HfB_2, отн.%	Содержание Al, отн.%	Содержание продуктов спекания, отн.%
1	96	4	0
2	71	29	0
3	11	89	0
4	84	12	4 (B_2O_3)

Согласно полученным результатам, фазовый состав спеченных образцов согласуется (таблица 1) с данными таблицы 2: состав спеченных образцов соответствует аддитивности.

Энергия Гиббса была рассчитана для температур 280 К и 2000 К согласно уравнению: $HfB_2+2Al+4O_2=HfO_2+Al_2O_3+B_2O_3$. Упрощенный расчет показал, что: $\Delta H_{f,298}$=–3733,85 кДж/моль; $\Delta S_{f,298}$=–749,21 Дж/моль•К; $\Delta G_{f,298}$=–3852,52 кДж/моль; $\Delta G_{f,2000}$=–2439,97 кДж/моль.

Список литературы

1. *Козлов В.Ф. Справочник по радиационной безопасности.– М.: Энергоатомиздат, 1991.– 352с.*
2. *Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов.– М.: Металлургия, 1964.– 899с.*
3. *Дрица М.Е. Свойства элементов.– М.: Металлургия, 1985.– 672с.*
4. *Курзина И.А. Рентгенофазовый анализ нанорошков.– Томск: ТПУ, 2010.– 14с.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КАОЛИНА НА АЗОТИРОВАНИЕ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ СВС

К.А. Болгару, А.А. Регер

Научный руководитель – к.т.н., н.с. К.А. Болгару

Томский научный центр СО РАН

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/4, regerwork1@gmail.com

Сиалон является уникальным материалом, который обладает рядом таких положительных качеств как: твердость, прочность, огнеупорные и каталитические свойства, коррозиционная стойкость, износостойкость и стойкость к агрессивным средам. Все перечисленные качества позволяют применять данный материал для производства огнеупоров, различных инструментов, трубопроводов, абразивов, носителей катализаторов и катализаторов [1, 2].

Сиалон получают печным, плазмохимическим, маханохимическим методами и т.д., но на наш взгляд, наиболее перспективным способом получения данного материала является фильтрационный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). СВС метод характеризуется высокой скоростью получения продуктов, простым и малогабаритным оборудованием, высокой энергоэффективностью и экологичностью [3].

Снизить себестоимость нитридов на основе сиалона, позволяет использование в качестве исходных реагентов материалы, которые не требуют глубокой очистки, такие как ферросплавы.

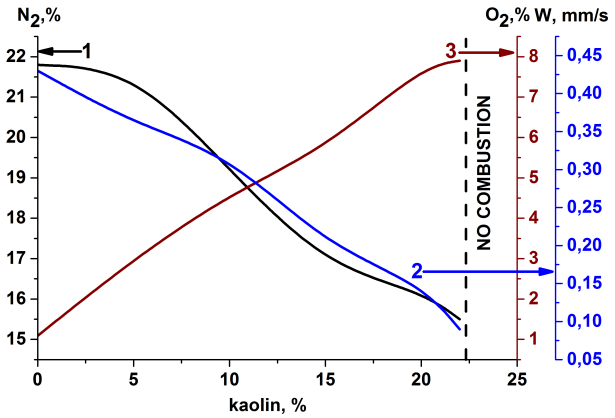


Рис. 1. *Зависимость скорости горения (2), содержания азота (1) и кислорода (3) от добавки каолина*

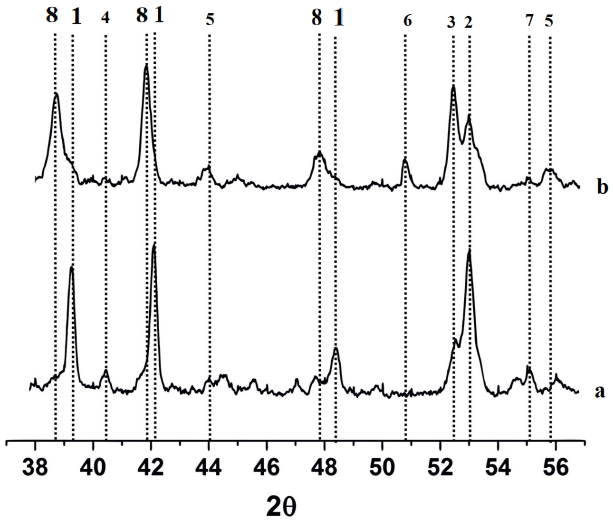


Рис. 2. *Фрагменты рентгенограмм полученных композитов: a-ФСА без добавки каолина, b-ФСА с 20% добавки каолина. (1-Si_3N_4, 2-Fe_3Si, 3-α-Fe, 4-FeSi, 5-$FeSi_2$, 6-Al_2O_3, 7-Fe_5Si_3, 8-β-$Si_3Al_3O_3N_5$)*

В настоящей работе изучены закономерности горения шихты, состоящей из ФСА с добавками каолина от 0 до 22%.

Исходный ФСА состоит из 60% Si, 25,6% Fe, 12,3% Al. ФСА является многофазными материалом, состоящим из фаз кремния и высокотемпературного лебоита. Каолин содержит фазы Al_2O_3, SiO_2 и Fe_2O_3. Ферросплав и каолин были измельчены до размера частиц менее 100 мкм и высушены в сушильном вакуумном шкафу СНВС-40/3,5 (Россия). На приборе LECO-ONH836(США) в ТомЦКП СО РАН проводилось определение количества кислорода и поглощенного азота.

Для исследований использовали шихту, состоящую из ФСА с добавками каолина (0–22%), которую засыпали в цилиндрическую металлическую сетку, диаметром 40 мм. Затем подставку с шихтой помещали в установку постоянного давления и сжигали при давлении азота 4 МПа. Для инициирования реакции горения к смеси была подведена спираль для проведения электрического тока. После подачи электрического импульса, наблюдалось движение фронта волны горения. По завершению видимой химической реакции образец выдерживали в атмосфере азота до полного остывания, вынимали и отправляли на дальнейшие исследования.

Были исследованы закономерности азотирования ФСА с добавками каолина: при увеличении разбавления происходило понижение количества поглощенного азота, повышение содержания кислорода и замедление скорости горения (рис. 1). Разбавление добавкой каолина более 22% делает невозможным осуществление СВС реакции. Вероятно, это связано с тем, что каолин является относительно инертной добавкой и увеличение его содержания в шихте снижает температуру горения.

По результатам рентгенофазового анализа в материале без добавки каолина в качестве преобладающей фазы присутствует Si_3N_4. При дальнейшем разбавлении ферросплава на 5–22% каолином количество фазы Si_3N_4 постепенно уменьшается, а основной фазой становится β-$Si_3Al_3O_3N_5$ (рис. 2). Выявлено, что при 20% разбавление шихты каолином преобладает фаза β-$Si_3Al_3O_3N_5$.

Работа выполнена в рамках г/б проектов, финансируемых Минобрнаукой (№0365-2019-0005) и при частичной поддержке РФФИ (проект №18-33-00387 mol_a).

Список литературы

1. *Smirnov K.L., Grigoryev E.G., Nefedova E.V. // Advanced materials and technologies, 2018.– №8.– P.26–28.*
2. *Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Минакова Т.С., Шерстобоева М.В. // Журнал прикладной химии, 2017.– Т.90.– №8.– С.1014–1019.*

3. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов.– М.: Машиностроение-1, 2007.– 567с.*

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ

В.Ю. Боровой
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ilyin@tpu.ru

Микросферы различного качественного состава нашли большое применение в различных технологиях. Их применяют в любых технических проблемах, где требуется снижение, уменьшение теплопроводности, повышенной прочности и экономии объема, а также повышение устойчивости к эрозии и агрессивным средам.

В настоящее время становится распространенным применение нетрадиционных в области строительства теплоизолирующих материалов, например композиции полых стеклянных или керамических микросфер с разными полимерами, в частности акриловых смол [1], которые исполняют роль связующего вещества. Использование микросфер в качестве компонента композитного покрытия придает материалу теплоизоляционные свойства. Такие композитные покрытия при очень малой толщине обладает высокими теплоизолирующими качествами, и обладают хорошей адгезией и повышают прочностью. При сравнении стеклянных и алюмосиликатных микросфер (АСМ далее), последние имеют преимущества: они дешевле, средняя стоимость АСМ от 200 руб./кг, стеклянной микросферы от 450 руб./кг. По техническим характеристикам АСМ – полые или плавающие микросферы не значительно тяжелее стеклянных и имеют плотность 0,2–0,7 г/см^3, но при этом значительно прочнее 50 МПа, против 30 МПа. Имеют более высокую температуру плавления 1300 °С. Так же АСМ – легкая имеет низкую теплопроводность 0,08 Вт/м•К при 20 °С [2]. Что дает возможность использовать микросферы в качестве теплоизоляционной добавки, для производства материалов строительной промышленности.

Цель – установить принципиальную возможность использования алюмосиликатных микросфер ТЭЦ в качестве компонента при получении теплоизолирующего покрытия.

С этой целью в известную композицию [3] введем АСМ в количестве от 5 до 20 %. Для проведения данного исследования был приготовлен следующий состав на основе жидко стекольной композиции, состоящей из 6 % – ZnO, 5 % – талька, 8 % – мела, 5 % – глицерина, (5, 10, 20) % – АСМ, 66 % – жидкое стекло.

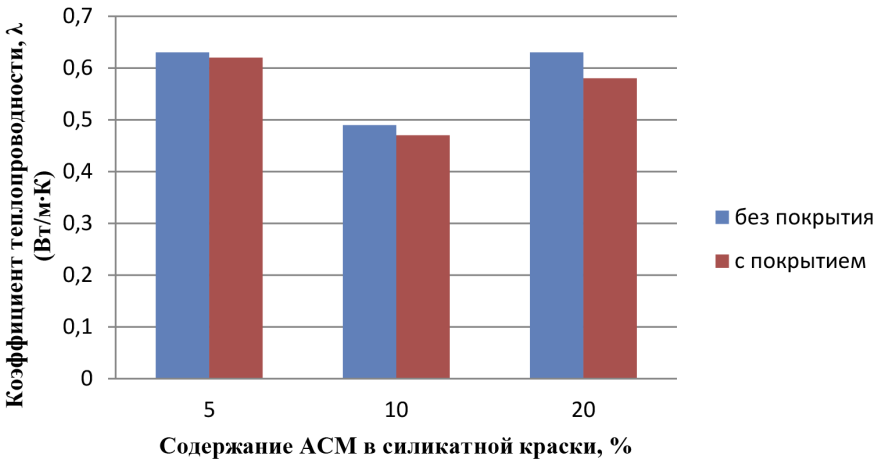


Рис. 1. *Значение коэффициентов теплопроводности образцов с покрытием и без покрытия*

Смешивается сухая часть в планетарной мельнице, добавляется жидкая составляющая в виде жидкого стекла с глицерином (H_2O в последующую очередь при необходимости). После смешения вводятся АСМ вручную. В течение одних суток в композиции проходит процесс силикатизации краски, наносится на образцы, после высыхания измеряется коэффициент теплопроводности с помощью измерительного прибора ИТП – МГ4. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

В ходе эксперимента установлено, что введение алюмосиликатных микросфер (ρ = 0,2–0,7 г/см^3) в количестве 20 % по массе в состав жидко стекольной композиции (силикатной краски) при нанесении на поверхность бетонного образца толщиной 2 мм коэффициент теплопроводности материала уменьшился с 0,63 Вт/м • К до 0,58 Вт/м • К.

Планируется установить влияние алюмосиликатных микросфер на свойства штукатурных смесей, при нанесении на поверхность толщиной 15 мм, что эффективнее снизит теплопроводность по сравнению с тонкослойным покрытием.

Список литературы

1. *Матросов Ю.А. Энергосбережение в зданиях. Проблема и пути ее решения.– Москва: НИИСФ, 2008.– 496с.*
2. *Логанина В.М, Фролова М.В. // Журнал.– Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г Шухова, 2017.– №3.– С.6–10.*
3. *Казьмина О.В, Лебедева Е.Ю. Композиция одноупаковочная силикатная краска. Патент № 2645502. Рос. Федерация.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОМОЩЬЮ ЭНЕРГИИ ГИДРОИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В КОМПЛЕКСЕ С ДРУГИМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.С. Борсынбаев, Х.Б. Омаров, А.М. Пудов, Д.А. Кайкенов,
Д.Т. Садырбеков, А.А. Айнабаев, А.А. Муратбекова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.С. Мустафин

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, office@ksu.kz

В настоящее время повышенное внимание уделяется проблеме переработки отходов горного производства, так как использование техногенных минеральных ресурсов является одним из резервов горнодобывающей промышленности для минерального сырья. На многочисленных горно-обогатительных фабриках Казахстана имеются отвалы с отходами который можно переработать с помощью новых технологий. [1–2].

Целью данного исследования является извлечение металлов из отходов горнодобывающих производств с помощью энергии электрогидроимпульсного разряда в комплексе с другими электрохимическими методами.

В нашей работе была проведена обработка отходов в виде мелкодисперсного порошка из хвостов Жезказганской ОФ №1, 2 ТОО «Корпорация Казахмыс» на опытной лабораторной установке гидроимпульсного разряда (ГИР) с целью перевода, содержащейся в них меди (0,11–0,14 %) в раствор, и затем частичное осаждение ее в процессе импульсного электролиза [3].

Наличие меди и других металлов в отходах (Zn – 0,12 %, Ni – 0,08 %, Fe – 0,04 %, остальные менее 0,01 %) определяли при помощи атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

ГИР генерировался при следующих условиях:

- емкость накопительного конденсатора C = 0,4 μF;
- напряжение срабатывания коммутатора ~30 кв.;
- энергия гидроимпульсного удара составляет 200 Дж;

- рабочий разрядный промежуток 15 мм;
- анод имеет конической заостренную форму;
- катодом являлась железная квадратная пластинка стороной 50 мм.

Исследования проводились при pH среды = 1,0–3,0.

В ячейку заливалась пульпа из отходов (отходы + вода 1 : 1), далее с помощью смеси реагентов формировалась кислая среда pH = 1,0–3,0; (реагенты подбираются для каждого вида индивидуально). Затем плотно закрывалась крышка, и в ячейке происходил гидроимпульсный разряд в течении 5–20 минут. При действии разряда все содержащиеся в пульпе металлы переходили в раствор и одновременно осаждались, кроме ионов меди, которые оставались в растворе и частично осаждались на катоде. При действии электрогидроимпульса одновременно происходит процесс импульсного электролиза. В результате после обработки пульпы ГИР были получены 20 растворов с осадком, которые были отфильтрованы через бумажные фильтры (красная лента) [4–5].

В результате экспериментов установлено, что:

1. Исследование зависимости выхода меди от уровня pH показали, что при pH < 0,5 не увеличивает выход меди в раствор; Наилучшие условия извлечения меди в раствор – продолжительность разряда ГИР 20 минут при pH = 1.
2. Все мешающие ионы других металлов остаются в осадке, т.к. в ряду напряжений химических элементов медь стоит правее других металлов, а реагенты, находящиеся в пульпе, способствуют переводу их в нерастворимые осадки;
3. Механизм действия ГИР в кислой среде, образованной смесью реагентов, переход ионов меди в раствор до конца неясен и требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Сейдалы А.С., Лазарева Е.А., Семилетова И.А. Современное состояние угольной, горнодобывающей и металлургической промышленности Казахстана: Аналит. обзор.– Алматы, КазгосИНТИ, 2000.– 24с.*
2. *Куркаев И.С. Особенности процессов инвестирования минерально-сырьевого комплекса Республики Казахстан // Транзитная экономика, 2002.– №4–5.– С.77–82.*
3. *Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности.– Л.: Машиностроение, 1986.– 253с.*
4. *Аблесимов В.Е., Карюк В.М., Павлов А.Н., Кирпичев А.А., Симчук А.А. Измерения характеристик электрического разряда в растворе NaCl / Журнал технической физики, 2015.– Т.85.– Вып.3.– С.42–44.*
5. *Кусаинов К., Нусупбеков Б.Р. Разрушение материалов подводным электрическим взрывом.– Караганда: Изд-во ТОО «Издатсервис», 2010.– 250с.*

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $Gd_{1,7}Li_{0,3}Zr_2O_{6,7}$

А.Ф. Бузина, И.А. Анохина, И.Е. Анимица

Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. И.Е. Анимица

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, buzina.2013@mail.ru

Разработка многофункциональных керамических материалов, сочетающий комплекс практически важных свойств, является актуальной задачей современного неорганического материаловедения. Особое место занимают материалы, используемые в высокотемпературных электрохимических процессах [1]. В настоящее время нерешенной является задача анализа кислородсодержащих примесей в оксидно-галогенидных расплавах, которые широко используются при получении металлов и сплавов, а также в разрабатываемых схемах пирохимической переработки ядерного топлива. Наиболее распространенным материалом, используемым как кислородный датчик в расплавах, является стабилизированный иттрием ZrO_2 [2]. Однако, он оказался химически нестойким в коррозионно-агрессивной среде Li^+-содержащих распла-

вов. Поэтому поиск альтернативных материалов-датчиков активности ионов O^{2-} в расплавах, остается актуальным.

В настоящей работе в качестве базовой кристаллической матрицы основного компонента будущего материала был предложен сложный оксид состава $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора [3, 4]. Выбор этого объекта обусловлен следующими факторами: химическая стойкость в среде Li^+-содержащего расплава при температуре 650 °C, технологически приемлемое удельное электрическое сопротивление керамики, что достигается введением акцепторных допирующих добавок при образовании твердых растворов. В качестве акцепторной примеси используется Li^+, что с одной стороны, обеспечит появление вакансий кислорода в структуре, а с другой – снизит возможность протекания реакций ионного обмена в расплаве.

Известно, что для получения соединения $Gd_2Zr_2O_7$ методом твердофазного синтеза требуются высокие температуры (1300 °C), однако, это обстоятельство является неблагоприятным фактором с точки зрения сохранения стехиометрии по литию. Поэтому в настоящей работе стояла задача разработать растворный метод синтеза, позволяющий получить однофазные составы при более низких температурах.

Синтез высокодисперсных образцов $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_{1,7}Li_{0,3}Zr_2O_{6,7}$ осуществляли модифицированным методом Печини по глицерин-нитратной технологии, глицерин выступает в роли топлива и лиганда в реакциях комплексообразования [5]. Дополнительно в реакционную смесь была введена лимонная кислота, что позволяло улучшить процессы комплексообразования и гелеобразования. Исходные реагенты: оксид гадолиния и карбонат лития − были растворены в избытке концентрированной азотной кислоте при нагревании. Оксид циркония был взят в виде нитрата цирконила. Далее, к полученным растворам нитратов при нагревании добавляли лимонную кислоту и глицерин. Полученные растворы выпаривали в круглодонной выпарительной чашке на плитке при 200 °C до тех пор, пока не происходило самовозгорание упаренных растворов. В процессе горения происходит формирование частиц сложного оксида. После перетирания полученные порошки подвергались дополнительной термообработке в интервале 700–1100 °C.

Полученные образы были аттестованы рентгенографически, установлено, что однофазные продукты образуются при температуре на 200 °C ниже, чем при твердофазном методе синтеза. При температурах 700–900 °C наблюдается структура флюорита с пространственной группой Fm3m. В интервале температур 1000–1100 °C структура флюорита переходит в структуру пирохлора с параметром элементарной ячейки $a = 10{,}487$, и пространственной группой Fd3m.

Количественное содержание катионов контролировали методом химического анализа. Установлено хорошее сохранение стехиометрии всех металлических компонентов.

Электрические свойства были измерены методом электрохимического импеданса. Значения электропроводности в температурном интервале 400−1000 °C составили 10^{-6}−10^{-3} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для образца со-става $Gd_{1,7}Li_{0,3}Zr_2O_{6,7}$. Для состава $Gd_2Zr_2O_7$ величина электропроводности в том же интервале температур была на порядок ниже.

Список литературы

1. *Wang C.Z. Solid electrolyte and chemical sensors.– Metallurgical Industry Press. Beijing, 2000.– 863p.*
2. *Cho S.H., Kim D.Y., Kwon S., Yoon B.H., Lee J.H. // Journal of Nuclear Science and Technology, 2018.– Vol.55.– №1.– 97–103pp.*
3. *Subramanian M.A. // Progress in Solid State Chemistry, 1983.– Vol.15.– №2.– 55–143pp.*
4. *Navrotsky A. // Journal of Chemical Thermodynamics, 2015.– Vol.88.– 126–141pp.*
5. *Morsi K. // Journal of Materials Science, 2012.– Vol.47.– №1.– 68–92pp.*

КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ МАТРИКСЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ИЗГОТОВЛЕНИИ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

О.А. Бурцева, Ю.С. Лукина, Н.В. Свентская
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9

В настоящее время существует множество технологий и составов для изготовления имплантатов на основе фосфатов кальция. Разные виды ситаллов, керамики, цементов, предназначенные для лечения дефектов костной ткани или культивирования клеточных культур широко используются в реконструктивной медицине, так как являются биоактивными и биорезорбируемыми материалами.

Повышенная резорбируемость материалов, изготавливаемых по низкотемпературной технологии, вызывает большой интерес материаловедов [1–2]. Большинство керамических кальцийфосфатных материалов нерезорбируемы или частично резорбируемы с низкой скоростью в связи с химически стабильной высокотемпературной фазой, сорбционная активность которой ниже, чем у кальцийфосфатного материала, полученного по низкотемпературной технологии.

В данном исследовании была изучена и проработана методика получения кальцийфосфатного материала, полученного по низкотемпературной технологии, конечным продуктом является гидроксиапатит – материал подобный минералу костной ткани человека.

В качестве порошковой части исходного состава был выбран был выбран состав: $\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2 / CaCO_3 / Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O = 85 / 12 / 3$, соответствующий коммерческому продукту Norian ®SRS компании «Norian (Synthes-Stratec)». Жидкостью затворения выбран раствор $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

$$2\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 3CaCO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_2O + 3CO_2\uparrow$$

С целью получения низкотемпературных кальцийфосфатных материалов с повышенными прочностными характеристиками цементную пасту подвергали одноосному прессованию при давлении 400 МПа. Твердение гидравлического вяжущего проводилось при 100% в растворе жидкости затворения в течение 24 часов при различных температурах от 20 до 60 °С.

В ходе работы решались следующие задачи:

1) определение оптимальной концентрации раствора $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$;

2) определение оптимальной температуры раствора отверждения.

Определение оптимальной концентрации раствора натрия фосфорнокислого 12-водного проводилось на цементных составах без дополнительной подпрессовки и зависело от прочностных характеристик цементного камня. Были исследованы составы, жидкостью затворения которых является раствор $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ следующих концентраций: 5,5; 7,5; 10 и 20 г/100 мл дистиллированной воды. Наибольшая прочность достигается при затворении цементной смеси раствором концентрации 10 г/100 мл воды (4,7 МПа при изгибе, 10,6 МПа при сжатии). При уменьшении концентрации раствора до 7,5 и 5,5 г/100 мл прочность цементного камня незначительно уменьшается (до 4,7 и 3,4 МПа при изгибе; 9,6 и 9,8 МПа при сжатии, соответственно).

Определение оптимальной температуры раствора отверждения проводили на подпрессованных образцах и зависело от прочностных характеристик цементного камня. При увеличении температуры раствора отверждения прочность цементного камня увеличивается (табл. 1)

Поставленные в работе задачи требуют дальнейшей проработки. Возможно, дальнейшее увеличение температуры позволит повысить прочность. Необходимо изучение процессов гидратации и твердения при изменении указанных параметров. Однако на начальном этапе исследования установлены основные закономерности и получен материал превышающий механические характеристики гидроксиапатитового цемента.

Таблица 1.

Температура раствора отверждения	Прочность, МПа	
	при изгибе	при сжатии
20 °С	5,2	31,8
40 °С	6,6	53,3
60 °С	11,2	59,4

Список литературы

1. *Патент РФ № 2623211 от 22.05.2017 г. Цемент для костной хирургии и способ его получения.*
2. *Ларионов Д.С., Путляев В.И., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю. «Низкотемпературные» методы получения кальцийфосфатных биоматериалов: цементы и реакционно-связанные композиты // Вестник РФФИ, 2011.– Т.72.– №4.– Р.97–105.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТРУКТУРУ ОСАЖДЕННЫХ СЛОЕВ ЗОЛОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

М.С. Вайсбеккер[1,2], Т.П. Бекезина[1], Т.Н. Останина[2], О.Н. Минин[1]

[1]Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов 634034, Россия, г. Томск, ул. Красноармейская 99а

[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, mariya_vaisbekker@mail.ru

Золото является одним из основных металлов в производстве приборов и устройств микро- и наноэлектроники, так как золотые покрытия обладают высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью. Нанесение слоев золота в технологии микроэлектроники может быть осуществлено физическими, химическими и электрохимическими методами. Особенностью электрохимических методов является возможность получения относительно толстых слоев – например, для создания затворов, формирования воздушных мостов и финишной металлизации элементов микросхемы.

Растворы химического золочения и электролиты на основе дицианоаурата калия используются в производстве электроники на протяжении нескольких десятилетий. Неоспоримое достоинство цианидных комплексов – стабильность, по сравнению с другими соединениями золота. Однако, такие электролиты достаточно агрессивны по отношению к фоторезисту, что приводит к его частичному отслаиванию (рис. 1а). Этих недостатков лишены бесцианидные электролиты, особое место в ряду которых занимает сульфит-тиосульфатный электролит золочения.

Целью работы являлось сравнение структуры осадков золота, электрохимически полученных из цианидного электролита золочения с фосфатным буферным раствором [1] и бесцианидного сульфит-тиосульфатного электролита [2]. Слои золота толщиной 2,5 мкм и 6,0 мкм осаждали на полированную полупроводниковую структуру с напыленным подслоем TiAu (0,05 мкм / 0,15 мкм). Осаждение вели при температуре 67 °С и плотности тока 4 мА/см^2. Морфологию поверхности золотых покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), шероховатость покрытий измеряли с по-

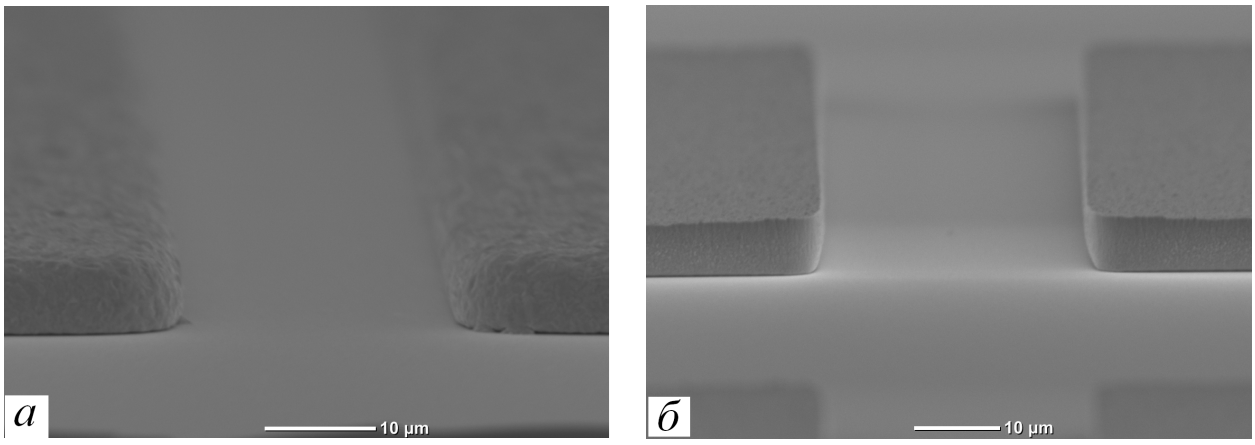


Рис. 1. *Микрофотографии слоев золота, локально осажденных по маске фоторезиста из: а – цианидного фосфатного, б – безцианидного сульфит-тиосульфатного электролитов*

мощью конфокального профилометра S-Neox. АСМ-исследование показало, что осадки золота, полученные в бесцианидном электролите, имеют более мелкозернистую структуру. Шероховатость покрытий золота толщиной 6 мкм имеет значения 62 и 92 нм, соответственно, в сульфитно-тиосульфатном и фосфатном цианидном электролитах золочения.

Покрытия золота, локально осажденные на исследуемые структуры в «окна» фоторезиста (МАР 1240) из бесцианидного электролита, имеют вертикальные стенки (рис. 1), что особенно важно, например, при формировании столбиковых выводов (бампов) на поверхности микросхемы.

Таким образом, слои золота, осажденные из бесцианидного сульфит-тиосульфатного электролита, по сравнению с цианидным фосфатным, характеризуются меньшим размером зерна и шероховатостью осажденных слоев. Принимая во внимание влияние размера зерна осажденного золота на электрофизические характеристики контактов с барьером Шоттки [3], использование бесцианидного электролита золочения открывает новые перспективы в технологии производства полупроводниковых приборов. При локальном осаждении по маске фоторезиста могут быть получены контактные площадки с вертикальными стенками. Таким образом, замена цианидного фосфатного электролита на сульфит-тиосульфатный может быть использована также при формировании затворов pHEMTs и столбиковых выводов, что является актуальным, учитывая тенденцию к миниатюризации микросхем.

Список литературы

1. *Соколова Г.П., Чумакова Л.В., Баранова В.С. и др. // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1980.– Вып.1.– №136.– С.92–101.*
2. *Liew M.J., Roy S., Scott K. // Green Chemistry, 2003.– №5.– P.376–381.*
3. *Akhtari-Zavareh A., Wenjie Li, Maroun F. et al. // J. Appl. Phys., 2013.– Vol.113.– P.063708.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЙ СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ю.З. Васильева, А.Я. Пак

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, yzv1@tpu.ru

Углеродные материалы, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ), относятся к классу новых наноструктур с широким спектром применения благодаря своим выдающимся физическим и электронным свойствам [1]. В частности, они применяются при изготовлении устройств полевой эмиссии [2], наконечников для сканирующего зондового микроскопа [3], наноэлектронных и оптоэлектронных устройств [4, 5], а также различных композитов [6].

Углеродные наноматериалы получают с применением различных физических явлений и техник, включая дуговой разряд [7], лазерную абляцию [8] и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [9]. Широкое распространение в последние годы получил метод электродугового синтеза в воздушной атмосфере [10].

Данная работа посвящена синтезу многослойных углеродных нанотрубок электродуговым методом в воздушной среде.

Для начала с помощью лабораторной установки, предназначенной для генерации дугового разряда постоянного тока, была проведена серия экспериментов. Основными элементами установки являются графитовые электроды, подключаемые к источнику питания постоянного тока. Электроды имели разную форму: анод в виде цилиндра, катод в форме тигля. Использовался вольфрам железный катализатор. Эксперимент проводился при токе 165 А и времени процесса 11,6 с.

Для каждого эксперимента были оценены масса электродов до и после эксперимента, пирометром оценивалась температура электродов, при помощи цифрового осциллографа регистрировались ток и напряжение.

На основе полученных в ходе выполнения эксперимента данных об изменении тока и на-

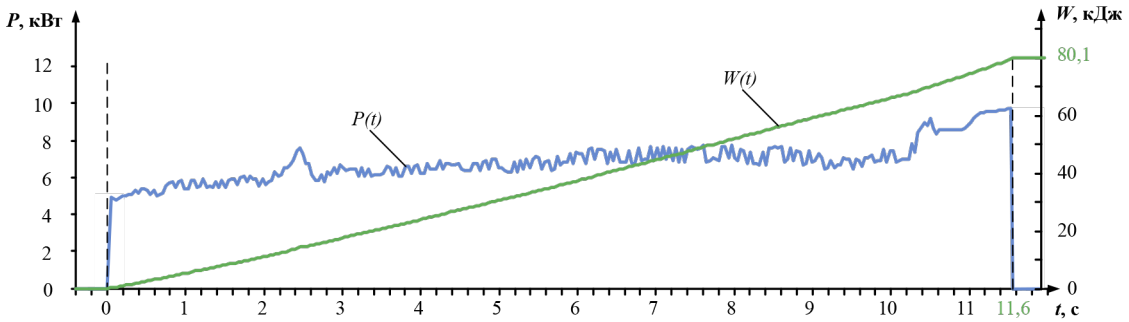


Рис. 1. *Типичные осциллограммы мощности P(t) и энергии W(t)*

пряжения были построены типичные зависимости мощности и энергии плазменного разряда (рис. 1). Минимальное значение напряжения наблюдается в момент инициирования разряда и составляет 27,2 В, при этом ток увеличивается до своего максимального значения 165 А. В начальный момент времени и после окончания горения дугового разряда напряжение равно напряжению холостого хода источника питания – 60 В, ток разрядного контура равен нулю.

Установлено, что средняя мощность на рабочем интервале равна 7,5 кВт. В свою очередь, мощность обеспечивает энерговыделение в системе, равное 80,1 кДж за 11,6 с. Расчетным путем установлено, что на нагрев электродов было затрачено 25,2 кДж. Тогда с учетом того, что наибольшие потери энергии идут на нагрев электродов, можно утверждать, что на полезную работу – синтез материала, остается объем энергии не более 54,9 кДж. Так как исходная масса реагентов была равна 2 г., следовательно, удельный расход энергии составил 27,45 кДж/г.

Таким образом, в данной работе был выполнен плазмохимический электроразрядный синтез многослойных углеродных нанотрубок, проведен анализ полученных осциллограмм *U(t)*, *I(t)*, *P(t)* и *W(t)*.

Список литературы

1. *Imasaka K., et al. // Carbon, 2007.– 45.1. 132–140.*
2. *Choi W.B., et al. // Applied Physics Letters, 2001.– 78.– 1.– 154–159.*
3. *Wong S.S., et al. // Journal of the American Chemical Society, 1998.– 120.– 603–604.*
4. *Bockrath M., et al. // Science, 1997.– 275.– 1922–1925.*
5. *Fuhrer M.S., et al. // Science, 2000.– 288.– 494–497.*
6. *Thostenson E.T., et al. // Composites Science and Technology, 2001.– 61.– 1899–1912.*
7. *Zhao T.K., et al. // Carbon, 2005.– 43.– 2907–2912.*
8. *Yudasaka M., et al. // Journal of Physical Chemistry, 1999.– 103.– 6224–6229.*
9. *Zhao N.Q., et al. // Materials Research Bulletin, 2006.– 41.– 2204–2209.*
10. *Arora N., et al. // Diamond Relat. Mater, 2014.– 50.– 135–150.*

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА МЕДИ (II), ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Я.А. Висурханова

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, yakhashovda@mail.ru

Целью данной работы является изучение структурно-фазовых изменений феррита меди (II), происходящих при термической обработке и в ходе электрохимического восстановления на Cu-катоде, и электрокаталитической активности в электрогидрировании ацетофенона (АФ). Феррит меди (II) ($CuFe_2O_4$) был получен методом соосаждения в среде этиленгликоля при 150 °С по методике в работе [1]. Мольное соотношение нитрата меди (II) и нитрата железа (III)

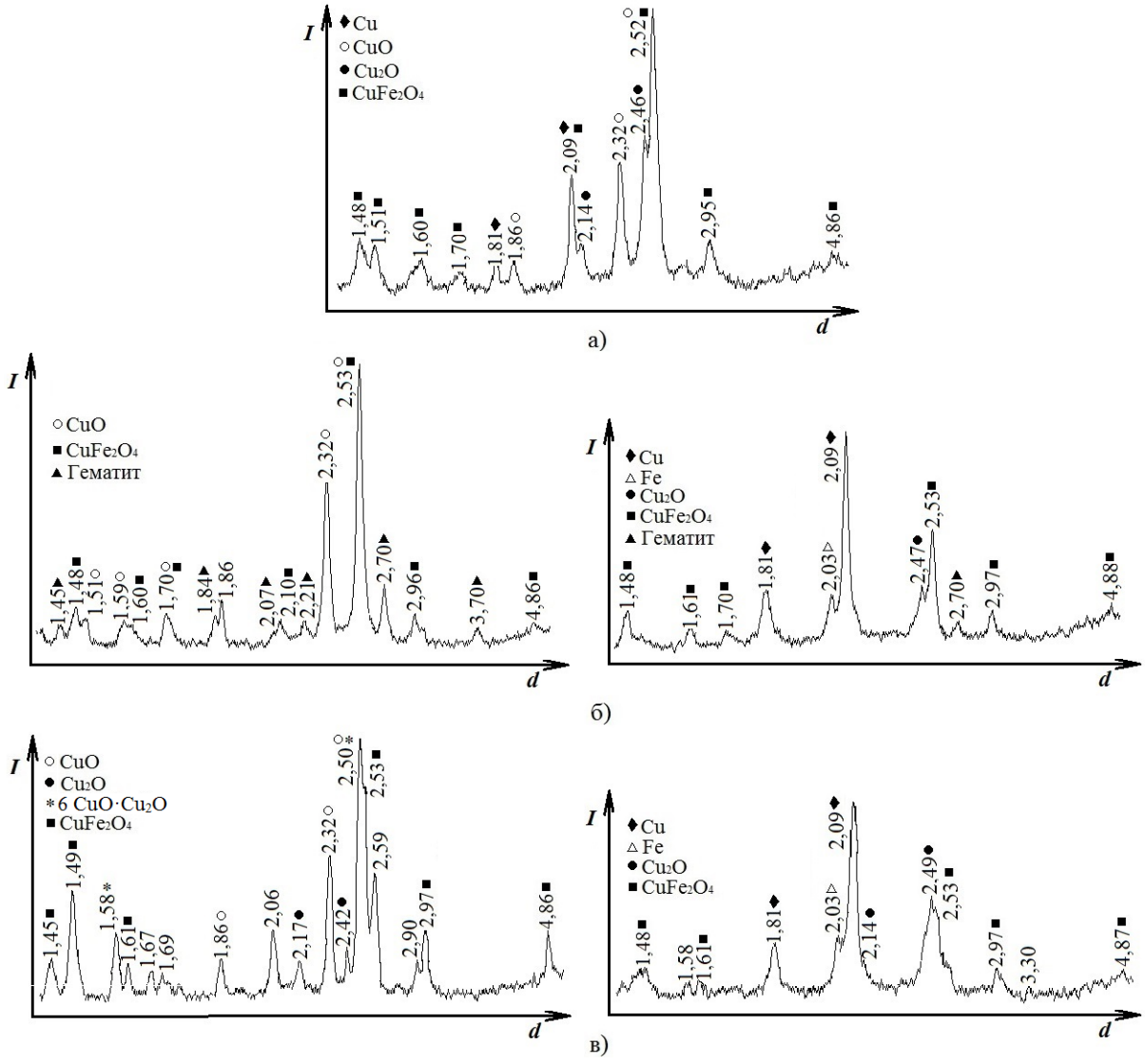


Рис. 1. *Рентгенограммы образцов $CuFe_2O_4$ до ТО (а), после ТО при 500 (б) и 900 °С (в) до и после электрогидрирования АФ*

составляло 1 : 1, что предполагало избыточное содержание оксидов меди. Высушенный осадок термически обрабатывали при 500 °С, 700 °С и 900 °С в течение 3 часов.

Согласно выполненным рентгенофазовым анализам (РФА), в составе синтезированного образца феррита меди (II) без дополнительной термической обработки (ТО), действительно, наряду с $CuFe_2O_4$ имеются кристаллические фазы оксидов меди (CuO, Cu_2O), а также восстановленной меди в нуль-валентном состоянии (Cu^0) в небольшом количестве (рис. 1, а). После ТО при 500 и 700 °С синтезированные композиты феррита меди (II) имеют почти одинаковые составы, включающие хорошо откристаллизованные фазы $CuFe_2O_4$ и CuO с пиками высокой интенсивности и в небольшом количестве кристаллические фазы гематита (Fe_2O_3) (рис. 1, б, слева). ТО синтезированного композита при 900 °С приводит к появлению, помимо $CuFe_2O_4$, CuO, кристаллических фаз двойного оксида $6CuO \cdot Cu_2O$, а, возможно, и делафоссита $CuFeO_2$, который может образоваться в условиях избытка CuO по уравнению: $CuFe_2O_4 + CuO \rightarrow 2CuFeO_2 + 0{,}5O_2$ [2].

Электрохимическое восстановление термически обработанных образцов феррита меди было проведено в диафрагменной ячейке в водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А, температуре 30 °С и нанесении их на поверхность медного катода (анод – Pt-сетка). Как показали РФ-анализы, в результате электрохимического восстановления формируются композиты с высоким содержанием металлической меди, в которых присутствуют также остаточные ко-личества феррита меди (II), оксида меди (I), а

также восстановленное железо в малых количествах (рис. 1, а и б, справа). При этом фазовые составы образцов феррита меди (II), термически обработанных при разных температурах, оказались приблизительно одинаковыми.

Электрокаталитическое гидрирование АФ, проведённое после стадии электрохимического восстановления образцов феррита меди (II) в их присутствии в спиртово-водно-щелочной среде католита при тех же остальных условиях, показало существенное повышение скорости гидрирования АФ (в 5–7 раз) и максимальную конверсию АФ с образованием метилфенилкарбинола – известного душистого вещества.

Список литературы

1. *Ramachandran K., Chidambaram S., Baskaran B., Muthuku-marasamy A., Mohan Kumar G. // Mater. Lett., 2016.– Vol.175.– P.106–109.*
2. *Летюк Л.М., Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов.– Л: Химия, 1983.– 256с.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ НИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ Fe–Cr–Co СПЛАВОВ

Т.А. Вомпе
Научный руководитель – д.т.н., г.н.с. И.М. Миляев
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 49, tvompe@imet.ac.ru

Магнитотвердые материалы из Fe–Cr–Co сплавов применяют во многих областях промышленности и техники. Fe–Cr–Co сплавы относятся к деформационно-стареющим сплавам, поддаются всем видам обработки давлением и резанием. Их используют в качестве материалов для изготовления постоянных магнитов, а также в изготовлении гистерезисных электродвигателей [1–2]. По сравнению с другими магнитотвердыми сплавами они экономически более выгодны: содержат умеренное количество кобальта и не содержат редкоземельных металлов.

Традиционно сплавы на основе системы Fe–Cr–Co получают методами литья, в настоящее время – методами порошковой металлургии [3–4]. Порошковый подход позволяет уменьшить стоимость получения материала: снижение объёма механической обработки, повышение коэффициента использования металла, точное регулирование химического состава и изготовление образцов сложной формы.

Цель работы – разработка физико-химических основ создания новых низкокобальтовых магнитотвердых Fe–Cr–Co сплавов, которая включает в себя задачи по изучению зависимостей основных и легирующих компонентов на эксплуатационные свойства (магнитные и механические), а также изучение механизмов структурообразования новых сплавов.

Образцы получали в ИМЕТ РАН методом порошковой металлургии. Для получения магнитных свойств проводили термомагнитную обработку в лабораторной печи в магнитном поле более H=240 кА/м, а термическую обработку с различной скоростью – в лабораторной муфельной печи ПЛ 10/12,5. Фазовые превращения исследовали методами дилатометрии на DIL 402 C7G. На гистерезисографе Permagraph L EP-3 изучали магнитные свойства сплавов. Механические свойства изучали на сжатие на прессе ИП-1000-1.

В работе были предложены режимы обработки для новых низкокобальтовых сплавов, которые были максимально приближены к обработке промышленного сплава 25Х15К с 15 масс.% кобальта [5]. Оптимизацию режимов обработки проводили методом планирования эксперимента в Statgraphics Plus 5.1 [6].

Было изучено влияние легирующих компонентов на магнитные свойства (H_c, B_r, $(BH)_{max}$) низкокобальтовых магнитотвёрдых Fe–Cr–Co сплавов. Получены аналитические зависимости влияния содержания легирующих элементов в масс.%: хрома (от 25 до 31%), кобальта (от 7 до 13%) и молибдена (от 0,5 до 4%) на уровень магнитных свойств (H_c, B_r, $(BH)_{max}$) сплавов:

$$H_c = 4,1 \cdot C_{Co} - 6 \quad (1)$$

$$B_r = 0,02 \cdot C_{Co} - 0,025 \cdot C_{Cr} + 1,72 \quad (2)$$

$$(BH)_{max} = 8,25 \cdot C_{Cr} - 26,3 \cdot C_{Co} - 2,1 \cdot C_{Mo} - 0,825 \cdot C_{cr} \cdot C_{co} - 236 \quad (3)$$

где C_{Cr}, C_{Co}, C_{Mo} – содержание хрома, кобальта и молибдена (масс. %).

В результате проведения работы предложена технология получения материалов, составы и режимы термической обработки. Благодаря полученным зависимостям влияния режимов обработки на магнитные свойства можно спрогнозировать уровень свойств, который может быть получен на сплавах с различным химическим составом.

Получены сплавы с комплексом функциональных свойств: уровень магнитных свойств – B_r до 1,3 Тл, H_c до 45,0 кА/м, $(BH)_{max}$ – 36 кДж/м^3, механических – $\sigma_{0,2} > 800$ МПа.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

Список литературы

1. *Kubota T. // IEEE Transactions on magnetics, 1998.– Vol.34.– №6.– P.3888–3896.*
2. *Milyaev I.M. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2018.– Vol.82(8).– P.924–927.*
3. *Green M. // Journal of Applied Physics, 1982.– Vol.53(3).– P.2398–2400.*
4. *Зеленский В.А. // Ученые записки Забайкальского государственного университета.– Серия: Физика, математика, техника, технология, 2018.– Т.4.– №13.– С.101–109.*
5. *ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки, технические требования и методы контроля.– Москва, 1981.*
6. *Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов.– М.: Наука, 1965.– 340с.*

ДВОЙНАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВО-ДИТЕЛЬНОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ AgCl–AgBr

Р.А. Гагарин, Е.Э. Лекомцева, П.О. Синотова, Ф.С. Штумф
Научный руководитель – к.т.н, м.н.с. В.С. Корсаков

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, viktor.korsakov@urfu.ru

В современной промышленности не обойтись без применения изделий из оптоэлектроники, значительную часть в которой занимают монокристаллы и их производные. Для изготовления световодов используют монокристаллические заготовки диаметром 12–16 мм, однако исходный монокристалл имеет диаметр 18 мм. Производство волоконных световодов предполагает обработку монокристаллов с образование отходов: стружки от 20–55 % от объема первоначального кристалла и прессостатков [2]. Для решения проблемы утилизации образовавшихся отходов был предложен способ вторичной перекристаллизации методом Бриджмена. Поскольку полученные отходы являются химически чистыми (сумма примесей не более 0,000065 мас. %) [1], их можно направить на вторичную перекристаллизацию для получения монокристалла, минуя стадию химической очистки. Таким образом, при применении технологии многостадийного синтеза монокристалла из отходов решаются две проблемы: утилизация отходов при обработке монокристалла, а также отказ от использования соляной и бромистоводородной кислот необходимых для химической очистки и синтеза твердых растворов.

Перекристаллизация производилось в ростовой установке КПЧ-02 [1], в две стадии. Температурный режим верхней зоны – 460 °С, нижней – 360 °С, повышенная температура зоны кристалли-зации обеспечивала увеличение диффузии.

Кристалл, выращенный в первой стадии, характеризовался высоким содержанием газовой фазы, неоднородностью структуры и примесями по периферии. Исходя из результатов первой стадии, выбран другой температурный режим. Это было сделано для более плавной кристаллизации. Кристалл, полученный в ходе второй стадии, характеризовался однородностью, отсутствием пузырьков и загрязнений.

Выполнено исследование оптических свойств монокристалла полученного двойной перекристаллизацией на УФ-спектрофо-

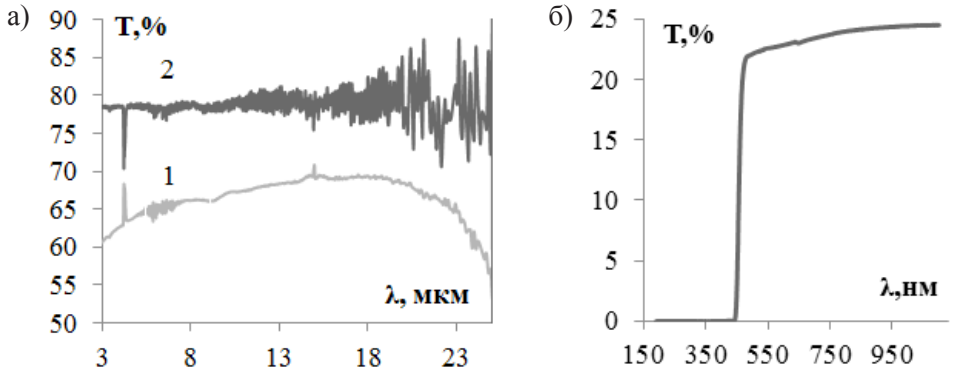


Рис. 1. *а) Спектры пропускания монокристаллов: 1 – монокристалл сравнения, 2 – исследуемый монокристалл; б) Коротковолновый край поглощения*

тометре Shimadzu UV-1800 (диапазон работы от 190 до 1100 нм), и ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu), рабо-тающем в спектральном диапазоне 7800–240 $см^{-1}$ (1,28–41,7 мкм) (рис. 1). Для исследования использовались поликристаллические пластины толщиной 350 мкм, полученные методом горячего прессования [3]. Проведено сравнение спектров исследуемого образца и образца сравнения (получен из монокристалла состава $AgCl_{0,5}Br_{0,5}$), видно, что образец прозрачен в диапазоне от 0,46 мкм и не имеет окон поглощения. Определен коротковолновый край поглощения, значение которого составило λ=465 нм (рис. 1, б). Также по краю поглощения, с помощью градуированного графика, определили процентный состав стружки в материале: AgCl – 49 мол.%; AgBr – 51 мол.%, погрешность составляет 3 мол.% [4].

В итоге, можно сказать, что двойная перекристаллизация, эффективна как метод повышения производительности при синтезе монокристаллов AgCl–AgBr и позволяет получать однородные оптические материалы для ИК-оптики без окон поглощения. Использование метода исключает применение этапов химической очистки и синтеза и снижает производственные отходы.

Список литературы

1. *Жукова Л.В., Корсаков А.С., Врублевский Д.С. Новые кристаллы и инфракрасные световоды.– Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2014.– 350с.*
2. *Кацуяма Т., Мацумура Х. Инфракрасные волоконные световоды.– Москва: Мир, 1993.– 272с.*
3. *Korsakov A.S., Vrublevsky D.S., Korsakov V.S., Zhukova L.V. // Applied Optics, 2015.– Vol.54.– Issue.26.– P.8004–8009.*

ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДОРОЖНОЙ ОТРАСЛИ НА ОСНОВЕ БУРОВЫХ ШЛАМОВ

В.Р. Галеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

Современный этап развития технологии добычи нефти характеризуется образованием значительного объема отходов бурения (буровых шламов) при освоении нефтяных месторождений [1]. Буровой шлам – водная суспензия, твёрдая часть которой состоит из продуктов разрушения горных пород забоя и стенок скважины, продуктов истирания бурового снаряда и обсадных труб, глинистых минералов.

Нефтегазовый комплекс воздействует на природу в целом отрицательно, так как химическое загрязнение высокой концентрации существенно подавляет жизнедеятельность живых организмов [2]. Растительность на участках загрязнения буровыми шламами погибает полностью [3]. В настоящее время большая доля буровых отходов вывозится в шламовые амбары (специально вырытые котлованы или овраги) и

Таблица 1. Состав исходной смеси и основные характеристики образцов

Состав исходной смеси, мас.%				Прочность при сжатии, МПа	Плотность, кг/м^3
шлам	песок	цемент	диатомит		
50	30	15	5	2	800

за частую не подвергается переработке или обезвреживанию.

Самую большую опасность для экологии представляют производственно-технологические отходы бурения, которые накапливаются и хранятся непосредственно на территории буровой. В своем составе они содержат широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных материалами и химреагентами. Размещение буровых шламов в амбарах не обеспечивает достаточной их изоляции. В процессе эксплуатации амбаров возникают следующие экологические проблемы: во-первых, воздействие на окружающую среду посредством фильтрации через стенки, во вторых, в результате порыва стенок амбара оказывается наиболее негативное воздействие на экосистему [1].

Прогрессивным и экономически выгодным способом переработки буровых шламов является получение на их основе экологически чистой вторичной продукции, которая может применяться для рекультивации шламовых амбаров, отсыпки оснований кустовых площадок и в строительстве внутрипромысловых и временных дорог.

Цель работы – определить возможность применения бурового шлама в качестве компонента смеси для получения материала пригодного в дорожном строительстве.

Объектом исследования выбран буровой шлам, образующийся на месторождении ОАО «Сургутнефтегаз». Предварительно отход высушивали, затем смешивали с песком песок Туганского месторождения и цементом марки I25,5 Б, 30 % и 15 % от массы соответственно, с последующим добавлением 5 % диатомита и измельчением в шаровой мельнице с добавлением воды. В результате получена удобоукладываемая масса. После их укладки в форму образцы твердели в ванне с гидравлическим затвором в течение 48 часов.

Физико-механические характеристики определяли на образцах размером 70 × 70 × 70 мм. Результаты измерений основных свойств (табл. 1) показали, что средняя плотность составляет 800 кг/м^3, прочность при сжатии 2 МПа. Данные характеристики указывают на относительно низкую прочность и необходимость корректировки состава. В тоже время прочность полученных образцов соответствует минимально возможному пределу прочности материала, используемого для дорожного строительства, в частности на промысловых автодорогах, для устройства прочных обваловок, согласно ГОСТ 23558-94.

На данном этапе исследований принципиально установлено, что на основе бурового шлама можно получить материал, который, несмотря на низкую прочность, может быть использован для строительства дополнительных слоев оснований дорожных одежд. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку смеси с более высокими эксплуатационными характеристиками, путем изменения состава.

Список литературы

1. *Пляцук Л.Д., Матюшенко И.Ю. // Екологічна безпека, 2013.– Т.2013.– №1(15).– С.33–36.*
2. *Пичугин Е.А., Шенфельд Б.Е. // Экология и промышленность России, 2015.– Т.19.– №12.– С.20–24.*
3. *Третьякова Е.И. // Безопасность городской среды материалы межрегиональной (с международным участием) научно-практической конференции, 2016.– С.89–90.*

ОКСАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) С НЕБЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

И.А. Гаркуль
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.В. Задесенец

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, garkul96@mail.ru

Наносплавы M–Pd, в которых в качестве металла используются Mn, Co, Ni и Zn имеют широкую область применения. Они используются как катализаторы, к примеру при конверсии CO [1], в процессе восстановления O_2 в топливном элементе, при проведении реакции сочетания Соногаширы [2, 3] и т.д. Также, некоторые из них, будучи магнитожесткими ферромагнетиками могут быть использованы при создании носителей информации. Так как такие наносплавы востребованы на данное время, нами был разработан метод их получения, основанный на получении комплексных соединений вида $MPdO_{x2} \cdot nH_2O$.

Исследуемые комплексы имеют низкие температуры разложения, так как имеют в своем составе оксалат-лиганд, который выступает в качестве восстановителя. Наличие воды, выступающей лигандом у 3d-металла, обуславливает высокую растворимость, благодаря чему появляется возможность проводить осаждение непосредственно на носитель. И вследствие того, что подобранные лиганды образуют газообразные продукты, которые легко удаляются, металлическая фаза имеет строгий состав.

Прекурсорами таких соединений являются оксалатопалладат (II), получаемый при смешении нитрата палладия (II) и щавелевой кислоты, и нитрат соответствующего металла. На протяжении всего эксперимента поддерживалась пониженная температура.

Результатом работы стали методики синтеза координационных соединений вида $MPdO_{x2} \cdot nH_2O$, где в качестве M использовались Mn, Co, Ni и Zn. Была проведена характеризация данных соединений, в том числе определена их кристаллическая структура.

Изучены термические свойства соединений в инертной (He), окислительной (O_2) и восстановительной (H_2) атмосферах. В атмосферах гелия и кислорода термическое поведение на первых этапах повторяется. Сначала последовательно происходят дегидратация и восстановление благородного металла, после чего при дальнейшем нагревании разлагается образующийся оксалат благородного металла. Конечными продуктами термолиза являются твердые растворы $M_{0,5}Pd_{0,5}$ (He) или смешанные/индивидуальные оксиды M и Pd (O_2) соответственно. В атмосфере водорода благородный металл начинает восстанавливаться уже при комнатной температуре, а неблагородный металл восстанавливается уже выше 250 °C. Это приводит к выделению в качестве конечных продуктов смеси твердых растворов на основе палладия и на основе неблагородного металла. Результаты получены с помощью методов рентгенофазового и термического анализа, масс-спектрометрии выделяющихся газов, ИК-спектроскопии, рентгеновских методов анализа и электронной микроскопии.

Список литературы

1. *Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Zadesenets A.V., Snytnikov P.V., Filatov E.Yu., Korenev S.V., Sobyanin V.A. // Kinetics and Catalysis, 2018.– Vol.59.– Iss.4.– P.514–520.*
2. *Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.A // Tetrahedron Letters, 1975.– Vol.16.– Iss.50.– P.4467–4470.*
3. *Seung Uk Son, Youngjin Jang, Jongnam Park, Hyon Bin Na, Hyun Min Park, Hyung Joong Yun, Jouhahn Lee, and Taeghwan Hyeon // Journal of the American Chemical Society, 2004.– Vol.126.– Iss.16.– P.5026–5027.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЭО-ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ 1579 СО СВАРНЫМ ШВОМ

А.С. Гнеденков, И.Е. Вялый, А.А. Соколов

Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

В последнее время алюминиевые сплавы широко используются в различных областях науки и техники. Эти материалы являются перспективным для применения в автомобилестроении, самолетостроении, аэрокосмической и морской промышленности. В то же время, присутствие в алюминиевых сплавах интерметаллических фаз с различным электродным потенциалом делает такие материалы восприимчивыми к локальной коррозии, особенно в морской среде [1].

Для промышленного использования алюминиевых сплавов необходимо защитить эти материалы от коррозии. Одним из наиболее перспективных методов создания антикоррозионного слоя на поверхности алюминиевых сплавов является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [2–4]. В данной работе предложен способ формирования антикоррозионного слоя на поверхности сплава алюминия 1579, включая область сварного шва, методом ПЭО. ПЭО-слой обеспечивает алюминиевый сплав надежной антикоррозионной защитой. Были исследованы антикоррозионные и электрохимические свойства алюминиевого сплава без защитного покрытия и обработанного методом ПЭО.

На основании результатов предыдущих исследований [5–7] метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET) позволяют получить детальную информацию о локальных особенностях протекания коррозии на поверхности гетерогенного материала. В работе локальными сканирующими электрохимическими методами в 3 % NaCl были исследованы процессы локальной коррозии алюминиевого сплава 1579, включая область сварного шва. Был разработан способ формирования защитного покрытия и изучены его защитные свойства.

На основании данных, полученных методом SVET, в результате нанесения защитного покрытия методом ПЭО происходит уменьшение суммарного (анодного и катодного) тока на поверхности образца. Зафиксированные методом SIET значения pH в катодных и анодных областях материала, увеличились после формирования ПЭО-слоя на его поверхности (7,9 и 7,0 для ПЭО-покрытия, 6,2 и 5,6 для сплава без покрытия). Данные результаты обусловлены ингибированием коррозионного процесса в результате создания защитного антикоррозионного покрытия на поверхности материала. Анализ данных, полученных методами SVET-SIET, показал, что обработка методом плазменного электролитического оксидирования защищает образец из сплава алюминия 1579 от коррозионного воздействия. Такой слой препятствует прохождению процесса коррозии на поверхности образца.

В результате проведенных исследований, была изучена специфика коррозии сплава алюминия 1579. Установлено методами SVET-SIET, что процесс коррозии проходил по границе сварного шва. Микродефекты в структуре материала зоны сварного соединения являются причиной его высокой электрохимической активности.

ПЭО-покрытие ингибирует коррозионную активность образца. Благодаря созданию защитного слоя на поверхности материала значения плотности анодного тока для образца из сплава алюминия уменьшились с 170 мкА/см^2 до 2 мкА/см^2. Установлено, что ПЭО-покрытие обеспечивает высокую антикоррозионную защиту и улучшает коррозионную стойкость алюминиевого сплава 1579 (включая область сварного шва) в агрессивной хлоридсодержащей среде в соответствии с результатами SVET-SIET.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №17-73-10132).

За помощь в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН, а именно, чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, к.т.н. Д.В. Машталяру и к.х.н. В.С. Егоркину.

Список литературы

1. *Moreto J.A., Marino C.E.B., Bose Filho W.W., Rocha L.A., Fernandes J.C.S. // Corros. Sci., 2014.– Vol.84.– P.30–41.*
2. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. // Solid State Phenom., 2014.– Vol.213.– P.143–148.*
3. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. // Corros. Sci., 2016.– Vol.102.– P.348–354.*
4. *Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. // Corros. Sci, 2016.– Vol.111.– P.753–769.*
5. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. // Corros. Sci., 2016. Vol.102.– P.269–278.*
6. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. // Materials, 2018.– Vol.11.– №10.– P.2053.*
7. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. // Materials, 2018.– Vol.11.– №11.– P.2177.*

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВОЙ СИСТЕМЫ

Е.Б. Годунов
Научный руководитель – д.т.н., доцент И.А. Кузнецова

Московский политехнический университет
107023, Россия, г. Москва, ул. Б. Семёновская 38, gen225@mail.ru

Проблема сбора и комплексной утилизации отработанных химических источников тока марганцево-цинковой системы (далее – ОХИТ МЦС) неоднократно обсуждалась и продолжает обсуждаться [1–4]. Экспериментами по утилизации ОХИТ МЦС был доказан состав [5]: металлического цинка – 8±2 г, оксидов марганца – 80%, графита – 20% и т.д., что можно использовать повторно. При переработке ОХИТМЦС цинк можно утилизировать как простое вещество – металл, так и его оксид (ZnO). В России ежегодно выбрасывается 10^7 штук ОХИТ МЦС [5].

Существующая на сегодняшний день проблема утилизации ОХИТ МЦС до сих пор не решена в полной мере [1–5].

В связи с этим был разработан технологический процесс по комплексной утилизации ОХИТ МЦС с использованием энерго- и ресурсосберегающих процессов с последующим получением оксидов марганца и цинка.

Предлагаемый способ основывается на следующих технологических стадиях процесса переработки ОХИТ МЦС [6–8].

Технологический процесс переработки ОХИТ МЦС достигается путем осуществления последовательных технологический стадий процесса переработки:

1) стадия: отделение цинкового цилиндра и угольного электрода;

2) стадия: промывку 0,2 моль/л раствором серной кислоты (H_2SO_4) от хлорида аммония (NH_4Cl) и гидроксида цинка;

3) стадия: шаровыми мельницами измельчают массу состава: MnOOH, MnO_2, угольная масса;

4) стадия: растворение в 0,05 моль/л растворе H_2SO_4+0,1 моль/л щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) (соотношении кислоты и порошка ОХИТМЦС-2 1 : 5) при температуре 353 K и величине pH раствора 1–2,2;

5) стадия: фильтрования полученного раствор для удаления остатков угольной массы;

6) стадия: изоамиловым спиртом (200 мл) с 2 моль/л роданидом аммония (NH_4SCN) и 0,5 моль/л соляной кислоты (HCl) проводят удаления остатков ионов цинка (Zn^{2+});

7) стадия: нейтрализации полученного раствора 0,5 моль/л раствором гидроксида натрия (NaOH);

8) стадия: выпаривание полученного раствора при температуре 373 K до состояния кристаллов, отвечающих смеси оксалатов кристаллических соединений состава $Na_2C_2O_4$ и $Na_4[Mn(C_2O_4)_3]$;

9) стадия: сухой остаток прокаливают в атмосфере кислорода до порошкообразного состояния с составом MnO_2 (в температурном интервале от 673 до 773 K).

Обобщая вышеперечисленные технологи-

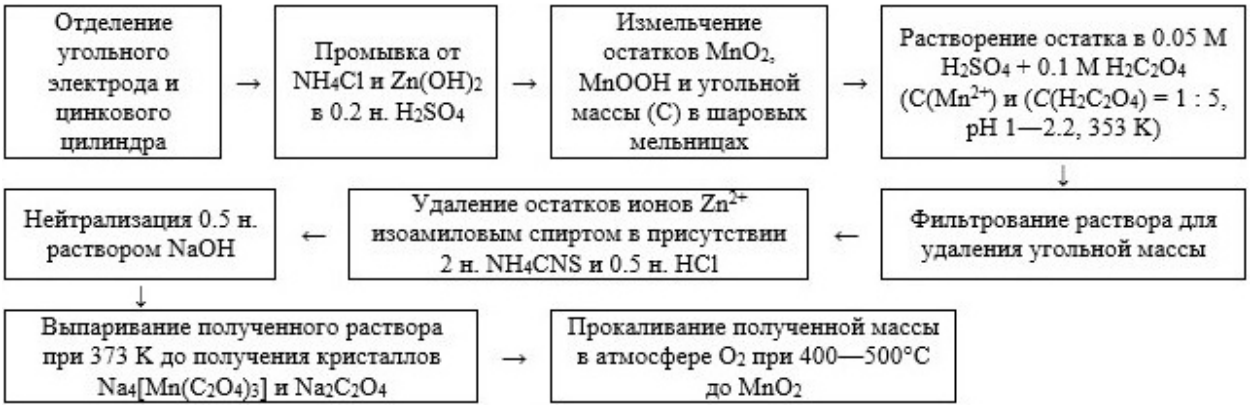


Схема 1. *Схема способа переработки ОХИТ МЦС для комплексной утилизации*

ческие стадии процесса комплексной утилизации ОХИТ МЦС был предложен и запатентован способ переработки ОХИТ МЦС для комплексной утилизации [8], который можно представить схематично на схеме 1.

Предлагаемый способ переработки ОХИТ МЦС способствует переработке и комплексной утилизации для получения продуктов – ZnO и MnO_2, а также уменьшить антропогенное воздействие человека на окружающую среду.

Список литературы

1. *Горбунова В.В. // Химическая технология, 2005.– №9.– С.33–41.*
2. *Тарасова Н.П., Горбунова В.В., Иванова С.А., Зайцев В.А. // Российский химический журнал, 2010.– Т.55.– №1.– С.89–92.*
3. *Godunov E.B., Gorichev I.G., Artamonova I.V. // Metallurgist, 2011.– Vol.55.– №5–6.– P.386–390.*
4. *Годунов Е.Б., Кузнецова И.А., Клевлеев В.М. // Вестник технологического университета, 2017.– Т.20.– №16.– С.31–33.*
5. *Орлин Н.А. // Современные наукоемкие технологии, 2012.– №7.– С.123–124.*
6. *Godunov E.B., Kuznetsova I.A., Klevleev V.M. // Chemical and Petroleum Engineering, 2017.– Vol.53.– №7–8.– P.531–533.*
7. *Godunov E.B., Artamonova I.V., Gorichev I.G., Lainer Y.A. // Russian metallurgy (Metally), 2012.– Vol.2012.– №11.– P.935–941.*
8. *Патент №2431690 Российская Федерация, МПК C1 C22B 47/00, C22/B 7/00. Способ переработки отработанных химических источников тока марганцевоцинковой системы для комплексной утилизации // И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Ю.А. Лайнер, Е.О. Забенькина, Е.Б. Годунов.– №2010125551/02, заявл. 23.06.2010, опубл. 20.10.2011, Бюл. №29.– 10с.*

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОЙ ЗОЛЫ ТЭЦ

А.С. Голосова[1], С.Н. Иванова[1], Н.Н. Клименко[1,2]

Научный руководитель – д.г.-м.н., г.н.с. Л.М. Делицын[2]

[1]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, klimenko.muctr@gmail.com

[2]Объединенный институт высоких температур РАН
125412, Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13 стр.2

В рамках концепции устойчивого развития щелочеактивированные материалы (геополимеры) на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций в настоящее время считаются наиболее перспективными строительными материалами.

Среди методов, применяемых для структурных исследований щелочеактивированных мате-

риалов, часто используется ИК-спектроскопия, позволяющая получить информацию о строении структурных группировок в продуктах реакции щелочной активации и гидратации зол и шлаков.

В настоящей работе с помощью метода ИК-спектроскопии исследовали влияние вида щелочного активатора на структурообразование композиций на основе топливной золы из золошлакоотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская обл.) с $S_{уд}$ = 460 м^2/кг по данным ПСХ-11(SP) и средним размером частиц d_{50} = 30 мкм. Химический состав золы по данным РФлА следующий: 55 % SiO_2, 22 % Al_2O_3, 11 % Fe_2O_3, 5 % CaO, 2 % MgO, 3 % K_2O, 1 % Na_2O и 1 % TiO_2. Результаты РФА золы свидетельствуют о преимущественно аморфной структуре с незначительными кристаллическими включениями. В качестве щелочных активаторов использовали водные растворы силикатов натрия с силикатным модулем 2 и 3, а также 12 М раствор NaOH при водотвердом отношении 2 : 1. Отверждение композиций проводили в герметичных контейнерах в следующих условиях: 1) t = 90 °C, τ – 1 сут.; 2) t = 90 °C, τ – 7 сут.; 3) t = 25 °C, τ – 28 сут.

ИК-спектры поглощения отвержденных композиций снимали при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet™ 380 в интервале частот 400–4000 см$^{-1}$ с точностью сканирования по волновому числу 0,01 см$^{-1}$. Образцы готовили стандартным методом прессования таблеток толщиной 0,5 мм с избытком KBr.

На ИК-спектре исходной золы основные полосы поглощения соответствуют валентным колебаниям связей R–O (где R = Si или Al): широкая полоса поглощения на 1057 см$^{-1}$ и небольшая полоса на 795 см$^{-1}$; и деформационным колебаниям (O–Si–O) – полоса на 464 см$^{-1}$ [1], что позволяет предположить наличие связей Si−O, Si−O−Si, Al−O−Si, образующих тетраэдры $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$, соединенных кислородными мостиками [2].

На ИК-спектрах щелочеактивированной золы независимо от вида активатора можно выделить несколько групп полос поглощения в одинаковых диапазонах волновых чисел: полосы в диапазонах 3500–3400 и 1670–1600 см$^{-1}$ связаны с валентными и деформационными колебаниями группы $[OH]^-$ соответственно. Полосы в области 1500–1400 см$^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям карбонатных групп. Полосы в областях 1100–900 см$^{-1}$; 800–600 см$^{-1}$ и 500–400 см$^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям и деформационным колебаниям связей Si−O−Si(Al) соответственно [2].

Наиболее заметные изменения вида ИК-спектров щелочеактивированных зол наблюдаются в диапазонах 1500–1400 (образование карбонатов) и 1100–400 см$^{-1}$ (геополимеризация). При сравнении спектра исходной золы со спектрами щелочеактивированной золы наблюдается сдвиг основной полосы в сторону уменьшения волновых чисел (с 1057 до 1017 см$^{-1}$ за 1 сут. и до 980 см$^{-1}$ за 28 сут.; активатор NaOH), что указывает на образование аморфного алюмосиликатного геля [2]. Наиболее интенсивно процесс протекает в случае использования активатора NaOH. Снижение силикатного модуля жидкого стекла в меньшей степени способствует геополимеризации.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии установлены процессы формирования алюмосиликатной структурной сетки в щелочеактивированной золе, которые сложно идентифицировать дифракционными методами в силу аморфной природы продуктов реакции.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проект № 027-2018.

Список литературы

1. *Król M. et al. Influence of alkali metal cations/ type of activator on the structure of alkali-activated fly ash – ATR-FTIR studies // Spectrochim. Acta-Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V., 2018.– Vol.198.– №2017.– P.33–37.*
2. *Rożek P., Król M., Mozgawa W. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers // Spectrochim. Acta-Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2018.– Vol.198.– P.283–289.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕМЫ «Fe–O», СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 1q1@t-sk.ru

В настоящее время магнитные материалы вызывают значительный интерес. Среди них стоит отметить простые оксиды железа, насчитывающие в своем составе 6 различных фаз, которые обладают различными структурами и физическими свойствами, а именно: α-Fe_2O_3 (гематит), β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 (маггемит), ε-Fe_2O_3, FeO и Fe_3O_4 (магнетит) [1]. Из вышеперечисленных фаз наибольший практический интерес представляют фазы Fe_3O_4 и ε-Fe_2O_3 в связи с их уникальными магнитными свойствами: частицы эпсилон фазы обладают наибольшим значением коэрцитивной силы среди всех известных простых оксидов металлов [2], а частицы фазы магнетита обладают максимальным значением намагниченности насыщения среди ферритов при комнатной температуре. Однако, синтез частиц фазы ε-Fe_2O_3 является достаточно трудной научной задачей в связи с тем, что он возможен только в узком диапазоне температур, а сами частицы не должны превышать размера ~100 нм [3].

В данной работе для получения указанных фаз было предложено использовать способ прямого плазмодинамического синтеза в системе, основанной на базе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ), в которой ранее уже удалось получить, как фазу магнетита, так и редкую эпсилон фазу [4].

Рассматриваемая система позволяет получать гетерофазные дисперсные порошки оксидов железа с возможностью варьирования их фазового состава, что подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии (рис. 1). Для исследования магнитных свойств гетерофазных продуктов были отобраны два синтезированных образца с наибольшим содержанием магнетита и эпсилон фазы соответственно: а) Fe_3O_4 – 77,5%, α-Fe_2O_3 – 22,5% и б) ε-Fe_2O_3 – 90%; α-Fe_2O_3 – 10%.

Магнитные свойства образцов были исследованы путем изучения петель гистерезиса, полученных на вибромагнитометре VSM-250 в полях до 20 кЭ. Продукты с высоким содержанием магнетита ожидаемо отличаются высоким значение намагниченности насыщения (65,8 Гс•см^3/г) и узкой петлей гистерезиса (H_c=0,14 кЭ). С увеличением содержания эпсилон фазы в продукте наблюдается снижением намагниченности насыщения (12,7 Гс•см^3/г) и рост коэрцитивной силы (H_c=2,03 кЭ). При этом возрастание намагниченности насыщения происходит линейно с увеличением содержания эпсилон фазы.

Согласно результатам проведенных исследований магнитных свойств, можно заключить то, что при изменении фазового состава продуктов плазмодинамического синтеза в системе, основанной на базе КМПУ, наблюдается значительное изменение их магнитных свойств. Это позволяет сделать предположение о том, что, управляя параметрами процесса и, сооветственно, фазовым составом получаемых гетерофазных продуктов, можно регулировать конечные магнитные свойства продукта в целом.

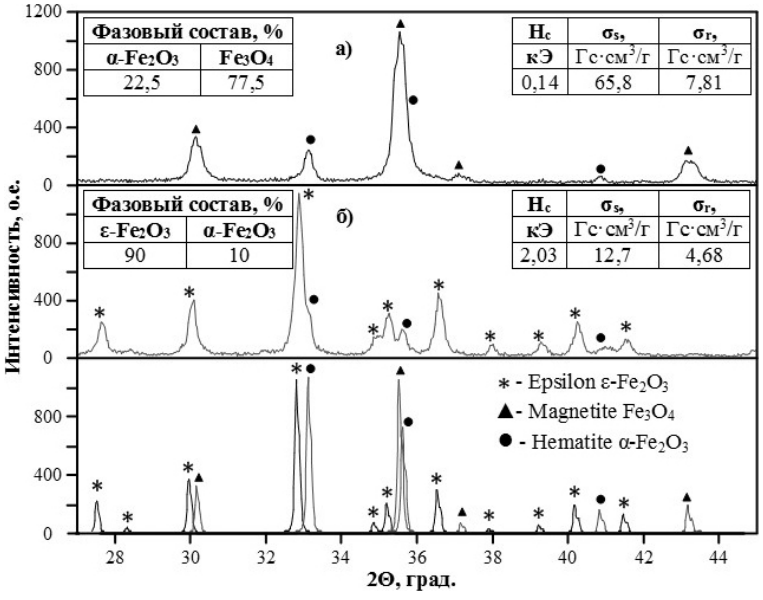


Рис. 1. *Рентгеновские дифрактограммы с результатами проведенных анализов*

Список литературы

1. *Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.– John Wiley & Sons, 2003.*
2. *Sakurai S. et al. Large coercive field in magnetic-field oriented ε-Fe_2O_3 nanorods // Chemical Physics Letters, 2008.– Vol.458.– №4–6.– P.333–336.*
3. *Gich M. et al. Magnetoelectric coupling in ε-Fe_2O_3 nanoparticles // Nanotechnology, 2006.– Vol.17.– №3.– P.687.*
4. *Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ε-Fe_2O_3 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016.– Vol.405.– P.158–168.*

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ТЕХНИКИ И МЕДИЦИНЫ

А.С. Даминов[1]

Научный руководитель – д.х.н., главный научный сотрудник Ю.М. Юхин[2]

[1]ООО «Завод редких металлов»

630559, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, info@cesium.ru

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, yukhin@solid.nsc.ru

Мировое потребление висмута составляет 15–16 тыс.т/год, а его использование в производстве соединений достигает 57,2% мирового потребления. Получают соединения висмута из металла в результате его растворения в азотной кислоте с последующим гидролитическим осаждением различных соединений из висмутсодержащего азотнокислого раствора.

Исходные висмутсодержащие растворы (380 г/л висмута, 110 г/л свободной азотной кислоты) получали растворением 685 кг технического оксида висмута в азотной кислоте с концентрацией 7,0 моль/л при перемешивании в реакторе емкостью 2,0 м^3. Гидролитическую очистку висмута от примесных металлов проводили в реакторе гидролиза емкостью 1,6 м^3 при следующих условиях: заливали в реактор 900 л дистиллированной воды, нагретой до 70 °С, при перемешивании добавляли 90 л висмутсодержащего раствора, доводили pH смеси добавлением водного раствора аммиака до 1,0, перемешивали пульпу в течение 60 мин. После отделения осадка от раствора осадок промывали на фильтре дистиллированной водой. В результате проведенных промышленных испытаний получен висмут нитрат основной фармакопейный, соответствующий требованиям ФСП 42-0587612404. Прямое извлечение висмута в продукт составило 94,6%, удельная поверхность полученного основного нитрата равна 0,58 м^2/г, а насыпная плотность 1,55 г/см^3. Прокаливанием висмута нитрата основного при температуре (620±20) °С получен оксид висмута, соответствующий требованиям ГОСТ 10216-75 для квалификации «хч» с удельной поверхностью 0,52 м^2/г и насыпной плотностью 1,90 г/см^3.

Реакция взаимодействия твердого оксогидроксонитрата $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с растворами кислот использована для получения соединений висмута высокой чистоты. Так, при обработке оксогидроксонитрата данного состава концентрированными (14–16 моль/л) растворами азотной кислоты получен средний нитрат состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, а при обработке растворами лимонной кислоты – цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$.

Показана возможность получения среднего нитрата висмута состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ по реакции взаимодействия оксида или основного нитрата висмута состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с концентрированными растворами азотной кислоты. В случае оксида висмута возможно получение среднего нитрата при обработке оксида раствором азотной кислоты плотностью 1,35 г/см^3 и выше. Так, при обработке 100 г технического оксида висмута (содержащего 0,8% свинца) 100 мл раствора азотной кислоты плотностью 1,35 г/см^3 получен средний нитрат с выходом висмута в продукт 76,8% и содержанием свинца 0,11%. Предварительная гидролитическая очистка висмута от примесных металлов его осаждением из азотнокислого раствора в виде соединения состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с последующей обработкой 100 г основного ни-

трата висмута 100 мл раствора азотной кислоты плотностью 1,35 г/см^3 позволила получить соединение состава $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ квалификации «ос.ч» с выходом висмута в продукт 74,6%. В случае использования кислоты с плотностью 1,40 г/см^3 выход висмута в продукт возрастает до 90,0%.

Согласно фармакопейной статье ФС 42-2556-88 Ксероформ представляет собой трибромфенолят висмута с окисью висмута состава $C1_2H_5Bi_3Br_6O_6$ с содержанием основного вещества не менее 50,0% и не более 55,0% в пересчёте на Bi_2O_3. Показано, что висмут осаждается из азотнокислых растворов в виде оксогидроксо-2,4,6-трибромфенолята состава $C_6H_2Br_3O(BiO)_2OH$. Установлено, что условия сушки 2,4,6-трибромфенолята висмута оказывают существенное влияние на удельную поверхность продукта, которая при сушке на воздухе составляет 31,9, а в сушильной машине барабанного типа – 16,6 м^2/г.

Основным исходным сырьем при получении висмута является висмутистый свинец, который выделяют из свинцовых, медных, оловянных и молибдено-вольфрамовых концентратов в результате пирометаллургической переработки. В результате растворения висмутистого свинца в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л получены растворы, содержащие 220 г/л висмута и 42 г/л свинца. Из данных растворов висмут выделен гидролитическим осаждением в виде основного нитрата добавлением раствора аммиака при pH 1, а свинец выделен из маточного раствора в виде карбоната добавлением карбоната натрия при pH 8.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т

А.Н. Додонова
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.С. Виноградова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул.К.Маркса 68, vsvet@kstu.ru

Аустенитные сплавы подвержены межкристаллитной коррозии (МКК), которая характеризуется тем, что, не изменяя внешнего вида металлического изделия, она ведет к потере металлом механических свойств [1, 2]. При наличии растягивающего напряжения растрескивание может происходить вдоль границ зерен, и этот тип коррозии часто называют «межкристаллитным коррозионным растрескиванием». Осаждение по границам зерен, в частности карбидов хрома в нержавеющих сталях, является общепризнанным механизмом МКК [3]. При осаждении карбидов хрома расходуется легирующий элемент – хром из области вдоль границ зерен, что делает эту зону анодной. Зона, обедненная хромом, является областью распространения трещин в условиях растягивающего напряжения. Межкристаллитной коррозии подвержены нержавеющие сплавы и металлы, склонные к пассивности. Электрохимические методы, позволяют сократить время проведения испытаний и проводить неразрушающие количественные [4]. Контроль для выявления склонности к МКК осуществляется согласно ГОСТ 6032-2004 [5]. Для идентификации данного типа коррозионного разрушения необходимо исследование микроструктуры образцов.

Коррозионностойкая сталь – 12Х18Н10Т исследовалась электрохимическим методом анодного травления образцов в растворе ингибированной серной кислоты. Образцы из коррозионностойких сталей (50×30×5 мм) подвергались дополнительному провоцирующему нагреву при температурах 500 и 1000 °С, продолжительностью 60 и 30 минут соответственно с последующей выдержкой на воздухе. Установлено, что исследуемая сталь склонна к МКК, что проявлялось в виде непрерывной сетки протравленных границ зерен при травлении после 500 °С нагрева. Анализ микроскопического изображения поверхности стали после анодного травления при 1000 °С показал отсутствие склонности к МКК. Увеличение температуры нагрева стали привело к увеличению скорости диффузии углерода из зерен к границам, в результате чего время отпуска до появления склонности у стали к МКК уменьшается и достигает минимального значения.

Для дальнейшего исследования стойкости сплавов к МКК использовали потенциодинамический метод реактивации, позволяющий определить тока активации ($j_{акт}$). Образцы сталей 12Х18Н10Т и 08Х21Н6М2Т – пластины с рабочей поверхностью 10 см^2. Установлено, что на чистом образце стали 12Х18Н10Т, который не подвергался термическому воздействию, область активации отсутствует. При температуре обжига 500 С и 1000 °С на обратном ходе анодной кривой активация наблюдалась при $j_{акт}$ = 14,2 мА/см^2 и $j_{акт}$ = 0,21 мА/см^2 соответственно.

Для определения количественных характеристик степени контроля коррозионного процесса использовали графический расчет МКК корродирующих сплавов [6]. Кривая катодной поляризации с катодных участков системы строилась на основании измерений поляризующего тока и потенциала стали 12Х18Н10Т с изолированными (чистый образец) и неизолированными границами зерен (образец после отжига при 500 °С). При построении кривой анодной поляризации используется тот факт, что при катодной поляризации всей корродирующей системы (зерна-границы зерен) ток расходуется не только на поляризацию катодных участков, но и на уменьшение анодной поляризации на анодных участках. Кривую анодной поляризации строили, определив для ряда значений потенциала величину той части поляризующего тока, которая расходуется на снятие анодной поляризации. Эта часть тока вычисляли из сопоставления катодных поляризационных кривых для всей корродирующей системы и для катодной сопоставляющей (ток в обоих случаях рассчитывается на единицу поверхности сплава). Установлено, что процесс МКК идет с катодным ограничением (контролем), т.к. степень катодного контроля составляет 94 %, а степень анодного контроля 6 %.

Список литературы

1. *Каспарова О.В. // Технология легких сплавов, 2011.– №3.– С.85–91.*
2. *Орлов П.С. // Вестник АПК, 2008.– №2.– С.62–67.*
3. *Баранов А.Н., Константинова М.В., Гусева Е.А., Гречнева М.В. // Системы. Методы. Технологии, 2015.– Москва.– С.142–147.*
4. *Сафонов И.А., Харина И.Л., Корнеев А.Е. // Заводская лаборатория, диагностика материалов, 2016.– №5.– С.30–32.*
5. *ГОСТ 6032-2004. Стали сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии, 2003.– Минск.– 35с.*
6. *Жук Н.П. Коррозия и защита металлов: расчеты.– М. АльянС, 2015.– 332с.*

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА $CoFe_2O_4$ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА (VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

А.Н. Драньков[1,2], Е.К. Папынов[1,2], В.Ю. Майоров[2], С.И. Иванников[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН И.Г. Тананаев[1,2]

[1]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

[2]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159, chemi@ich.dvo.ru

С целью получения наноструктурированных сорбентов на основе оксидов железа и кобальта, включая образцы со смешанным фазовым составом(шпинелей $CoFe_xO_y$) и их восстановленных форм, в данной работе были использованы методологии темплатного, золь-гель синтеза и термовосставновительного синтеза в среде газов (аргон-водород) для синтеза материалов с восстановленными наноразмерными фазами металлов железа и кобальта. Исследованы сорбционные свойства и изменение характера взаимодействия полученных сорбентов с уранил-ионами в зависимости от фазового состава и структуры твердой матрицы.

В ходе физико-химических методов исследования было выявлено, что условия термообработки материалов влияют на состав, структуру и свойства пористых оксидов.

Согласно данным (табл. 1) фазовый состав исследуемых образцов представляет собой композиты на основе шпинели $CoFe_2O_4$ с примесью оксидов кобальта и железа. А повышение темпе-

Таблица 1. Перечень материалов на основе смеси оксидов железа и кобальта и их восстановленных форм

Синтез	Наименование образца	Температура синтеза, °С	Газовая среда	Фазовый состав	$S_{уд}$, $м^2/г$
Золь-гель	Co–Fe–ЗГ–600	600	Воздух	$Co_3O_4 \mid CoFe_2O_4$	2,24
	Co–Fe–ЗГ–900	900	Воздух	$CoO \mid CoFe_2O_4$	0,42
Темплатный	Co–Fe–ТС–600	600	Воздух	$Fe_2O_3 \mid CoFe_2O_4$	13,70
	Co–Fe–ТС–900	900	Воздух	$Fe_2O_3 \mid CoFe_2O_4$	5,65
Восстановительный	Co–Fe–ТС–600–Red	900	Водород	$Co^0 \mid Fe^0$	0,54
	Co–Fe–ТС–900-Red	900	Водород	$Co^0 \mid Fe^0$	0,36

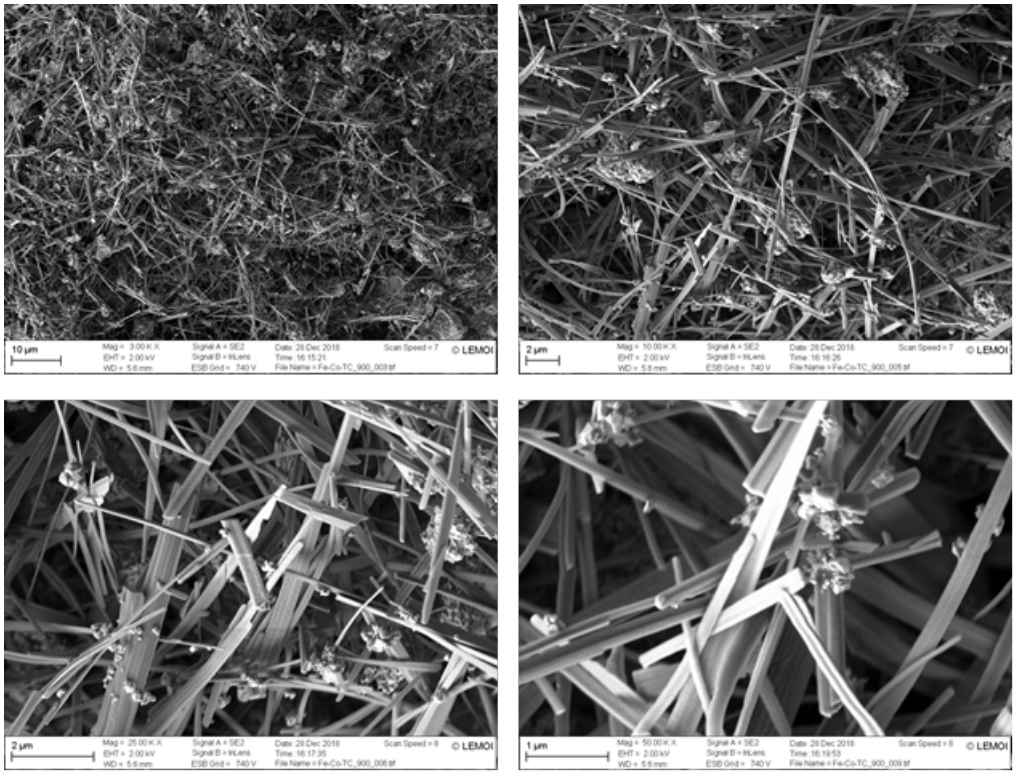


Рис. 1. *РЭМ-изображения образца, полученного темплатным синтезом при термообработке в атмосфере при 900°С*

ратуры отжига сопровождается резким снижением удельной площади поверхности материала.

Микроструктура образца композитного материала, полученного темплатным синтезом, после удаления темплата, имеет свою индивидуальную особенность. Образец структурирован нитевидными образованиями (вискеры), шириной менее 200 нм и длиной более 2 мкм. Полученные вискеры состоят из смеси железа и кобальта в окисленном состоянии, что согласно фазового состава (табл. 1) отвечает кристаллической шпинели $CoFe_2O_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00066 «мол_а» В методики аналитического определение использавалось оборудавание компании Shimadzu при финансовой поддержке стипендии Genzo Shimadzu.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСОРБЦИИ ПЛАТИНЫ С СОРБЕНТОВ АНИОННОГО ТИПА И СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ ДЕСОРБАТОВ

А.Р. Дыба, Р.Г. Калинин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Перфильева

Сибирский Федеральный университет
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, office@sfu-kras.ru

ОАО «Красцветмет»
660027, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1

В процессе аффинажа металлов платиновой группы образуется большое количество растворов, содержащих платину и палладий в количествах до нескольких сотен мг/л. Для извлечения металлов из таких растворов зачастую используют методы осаждения в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза. При использовании данных методов осаждения не всегда достигается глубокое извлечение металлов из растворов, что существенно затрудняет дальнейшее выделение целевых компонентов [1].

Другим способом выделения металлов из таких растворов является сорбция. Сорбционные методы позволяют селективно извлекать целевой компонент из растворов до остаточной концентрации 0,1 мг/л и менее. Это является главным преимуществом метода сорбционного извлечения металлов по сравнению с традиционными технологиями.

Также к особенностям данного метода можно отнести возможность многократного использования сорбционного материала, что позволяет сократить операционные затраты. Помимо прочего, распространению сорбции способствовало то обстоятельство, что сорбционное извлечение металлов реализуется обычно при комнатной температуре, а также существует возможность полностью автоматизировать весь производственный цикл.

К важным достоинствам сорбционного метода извлечения также можно отнести наличие большого количества сорбционных материалов [2].

Ранее были проведены эксперименты по сорбционному извлечению платины из солянокислых растворов предприятия

ОАО «Красцветмет». В результате проведенных экспериментов было установлено, что наибольшей активностью к платине обладают сорбенты анионного типа. Для дальнейшего изучения десорбции платины провели насыщение данных сорбентов в динамических условиях.

Целью настоящей работы является изучение десорбции платины с насыщенного сорбента анионного типа. Десорбцию проводили в динамических условиях. В качестве десорбирующих агентов использовали 5% раствор тиомочевины и 5% водный раствор аммиака. Условия проведения экспериментов по десорбции платины представлены в таблице 1.

В результате исследований было установлено, что при использовании в качестве десорбирующего агента 5% раствора тиомочевины можно получить десорбат с пиковой концентрацией платины до 40 г/л. В то время как при использовании 5% раствора аммиака пиковая концентрация платины достигает всего 5 г/л. Согласно полученным данным степень десорбции платины составляет более 99%.

Произвели отработку способов выделения платины из концентрированных десорбатов. Было показано, что наиболее предпочтительным способом выделения платины из раствора является предварительное окисление десорбата и дальнейшее восстановление платины гидразин-гидратом. Такой способ выделения платины из десорбата наиболее предпочтительный, поскольку остаточное содержание платины в десорбате не превышает 10 мг/л.

Таблица 1. Условия проведения экспериментов в динамических условиях

Десорбирующий агент	$V_{сорбента}$, мл	Температура, °С	Удельная нагрузка, КО/ч
5% раствор NH_4OH	10	60	2
5% раствор $CS(NH_2)_2$	10	70	3

Список литературы

1. *Буслаева Т.М. Перспективы применения сорбционного метода в технологии платиновых металлов / Т.М. Буслаева, Г.В. Эрлих, Е.В. Волчкова // Мат. XXI Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.– Екатеринбург, 2016.– С.11.*
2. *Кононова О.Н. Сорбционное концентрирование Pt(IV) и Pd(II) при совместном присутствии в хлоридных растворах и их разделение / О.Н. Кононова, Е.В. Дуба // Мат. XXI Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.– Екатеринбург, 2016.– С.75.*

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ КЕРАМИКИ

Е.В. Дьяконова, Н.А. Романенкова, К.С. Камышная
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

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

Фильтрующая керамика недорогой и эффективный тип водяного фильтра. Такая керамика способна очищать не только воду от твердых частиц, но и применяться для фильтрации кислот, щелочей, расплавов солей и металлов, а также биологических жидкостей [1, 2].

Благодаря сочетанию физико-химических свойств наиболее интересна для исследования керамика на основе оксидов Al_2O_3, ZrO_2, а также их смесей. Эти оксиды имеют высокую химическую стойкость и прочность, что позволяет использовать их во многих сферах производства.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния состава и условий получения циркониевой фильтрующей керамики на ее свойства.

Для получения объекта исследования в качестве исходных материалов были использованы: микронный порошок частично стабилизированного диоксида циркония (ЧМЗ, г. Глазов); нанопорошок диоксида циркония n-ZrO_2 (СХК, г. Томск) – добавка к шихте в количестве 1,5 мас.%, нанопорошок оксида алюминия n-Al_2O_3 (ИХТТ, г. Новосибирск) – добавка к шихте в количестве 0,5 мас.%; порообразователь – карбамид (20–30 мас.%).

Данное количество добавок и выбор порообразователя было установлено предварительными исследованиями [3].

Образцы керамики, сформированные в виде цилиндров (d=20 мм, h=8–10 мм, $P_{уд}$=200



Рис. 1. *Образцы фильтрующей керамики в форме дисков на основе диоксида циркония а) после утильного обжига, б) после окончательного обжига*



Рис. 2. *Фильтрование водной суспензии наноразмерного порошка алюминия через керамический фильтр (ZrO_2) с лабиринтной пористостью*

МПа), использовались для определения предела прочности при сжатии, в форме дисков (d=36 мм; h=4–6 мм, $P_{уд}$=60 МПа) – для определения открытой и проницаемой пористости (рис. 1).

Термообработка заготовок проводилась при температурах 1000 °С – утельный обжиг, 1580 °С – окончательный обжиг.

Исследование свойств керамики показало, что наибольшую проницаемую пористость имеют образцы, содержащие порообразователь в количестве 30 мас.% и добавки нанопорошка оксида алюминия ($П_{пр}$=45,48 %) и нанопорошка диоксида циркония ($П_{пр}$=40,25 %). Наибольшей прочностью характеризуются образцы с добавками n-ZrO_2 и 20 % порообразователя (144 МПа) и 30 % порообразователя (87 МПа).

Для исследования фильтрующей способности разработанной керамики был применен тест-объект в виде водной суспензии, содержащей нанодисперсный порошок алюминия с размером частиц около 80 нм.

Скорость протекания такой суспензии через фильтр диаметром 20 мм около 5 мл/мин. В фильтрате частиц металла не обнаружено.

Список литературы

1. *Zhu X.L., Su X.J. Porous ceramics materials // China Ceram., 2000.– Vol.36(4).– P.36–39.*
2. *Li Y.Q., Wu J.Q. Preparation, application, and development prospect of porous ceramics. Ceram Eng, 2000.– P.12 : 44–7.*
3. *Khabas T.A., Vakalova T.V., Kamyshnaya K.S., Djyakonova E.V., Cherepanova A.I., Biryukova A.A. Porous Cordierite Ceramic with Pore Formers of a Different Nature // Refractories and Industrial Ceramics, 2018.– Vol.59.– №3.– P.269–274.*

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИЮ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СТАЛИ

М.Е. Егамкулов, Е.Ю. Головина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.В. Лямина

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

Различие в поведении металлов при переходе в наноструктурированное состояние сопровождается изменением их свойств. В частности у материалов может меняться их коррозионная устойчивость. Во многих работах отмечается, что нет однозначной закономерности в снижении или увеличении коррозионной устойчивости при уменьшении размера зерна, так как множество факторов влияет на этот процесс [1, 2]. Соответственно следует ожидать, что ингибиторы также по разному будут влиять на металлы с разным размером зерна.

Целью данной работы было сравнение коррозионного поведения крупнокристаллического (КК) и наноструктурированного (НС) металла на примере стали 12Х18Н10Т (табл. 1) в присутствие ингибитора и без предварительной обработки.

Оценку коррозионной устойчивости проводили методом гравиметрии, выдерживая образцы в агрессивных средах. В качестве таковых были выбраны смеси растворов кислот (HNO_3 : HCl = 20 : 30, об. %). Перед испытанием образцы были выдержаны в 0,5 % растворе тиомочевины (тиомочевины с наночастицами ZrO_2 (С = 0,65 мкг/мл) в течение 5 минут.

Сравнивая металлы до антикоррозионной обработки между собой можно отметить, что образец с меньшим размером зерна теряет массу быстрее на 0,15 %. Эта закономерность сохраняется при предварительной обработке металлов в растворе ингибитора. При этом раствор тиомочены увеличивает коррозионную устойчивость как крупнокристаллического, так и наноструктурированного металла. В свою очередь добавка наночастиц усиливает коррозионную защиту образцов по сравнению с металлами до обработки только после 20 минут обработки в агрессивной среде. При этом тиомочевина без наночастиц демонстрирует большие защитные свойства.

Это подтверждает полученные нами ранее данные. В агрессивных средах, где быстро удаляется поверхностный слой на металле, уменьшение размера зерна негативно сказывается на коррозионной устойчивости. При этом для высоколегированных сталей эффективность работы органических ингибиторов и ингибиторов на основе наночастиц металлов и их соедине-

Таблица 1. Химический состав стали 12Х18Н10Т (% масс.)

C	Si	Cr	Mn	Cu
до 0,12	до 0,8	17–19	до 2	до 0,3
P	S	Ti	Fe	Ni
до 0,035	до 0,02	0,4–1	~67	9–11

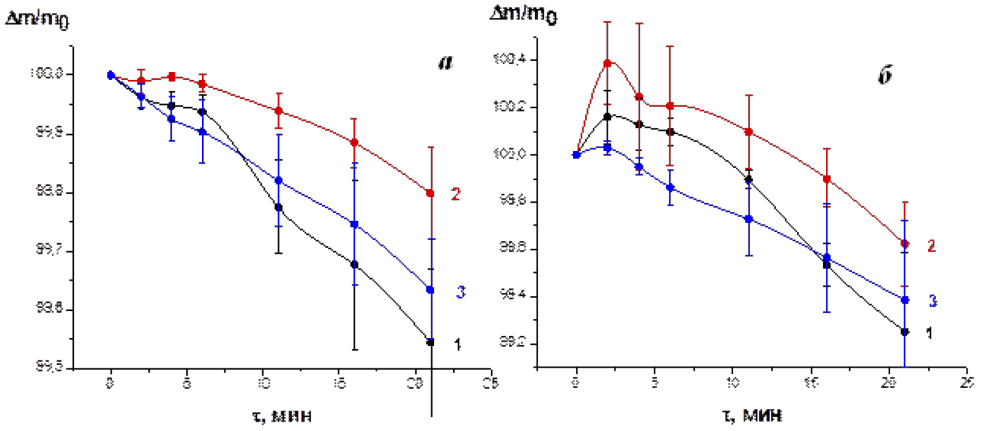


Рис. 1. *Кривые изменения массы сталей (а – КК; б – НС) в смеси HNO_3 : HCl (а, б): 1 – образец до обработки; 2 – образец после выдержки в тиомочевине, 3 – образец после выдержки в тиомочевине с НЧ ZrO_2*

ний ниже по сравнению с низколегированными сплавами. Это объясняется меньшей дефектностью поверхности металлов, содержащих большое количество легирующих компонентов.

Список литературы

1. *Legostaeva E.V., Eroshenko A.Y., Komarova E.G., Sharkeev Y.P., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lyamina G.V. // Inorganic Materials: Applied Research, 2014.– Vol.5.– №1.– P.44–53.*
2. *F.L. Nie, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, R.Z. Valiev // Materials Letters, 2010.– Vol.213.– P.983–986.*

ВЛИЯНИЕ КРАТНОСТИ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг3

В.С. Егоркин, И.Е. Вялый, Н.В. Изотов

Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

Алюминий и его сплавы востребованы в различных отраслях промышленности и зачастую используются в условиях, когда им необходима дополнительная защита от механических повреждений, обеспечиваемая с помощью барьерных покрытий различного типа.

Создание защитных поверхностных слоёв, обладающих повышенными механическими, в том числе адгезионными, характеристиками, является важной научно-практической задачей. В данной работе для решения поставленной проблемы были созданы композиционные покрытия методом нанесения поливинилиденфторида (ПВДФ) на базовые ПЭО-покрытия, полученные на сплаве алюминия АМг3 и исследованы их адгезионно-механические характеристики.

Для формирования защитных слоев использовали образцы размером 20×30×2 мм из прокатного листа алюминиевого сплава АМг3 [1].

Защитные покрытия были сформированы в монополярном режиме в течение 2,5 мин в электролите, содержавший 20 г/л $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0{,}5H_2O$ и 0,6 г/л NaF [2].

Для формирования композитных ПВДФ/ПЭО-покрытий использовали метод погружения (время нахождения образца в растворе $(-(C_2H_2F_2)n-)$ не превышало 10 с при каждой стадии нанесения.

Оценку адгезионных свойств покрытий выполняли методом скратч тестирования на Revetest Scratch Tester (CSM Instrument, Швейцария) при различных скоростях нагружения: 8, 10 и 12 Н/мин. Длина трека составляла 5 мм.

При проведении скратч-тестирования выявлена зависимость увеличение значений нагрузки L_{c3}, при которой происходит истирание покрытия до металлической подложки (рис. 1). Для всех образцов нагрузку повышали от 1 до

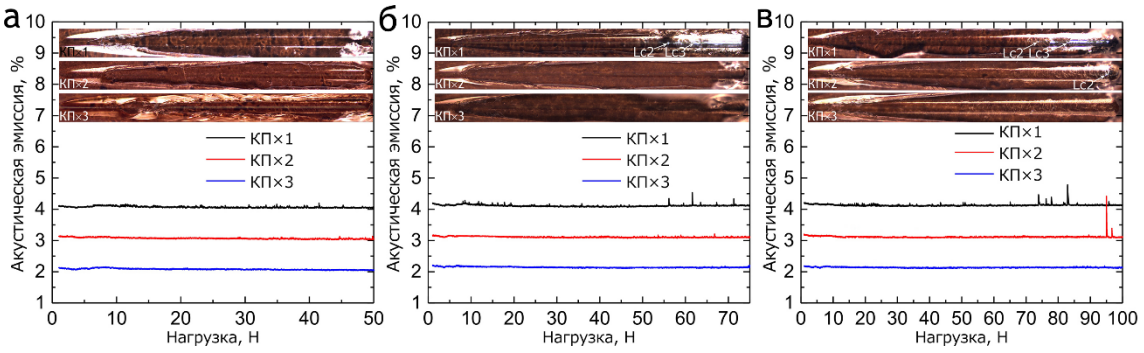


Рис. 1. *Фотографии поверхности покрытий после скратч-теста и зависимости акустической эмиссии от нагрузки на индентор со скоростью 8 Н/мин (а), 10 Н/мин (б), Н/мин (в) для композиционных покрытий, формируемых однократным (КП×1), двукратным (КП×2) и трехкратным (КП×3) нанесением ПВДФ на базовый ПЭО-слой*

50, 75 и 100 Н с целью определения зависимости величины критических нагрузок при царапании полимерного слоя от кратности обработки базового ПЭО-слоя раствором ПВДФ и скорости нагружения индентора.

Согласно фотографиям царапин и данным акустической эмиссии, при скорости 8 Н/мин у всех образцов индентор не достиг металла (рис. 1, а). При 10 Н/мин., индентор проник до металла только у покрытия, формируемого однократным нанесением полимера (КП×1) (L_{c3}=62±3 Н) (рис. 1, б). Однако 12 Н/мин индентор процарапал КП×1 при большей нагрузке (L_{c3}=83±3 Н), что связано с особенностями деформирования слоя поливилиденфторида индентором. На двукратном композиционном слое с той же скоростью увеличения нагрузки первые свидетельства разрушения ПЭО-слоя наблюдаются при L_{c2}=95±3 Н.

Наибольшей адгезией обладает покрытие, сформированное трехкратным нанесением ПВДФ, для которого при увеличении нагрузки до 100 Н со скоростью 12 Н/мин, следов металла на дорожках от прохода индентора по данному слою не обнаружено (рис. 1, в).

С использованием метода скратч-тестирования установлено, что увеличение кратности нанесения ПВДФ при формировании композиционных покрытий способствует повышению механических характеристик и адгезии полимерсодержащих слоев. Двукратное и трехкратное покрытия выдерживают нагрузку в 50 и 75 Н при скорости нагружения 8 и 10 Н/мин, соответственно. Однако при нагрузке 100 Н отсутствие повреждений ПЭО-слоя продемонстрировало только композиционное покрытие, формируемое трёхкратным осаждением полимера. Однократное композиционное покрытие выдерживает 50 Н, повреждение ПЭО-слоя происходит при L_{c3}=62±3 Н.

Список литературы

1. *Najafi H., Karimi A., Dessarzin P., Morstein M. // Thin Solid Films, 2011.– 520.– 1597–1602.*
2. *Gnedenkov S.V., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Egorkin V.S. and others // Solid State Phenomena, 2014.– 213.– 149–153.*

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ ИЗ ОТХОДОВ ГОТОВЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Е.С. Егоров

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

Одним из важнейших свойств строительных материалов и изделий является экологическая чистота. Под экологической чистотой материала следует понимать степень воздействия на окружающую среду и человека во время изготовления, эксплуатации и утилизации. Проблемным является этап утилизации, поскольку для некоторых отходов трудно подобрать способ переработки и область применения. При отсутствии таких технологий осуществляют захоронение отхода, что приводит к ухудшению состояния окружающей среды. Например, утилизация отходов бетонных смесей, оставшихся на рабочих органах и стенках емкостей бетоносмесителей. Для решения этой проблемы разработаны технологии рециклинга бетонных смесей. В современных технологиях рециклинга [1, 2] крупный и мелкий заполнитель отмывается и повторно используется. Получившаяся в результате промывания бетонного отхода цементная суспензия не находит применения. Таким образом, остаётся не решённым вопрос полного рециклинга бетонных смесей.

Для решения этого вопроса предлагается использовать цементную суспензию в качестве добавки в новую бетонную смесь. На текущем этапе исследования определялось влияние количества предварительно гидратированной добавки (ПГД) на физико-механические свойства цементно-песчаных образцов (таблица 1).

Для исследования физико-химических закономерностей твердения вяжущих композиций использовался цемент марки 500 Д0 (CEM I 42,5 Н) АО «Подольск-Цемент». Получение предварительно гидратированной цементной добавки осуществлялось путём смешения це-

ментной навески с водой. Водоцементное отношение принято равным 0,7. Гидратация проходила в течение 2 часов при принудительном перемешивании смеси. Влияние добавки на физико-механические характеристики оценивали на цементно-песчаных образцах 40×40×160 мм. Отношение цемента к песку принято 1:3. Добавка вводилась в воду затворения в разных количествах. Количество сухих веществ в добавке составляло 0%, 2,5%, 5%, 7,5% от массы вяжущего (цемента). Водоцементное отношение с учётом воды в ПГД принято равным 0,5.

В результате исследования установлено, что добавление ПГД приводит к повышению прочности в первые сутки твердения в среднем на 50% – на сжатие и на 20% – на растяжение при изгибе. На седьмые сутки рост составил 17% и 8% соответственно. На 28-ые сутки наблюдалось снижение прочности на сжатие на 3–6% в диапазоне варьирования от 2,5% до 5%. Добавление цементной суспензии в количестве 7,5% привело к росту прочности на сжатие на 10%.

Рост начальной прочности можно объяснить интенсификацией процессов гидратации за счёт появления кристаллических центров (затравок) – входящих в состав ПГД. Ранее начало гидратации цемента ПГД могло повысить раннюю прочность образцов за счёт сдвига во времени процессов гидратации и набора прочности. Добавление предварительно гидратированных цементных зёрен способствует формированию плотного каркаса твердеющей цементной пасты, что в результате приводит к улучшению структуры камня и повышению прочности образцов [3].

Таблица 1. Влияние количества ПГД на прочность образцов

Состав	Прочность образцов, МПа На сжатие / на растяжение при изгибе		
	1 сут.	7 сут.	28 сут.
Контрольный (0%)	3,5/1,4	17,1/3,9	33,5/6,2
ПГД (2,5%)	5,2/1,7	19,5/4,0	31,5/5,7
ПГД (5,0%)	5,2/1,9	21,5/4,4	32,6/6,0
ПГД (7,5%)	5,6/1,8	19,3/4,3	37,1/6,0

Список литературы

1. *Остроух А.В. Система рециклинга товарного бетона / Остроух А.В. Суркова Н.Е. // Лучшая научная статья 2017: сборник статей XII Международного научнопрактического конкурса / Под общ. ред. Г.Ю. Гуляева.– Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2017.– С.21–24.*
2. *Касторных Л.И., Пак Т.В. О безотходной технологии производства бетоных смесей / «Строительство – 2015»: Материалы междунар. научн. – практич. конф.– Ростов н/Д: РГСУ, 2015.– С.568–570.*
3. *Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / Монография.– М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016.– 284с.– Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/49874.*

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ДЛЯ КАЛИЯ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

И.А. Елеуова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.М. Макашева

Карагандинский государственный технический университет
100027, Казахстан, г. Караганда, Бульвар Мира 56, inka.e.a@mail.ru

Авторами [1] получено уравнение для давления пара без подгоночных параметров с включением только справочных стандартных величин.

$$p = 101325 \exp \frac{\Delta H_b \left(1 - \frac{T_b}{T}\right)}{(RT_b v)}, \qquad (1)$$

где p – давление насыщенного пара; T_b – температура кипения (1 атм = 101325 Па = 760 мм рт. ст.); ΔH_b – теплота кипения.

Температура и теплота кипения, T_b и ΔH_b, приводятся в справочниках непосредственно, а зависимость равновесного давления пара от температуры – в табулированном виде [2]:

Таблица 1. Сопостовление справочных [3] и рассчитанных по различным моделям данных по давлению пара калия, Па

T, K	p [3]	$p_{K_2,ТВ}$ (3)	$p_{K_Ж}$ (4)	$p_{K_2,Ж}$ (5)	$p_{K_Ж}+p_{K_2,Ж}$	p (6)
300	$2{,}20\cdot10^{-6}$	$1{,}07\cdot10^{-11}$	$2{,}43\cdot10^{-6}$	$1{,}32\cdot10^{-11}$	$2{,}43\cdot10^{-6}$	$4{,}40\cdot10^{-6}$
$T_m=336{,}71$	$1{,}06\cdot10^{-4}$	$2{,}82\cdot10^{-9}$	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$2{,}82\cdot10^{-9}$	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$1{,}70\cdot10^{-4}$
400	$1{,}51\cdot10^{-2}$	$3{,}19\cdot10^{-6}$	$1{,}55\cdot10^{-2}$	$2{,}70\cdot10^{-6}$	$1{,}55\cdot10^{-2}$	$1{,}92\cdot10^{-2}$
500	2,65	$3{,}02\cdot10^{-3}$	2,76	$3{,}61\cdot10^{-3}$	2,76	2,93
600	79,85	0,1201	83,08	0,4000	83,48	83,58
700	888	0,6600	917,8	10,83	928,6	916,1
800	5287	0,9482	5454	122,8	5577	5519
900	21100	0,5198	21530	783,1	22313	22307
1000	62090	0,1383	64030	3354	67384	68187
$T_b=1041$	(101325)	$6{,}782\cdot10^{-2}$	94052	5579	100631	101325

$$\lg p_{(\text{мм рт. ст.})}=A+B/T+CT+D\lg T. \qquad (2)$$

Расчетная формула позволяет проводить прямые расчеты давления пара по справочным значениям T_b и ΔH_b и затем сравнивать с экспериментально определенными справочными величинами или таковыми из первоисточников, в том числе со сглаженными зависимостями традиционной формы (2).

В монографии [2] на основании анализа довольно обширных данных по давлению пара калия рекомендуются следующие сглаженные уравнения:

$$\lg p_{K_{2,тв}}(\text{мм рт.ст.})=-4578{,}883/T+ \\ +34{,}61890\lg T-2{,}667904\cdot10^{-2}T-75{,}58292, \qquad (3)$$

$$\lg p_{K,ж}(\text{мм рт.ст.})=-4857{,}902/T- \\ -2{,}21542\lg T+3{,}4940\cdot10^{-4}T+13{,}83624, \qquad (4)$$

$$\lg p_{K_{2,ж}}(\text{мм рт.ст.})=-6806{,}144/T- \\ -2{,}98966\lg T+1{,}2351\cdot10^{-4}T+17{,}05231 \qquad (5)$$

В новейшем справочнике [3] по калию указаны значения $T_m=336{,}7$ K, $T_b=336{,}35$ K, $\Delta H_b=2082$ кДж/кг, а также приведена сводка давлений пара при различных температурах. В ней обнаружена несогласованность с температурой плавления (366,6 вместо 336,6) поэтому при работе с этой сводкой данные до температуры плавления включительно не были использованы.

Найденные характеристики испарения калия ΔH_b и T_b введем в новую модель испарения

$$\mathrm{p}=101325\exp\frac{83613\left(1-\frac{1041}{\mathrm{T}}\right)}{8{,}31441\cdot1041}= \\ =101325\exp(9{,}6603-10056/\mathrm{T}) \qquad (6)$$

Результаты сравнительных расчетов приведены в таблице 1.

Давление пара для двухатомных молекул для твердого калия (3) свидетельствует об их пренебрежимо малой доле, поскольку в точке плавления, вполне согласуясь с давлением пара для таких же молекул над жидким калием (5), в сравнении с одноатомным паром оказывается меньше на пять порядков.

Суммарное давление паров одноатомного и двухатомного калия коррелирует со справочными данными с коэффициентом $R=0{,}998$. Точно такой же коэффициент имеет и новая модель (6), однако она выражает суммарное давление единой зависимостью, отсутствующей в литературе, и кроме того обеспечивает строгое соблюдение атмосферного давления в точке кипения.

Список литературы

1. *Малышев В.П., Турдукожаева (Макашева) А.М., Оспанов Е.А, Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ.– М.: Научный мир, 2010.– 42–43с.*
2. *Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов.– М.: Изд. АН СССР, 1961.– 396с.*
3. *Свойства элементов: Справочное издание – В 2-х кн. // Под ред. Дрица М.Е. 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Изд.дом «Руда и Металлы», 2003.– Т.1.– 448с.– Т.2.– 456с.*

СФЕРОЛИТО-СЕТЧАТАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

А.М. Игнатова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Верещагин
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский 39, iampstu@gmail.com

Цель настоящей работы, использовать сферолито-сетчатую модель структуры для прогнозирования функциональные свойства этих материалов.

В качестве объекта исследования использованы образцы литых стеклокристаллических материалов различного функционального назначения (износостойкое, диссипативное и термостойкое). Химический состав этих материалов и основные эксплуатационные характеристики указаны в таблице. Микроструктура материалов была установлена петрографическим анализом [1] и проанализирована с использованием программного обеспечения Fiji-ImageJ [2].

По результатам исследований предложены параметры сферолито-сетчатых моделей структуры литых стекло-кристаллических материалов различного назначения. Материал обладает повышенной износостойкостью при средних коэффициентах сферичности шпинелида равным 0,74 и сферолита равным 0,9, диаметре сферолита 14,0–29,0, величине индекса сферолита 1,9–2,1, толщине стеклофазной прослойки 3–5 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,20–0,06 и количестве сферолитов в единице объема 0,5–1,5 • 10^6 шт/мм^3; повышенной диссипативной способностью при средних коэффициентах сферичности шпинелида равным 0,89 и сферолита равным 0,9, диаметре сферолита 2,8–10,5, величине индекса сферолита 1,2–1,5, толщине стеклофазной прослойки 5–7 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,12–0,20 и количестве сферолитов в единице объема 6–7 • 10^6 шт/мм^3; повышенной термостойкостью при средних коэффициентах сферичности шпинелида равным 0,85 и сферолита равным 0,6–0,8, диаметре сферолита 8–70,0, величине индекса сферолита 9–10, толщине стеклофазной 0,1–1,5 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,09–0,11 и количестве сферолитов в единице объема 0,9–1,1 • 10^6 шт/мм^3.

Таблица 1. Химический состав и показатели функциональных свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового типа

Компонент, мас.%	Назначение материала		
	Износостойкое	Термостойкое	Диссипативное
SiO_2	45–48	44–47	40–44
Al_2O_3	12–15	13–16	14–16
MgO	12–14	14–16	13–15
CaO	13–15	14–17	10–13
$FeO+Fe_2O_3$	6–9	6–9	6–8
Na_2O+K_2O	0,5–1,5	1–3	0,5–1,0
Cr_2O_3	1–1,5	<1	2–6
Свойства			
Твердость, ГПа	4–9	3–7	4–9
Коэффициент износа	0,01–0,1	0,1–0,4	0,01–0,1
Т-ра эксплуатации, °С	300	750	300
Диссипативная способность, Дж/мм^3	34–42	20–26	40–50

Сферолито-сетчатая модель структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава позволяет прогнозировать их свойства такие как износостойкость, термостойкость и диссипативную способность через морфометрические параметры составляющих. В наибольшей степени на уровень функциональных свойств влияют параметры дендритной геометрии, стекло-фазы и индекс сферолита, характеризующий параметры кристаллических составляющих.

Список литературы

1. *Игнатова А.М., Верещагин В.И. Применение метода анализа изображений в исследовании и статистической оценке параметров частиц твердой составляющей сварочных аэрозолей силикатного и оксидного состава // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение, 2017.– №1.– С.41–52.*
2. *Игнатова А.М. Исследование и разработка схемы абразивного изнашивания поверхности синтетических минеральных сплавов склерометрическими измерениями // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2010.– Т.15.– №3–2.– С.1203–1207.*

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОЙ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Е.С. Колесников

Научный руководитель – к.т.н. Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Koles.e.13@mail.ru

Существует два принципиальных метода извлечения меди из руд: пирометаллургический и гидрометаллургический [1]. Первый метод применяется для переработки сульфидных руд, а второй способ используется для извлечения меди из оксидных руд. Гидрометаллургический метод основан на извлечении металлов из водных растворов, содержащих ионы этих металлов.

Для увеличения производства меди и продукции из нее необходимо использовать более современное и инновационное оборудование, использовать новые технологии и постоянно модернизировать технологические процессы [2, 3].

Целью данной работы является разработка автоматизированной линии получения электролитической меди из продуктивных растворов подземного выщелачивания.

Катодный процесс при электроэкстракции состоит, в основном, из процесса восстановления ионов Cu^{2+}:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu \quad (1)$$

В качестве нерастворимых анодов при электроэкстракции чаще всего используют свинец. На новых свинцовых анодах протекают следующие реакции:

$$Pb - 2\bar{e} = Pb^{2+} \quad (2)$$

$$2H_2O - 4\bar{e} = 4H^+ + O_2 \quad (3)$$

Для проведения электроэкстракции растворы должны содержать не менее 15–20 г/л Cu и 25–35 г/л H_2SO_4 [4].

В рамках поставленной задачи была изготовлена лабораторная установка для получения медной фольги в непрерывном режиме. Ее параметры следующие:

Материал катода – сталь 12Х18Н10Т (нерж). Ширина 25 мм, диаметр 95 мм.

Материал анода – свинец.

Скорость вращения барабана – 1 оборот/час.

Толщина наращиваемого слоя меди не менее 25 мкм.

Модельный раствор – раствор медного купороса + серная кислота.

Внешний вид установки можно увидеть на рисунке 1.

Под действием тока медь равномерно осаждается из раствора на поверхность вращающегося барабана. Как только достигается нужная

толщина, край фольги снимается с поверхности катода при помощи ножа и постепенно протягивается. Таким образом можно достичь непрерывного получения медной фольги нужной толщины. При неизменной скорости вращения барабана толщину слоя можно регулировать токовой нагрузкой.

В результате была получена медная фольга толщиной 40 мкм по всей длине окружности катода (~320 мм).

Для проектирования полупромышленной установки планируется провести изучение зависимости формирования толщины и качества фольги от различных параметров (времени процесса, плотности тока, скорости вращения барабана, концентрации электролита).

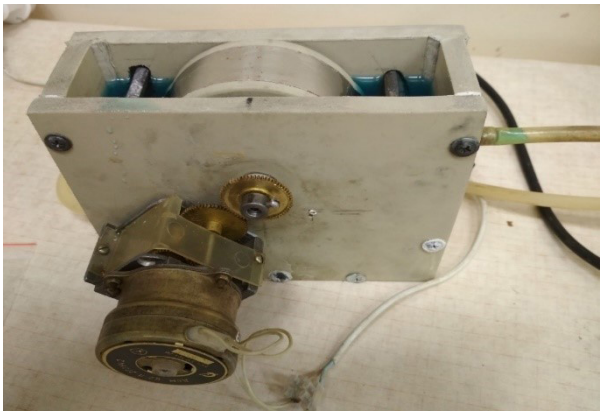


Рис. 1. *Внешний вид электролизера*

Список литературы

1. *Алтушкин И.А., Череповицин А.Е., Король Ю.А. Практическая реализация механизма устойчивого развития в создании и становлении горно-металлургического холдинга медной отрасли России.– М.: «Руда и Металлы», 2016.– 232с.*
2. *Баженов О.В. Информационное обеспечение стратегического менеджмента: планирование и анализ (на примере предприятий медной промышленности).– М.: БИБЛИО-ГЛОБУС.– 216с.*
3. *Козицын А.А., Дудинская М.В. Конкурентоспособность и экономическая безопасность – приоритетные задачи металлургического комплекса региона и его лидеров в условиях нестабильности // Экономика региона, 2015.– №3(43).– С.204–215.*
4. *Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия: учебник / Н.Т. Кудрявцев, А.П. Томилов.– 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1975.– 552с.*

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

И.В. Корчунов, С.Е. Перепелицына
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, pochta@muctr.ru

Аннотация. Изучена поровая структура цементного камня в возрасте 28 суток. Установлено, что в присутствии пластифицирующих добавок изменяется удельная поверхность новообразований цементного камня и размер пор. Показано, что пластифицирующие добавки способствуют переходу макропор в мезопоры, что ведет к увеличению морозостойкости

Результаты. Известно, что поровая структура цементного камня и бетона играет важнейшую роль при прогнозировании его долговечности. Информация о распределении пор по размерам, а также установление их типа и формы способны объяснить многие деструктивные процессы, происходящие в цементной матрице. В связи с этим в рамках данного исследования методом адсорбции азота при температуре его кипения 77 К на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP была изучена поровая структура образцов цементного камня ЦЕМ I 52,5 Н (ХайдельбергЦементРус, филиал в п. Новогуровском), твердевших 28 сут. Часть полученных результатов описаны в данной статье.

Перевод макропор в мезопоры и микрогелевые поры возможен при снижении количества воды, требуемой для получения удобоукладываемого раствора. Это осуществимо при ис-

Таблица 1. Свойства цементного камня в присутствии добавок

№	Состав цемента / Содержание добавки, %		В/Ц	$S_{уд}$* м²/г	ρ** г/см³	$\sigma_{сж}$, МПа	$К_{мз}$***
1	ЦЕМ	–	0,320	6,1848	2,2374	59,0	0,89
2	ЦЕМ + Air 125	0,5	0,325	8,3029	2,2155	60,2	0,95
3	ЦЕМ + Glenium 116	0,7	0,300	7,4586	2,2435	76,3	0,98
4	ЦЕМ + Pozzolith MR55	0,7	0,280	5,1101	2,2701	74,6	1,00
5	ЦЕМ + ACE 430	0,7	0,280	5,6849	2,2428	72,4	0,96

** удельная поверхность гидратных новообразований цементного камня, рассчитанного по методу БЭТ; ** плотность определяли методом гелевой пикнометрии; *** коэффициент морозостойкости.*

пользовании водоредуцирующих добавок [1, 2]. Поэтому для разработки составов цементов использовали модифицирующие добавки для цементов и бетонов различной природы и, оценить их влияние на развитие удельной поверхности цементного камня и его поровую структуру. Для исследования были взяты пластифицирующие (№№ 3–5 в табл.) и воздухововлекающая (№2) добавки.

Удельная поверхность гидратных фаз цементного камня составов 4 и 5 (5,1101 и 5,6849 м²/г соответственно) гораздо меньше, чем у бездобавочного цементного камня (6,1848 м²/г) и цементного камня в присутствии Air 125 (8,3029 м²/г). Стоит отметить, что для состава 3 $S_{уд}$, напротив, значительно больше состава 1. Это позволяет говорить о том, что данный параметр определяется не только количеством воды затворения, но и другими факторами. Одним из таких факторов, по нашему мнению, является стимуляция такими добавками как Glenium 116 процессов интенсивного образования гидратных фаз, в том числе и в поровом пространстве. Адсорбционные молекулы предложенной добавки играют роль заместителей на поверхности макромолекулы SiO_2 и оказывают индукционное влияние на связь Si–O. Ионы добавок внедряются в структуру SiO_2, повышают концентрацию дефектов и расслабляют химические связи. Это облегчает диффузию ионов Ca^{2+}, Si^{4+}, O^{2-}, OH^- и H_2O [3]. За рамками данной статьи так же остались снимки, полученные в результате ЭМ и РФА, подтверждающие интенсификацию образования гидратных фаз мофицированного цемента.

Вывод. При использовании предложенных добавок возможно добиться существенного повышения морозостойкости цементного камня. Это происходит вследствие как понижения водопотребности цементного теста (в случае пластификаторов) и соответствующего уплотнения структуры, так и ускорения процессов структурообразования. Pozzolith MR55 (состав 4), который не относится к высокоредуцирующим добавкам поликарбоксилатной группы, способствовал формированию структуры цемента, отличающегося наименьшим объемом пор из всех предложенных вариантов (0,024874 г/см³). Что и обуславливало высокую морозостойкость цементного камня в его присутствии.

Список литературы

1. *Корчунов И.В., Торшин А.О., Курдюмова С.Е., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. // Сухие строительные смеси, 2017.– №2.– С.31–35.*
2. *Potapova E., Sivkov S., Korchunov I. // Durability and Sustainability of Concrete Structures (DSCS-2018), 2018.– P.779–787.*
3. *Добролюбов Г., Ватинов В.Г., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками.– М.: Стройиздат, 1983, 2013.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИХРЕВОЙ КОНТАКТНОЙ СТУПЕНИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ

В.С. Костин, Р.Р. Мусин
Научный руководиталь – д.т.н., профессор Р.А. Халитов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, www.kstu.ru

В производстве нитратов целлюлозы образуются отработанные кислотные смеси, состоящие из азотной, серной кислот и воды. С целью повторного использования их подвергают денитрации в аппаратах колонного типа нагревом кислотной смеси острым водяным паром.

Интенсификация физико-химических процессов, протекающих в колонне денитрации возможна за счет применения высокоэффективных вихревых контактных устройств [1]. Колонны денитрации изготовлены методом литья из высококремнистого чугуна – ферросилида марки ЧС-15, который обладает высокой твердостью и хрупкостью. Альтернативным материалом для изготовления колонн денитрации является фторопласт, который лишен этих недостатков.

Отличительной особенностью процесса денитрации также является большой диапазон изменения массовых расходов газовой (G) и жидкой (L) фаз (L/G = 1–10) по высоте колонны. При этом при больших расходах по жидкой фазе и низких нагрузках по газовой фазе возможно возникновение провала жидкости на нижележащую ступень. Это приводит к продольному перемешиванию жидкой фазы в колонне и снижению эффективности тепломассообменных процессов.

В этой связи нами разработана новая конструкция вихревой колонны денитрации, исключающая провал жидкости между ступенями колонны [2]. Каждая контактная ступень колонны (рис. 1) состоит из корпуса колонны 1, футерованной изнутри фторопластовой обечайкой. На тарелке 2 установлены четыре вихревых контактных устройства, состоящие из газового патрубка 3 и завихрителя 4. Завихритель выполнен с крышкой 6 и имеет на боковой поверхности тангенциальные щели 5, обеспечивающие закрутку газового потока Переток жидкости между ступенями осуществляется по двум переточным трубам 7. Все элементы вихревой контактной ступени изготовлены из фторопласта марки Ф-4.

Верхний срез газового патрубка расположен выше уровня слива жидкости по переливным трубам, что позволяет обеспечить беспровальную работу тарелки.

Проведены экспериментальные исследования гидродинамических характеристик модели вихревой ступени. Были исследованы гидравлическое сопротивление и брызгоунос вихревой ступени. Исследования проводились на системе вода – воздух при изменении расхода воздуха от 50 до 500 м^3/час, расхода воды от 0,125 до 1,75 м^3/ч. При этом скорость газа в щелях завихрителя контактного устройства ($W_{щ}$) изменялась: от 1,74 до 17,36 м/с. Массовое отношение расхода жидкости к расходу газа (L/G) составило: 2–27 кг/кг.

Конструкция вихревой ступени позволяет обеспечить беспровальную работу колонны и надежную сепарацию фаз на ступенях в широ-

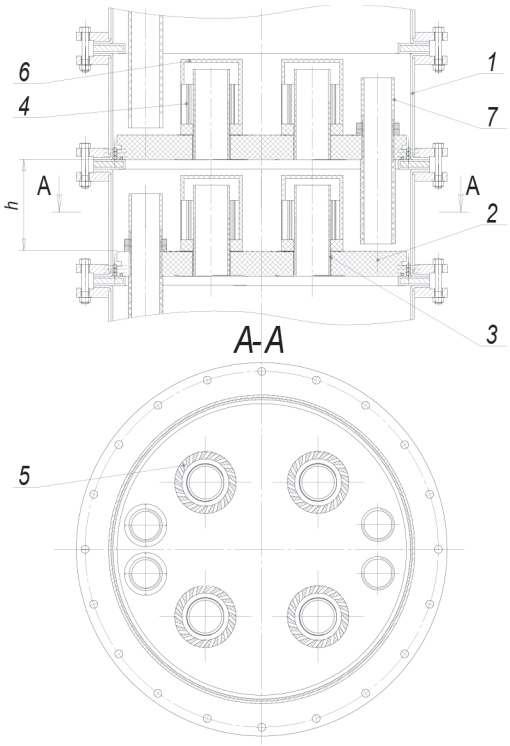


Рис. 1. *Вихревые контактные ступени колонны денитрации отработанных кислот*

ком диапазоне изменения нагрузок по фазам. Получены уравнения, описывающие зависимости гидравлического сопротивления и брызгоуноса от изменения расходов газовой и жидкой фаз.

Список литературы

1. *Степанов И.Н., Халитов Р.А., Махоткин А.Ф. // Вестник казанского технологического университета, 2013.– №23.– С.57–59.*
2. *Пат. 2607208 Российская Федерация МПК B01D 3/32. Колонна концентрирования кислот / Халитов Р.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ».– №2015127331; заявл. 07.07.2015; опубл. 10.01,2017, бюл. №1.*

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЕ

А.В. Крючкова, К.В. Нечаев

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.В. Козлова

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26, iv.kozlova@mail.ru

В настоящее время учеными проводятся исследования наноразмерных материалов и их применение в различных отраслях народного хозяйства, в том числе и в строительной отрасли. Наибольший интерес для исследователей представляют углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальными прочностными характеристиками, превышая прочность стали на разрыв почти в сто раз. Однако для применения нанотрубок в производстве строительных материалов имеются определенные затруднения, связанные с равномерностью распределения в объеме цементной матрицы. Во-первых, при получении УНТ электродуговым способом или химическим осаждением наблюдается образование наночастиц в виде жгутов, свернутых в клубки. Во-вторых, наноразмерные частицы, в том числе и УНТ, склонны к агрегированию. Эти два фактора являются причиной ухудшения физико-механических свойств цементного камня, содержащего в своем составе УНТ [1]. Для обеспечения равномерного распределения наночастиц в объеме композита проводят предварительное разделение и стабилизацию УНТ в водной дисперсионной среде методами акустической или гидродинамической кавитации [1–2].

Целью настоящей работы является получение водных суспензий УНТ с помощью метода акустической кавитации и исследование агрегативной и седиментационной устойчивостей полученных суспензий в водной дисперсионной среде при различных температурах диспергирования. Суспензии УНТ готовились с концентрациями 0,25; 0,5; 1 г/л. Диспергирование суспензий проводилось на приборе УЗДН-1 в термостатированных условиях при температурах диспергирования 25, 40, 50 °С.

Установление агрегативной и седиментационной устойчивостей УНТ в водной дисперсионной среде проводилось косвенным методом по фиксации времени осветления суспензии в цилиндре (V = 100 см^3).

Эксперимент показал, что концентрация и температура диспергирования суспензий нанотрубок оказывает существенное влияние на их

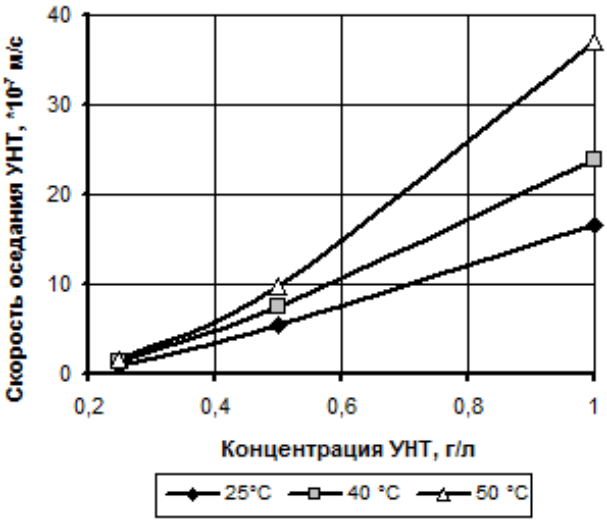


Рис. 1. *Зависимость скорости оседания частиц от концентрации при температурах диспергирования 25 °С, 40 °С, 50 °С*

агрегативную устойчивость (рис. 1). Установлено, что скорость оседания частиц УНТ с концентрацией 1 г/л в рассматриваемых условиях максимальна, т.е. наиболее быстро начинают агрегировать (фиксируется визуально) и оседать частицы УНТ на дно цилиндра. Время оседания частиц в суспензии при данной концентрации, приготовленных при температурах диспергирования 25 °С, 40 °С, 50 °С, составляет 20, 14 и 9 мин., соответственно.

В ходе эксперимента определена концентрация наиболее агрегативно устойчивой суспензии. Она составляет 0,25 г/л. В этом случае время оседания частиц УНТ в суспензии, приготовленных при температурах диспергирования 25 °С, 40 °С, 50 °С, составляет 180, 130 и 100 мин, соответственно. Также из рис. 1 следует, что оптимальная температура диспергирования суспензий УНТ составляет 25 °С.

Таким образом, в суспензиях с высокой концентрацией УНТ и приготовленных при высоких температурах диспергирования наблюдается ускорение процессов агрегирования и седиментации наночастиц, т.е. в суспензии протекает быстрая коагуляция, которая оказывает отрицательное действие на свойства УНТ. Для получения устойчивых суспензий УНТ рекомендуется использовать УНТ с концентрацией 0,25–0,5 г/л и проводить диспергирование при температуре, не превышающей 25 °С.

Список литературы

1. *Козлова И.В. Структурные модели и механизм влияния стабилизированных суспензий нано- и ультрадисперсных добавок на свойства цементных композиций. Автореферат дисс. … к.т.н.– Москва: Моск. гос. строит. ун-т, 2017.– 24с.*
2. *Пудов И.А., Яковлев Г.И., Лушникова А.А., Изряднова О.В. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // Интеллектуальные системы в производстве, 2011.– №1(17).– С.285–293.*

ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УНТ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.А. Леонов, В.Д. Пайгин, В.А. Цуканов
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, laa91@tpu.ru

Диоксид циркония (ZrO_2) стабилизированный оксидом иттрия, является перспективным функциональным и конструкционным материалом. Он обладает высокой термо- и коррозионной стойкостью, высокими механическими свойствами, является биологически инертным материалом. Несмотря на перечисленные выше достоинства диоксида циркония, как и многие другие керамические материалы, он весьма хрупкий и обладает низкой вязкостью разрушения, поэтому области его применения ограничены. Одним из эффективных способов улучшения механических свойств, является армирование керамики углеродными нанотрубками (УНТ), введение которых приводит к существенному повышению механических свойств, в том числе к увеличению вязкости разрушения керамического материала. Целью данной работы является исследование влияния относительного содержания УНТ на механические свойства композитов ZrO_2.

Для создания композитов в качестве матричной основы использовали нанопорошок кубического диоксида циркония (TZ-8YS) стабилизированного 8 мол.% оксида иттрия (Tosoh Corp., Япония). Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) «Tuball» (OCSiAl, Россия) использовали в качестве армирующих добавок. Относительное содержание ОУНТ в композитах составляло 0,1; 0,5 и 1 мас.%. Смешивание нанопорошка ZrO_2 и ОУНТ производили по методике, описанной в работе [1]. Электроимпульсное плазменное спекание порошковых смесей с ОУНТ и нанопорошка ZrO_2 осуществляли на установке

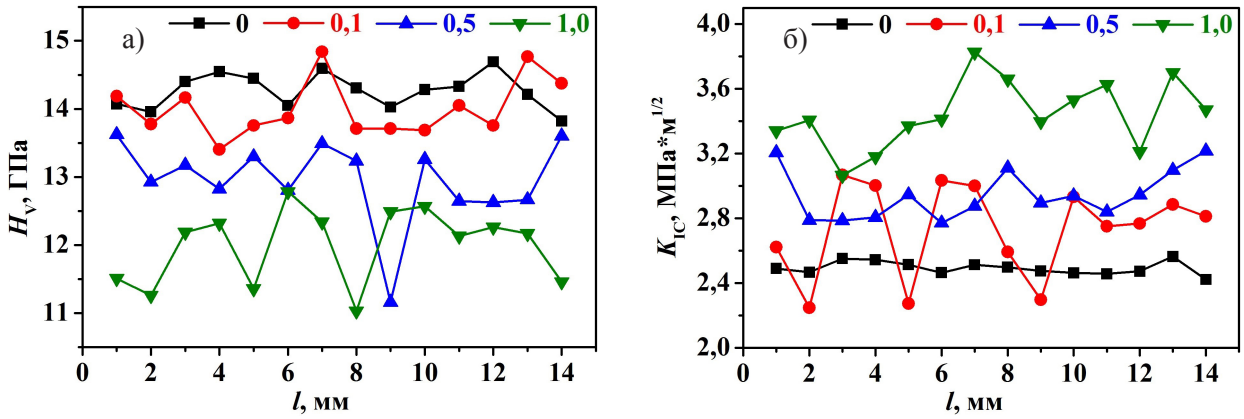


Рис. 1. *Распределение микротвердости (а) и трещиностойкости (б) по диаметру образцов*

SPS 515S. Плотность образцов определяли геометрическим методом. Микротвердость (H_V) и трещиностойкость (K_{IC}) образцов определяли на приборе ПМТ-3М методом индентирования алмазной пирамидки Виккерса при нагрузке 4,9 Н.

Для того чтобы корректно оценить микротвердость и трещиностойкость полученных образцов, отпечатки алмазной пирамидки наносили по диаметру образца с шагом 1 мм. Из рис. 1а видно, что наиболее однородное распределение значений микротвердости наблюдается для неармированного образца керамики. Повышение относительное содержание ОУНТ от 0 до 1 мас.% в образцах, увеличивает степень анизотропии микротвердости (табл. 1). Объясняется это тем, что некоторые уколы индентирования попадают в области, где присутствуют пучки/агломераты нанотрубок.

Для неармированной керамики, значения трещиностойкости (рис. 1б) практически одинаковы в любой точке индентирования, стандартное отклонение значений K_{IC}, составляет всего 0,04. Стоит отметить, что для образца с 0,1 мас.% преобладающее большинство значений K_{IC} находятся на уровне значений для образца с 0,5 мас.% ОУНТ. Из этого следует, что

Таблица 1. Свойства исследуемых образцов

Содержание ОУНТ, мас.%	$\rho_{отн}$, %	$(H_V)_{ср}$, ГПа	$(K_{IC})_{ср}$, МПа•м$^{1/2}$
0	99,01	14,27±0,25	2,49±0,04
0,1	98,20	14,00±0,41	2,73±0,28
0,5	98,01	12,95±0,60	2,94±0,15
1,0	97,95	11,99±0,53	3,44±0,20

если улучшить диспергирование УНТ, то можно достигнуть значительного повышения трещиностойкости при малых массовых включениях ОУНТ, это является актуальным, т.к. при более высоком (1 мас.%) содержании наблюдается уменьшение микротвердости с 14,27 ГПа до 11,99 ГПа.

Выводы. Электроимпульсным плазменным спеканием получены высокоплотные (98–99%) образцы керамики. Проанализировано влияние ОУНТ на механические свойства композитов. Установлено, что для композита с 1 мас.% ОУНТ, наблюдается увеличение трещиностойкости на 38%.

Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» НИ ТПУ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00763 мол_а.

Список литературы

1. *Леонов А.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21–24 Мая 2018.– Томск: ТПУ, 2018.– С.90–91.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРА С РАСТВОРОМ КАРБАМИДА

А.В. Летуев
Научные руководители – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов,
д.т.н., директор ООО «ЭКОСТАР-НАУТЕХ» А.Д. Рябцев

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

Утилизация хлора осуществляется во многих отраслях промышленности. Хлор может быть получен как побочный продукт в процессе электролиза расплава хлоридных солей или как целенаправленный продукт для хлорирования неорганических руд или органических поливинилхлоридных полимеров и др. Эффективная утилизация отходящих газов, с возможностью выделения полезного продукта, является вполне насущной проблемой для таких предприятий. В настоящее время хлор, как правило, утилизируется из хлорвоздушных смесей, удаляемых из аппаратов.

Целью данной работы является исследование процесса взаимодействия раствора карбамида с газообразным хлором с получением соляной кислоты. Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

1. Изготовление диафрагменного электролизера для производства хлора и реакторов-адсорберов с форсункой и инжектором;
2. Проведение экспериментов по изучению абсорбции хлора в растворах различной концентрации карбамида с фиксацией динамики процесса образования соляной кислоты;
3. Провести анализ полученных данных и сделать выводы об эффективности исследуемого метода.

Газообразный хлор получали при электролизе раствора хлорида натрия и соляной кислоты в электролизере с анионнообменной мембраной. Производительность потока регулировали изменением токовой нагрузки. Максимальный расход составлял примерно 18 граммов хлора. Разбавление осуществляли с помощью воздушного компрессора. Скорость потока хлорвоздушной смеси, в зависимости от эксперимента, варьировали от 2 до 5 л/мин. Поглощение не прореагировавшего хлора осуществлялось барботажем через раствор гидроксида натрия в склянке Дрекселя.

Для изучения процесса адсорбции использовали раствор карбамида с концентрацией 40 г/л. Такая концентрация поглощающего раствора, при условии полном реагировании карбамида, позволяет получить соляную кислоту концентрацией 4 н.

Основную реакцию в результате поглощения хлора раствором карбамида можно записать суммарным химическим уравнением:

$$3Cl_{2(Г)} + H_2O_{(ж)} + (NH_2)_2CO_{(Р)} \leftrightarrow \leftrightarrow 6HCl_{(Р)} + N_{2(г)}\uparrow + CO_{2(г)}\uparrow \quad (1)$$

Помимо основной реакции, происходят реакции растворения хлора в воде, окисления хлора водой, гидролиза мочевины и образования хлораминов и др. [1, 2, 3].

Исследование состава полученных растворов соляной кислоты проводили объемными титриметрическими методами количественного определения гипохлорит-, хлорит-, хлорат-ионов при совместном присутствии. В частности, количественное определение хлорид-ион проводили меркуриметрическим методом.

Исследование кинетики образования хлораминов при абсорбции хлора раствором карбамида уже исследовано, поэтому в данной работе этот вопрос не затрагивается [1].

По результатам проведенных экспериментов можно судить о степени поглощения хлора методом инжектирования и орошения в зависимости от возрастания концентрации соляной кислоты в растворе карбамида. Так же был выявлен тормозящий процесс для инжектирования в сравнении с методом псевдо кипящего слоя, барботажем и орошением. Данные эксперименты дополнили исследования о поглощении хора раствором карбамида барботажем и пропускании хлора через псевдокипящий слой, что позволяет выбрать наиболее эффективный метод улавливания хлора карбамидом.

Список литературы

1. *Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида.– Л., Химия, 1970.*
2. *Рамм В.М., Абсорбция газов. Изд. 2-е переработанное и дополненное.– Москва; Химия, 1976.*
3. *Закощиков А.П., Нежельская Р.Г., Пихунова Н.А.– ЖПХ, 1937.– Т.10.– №8.– С.1380–1401.*

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ MoO_3–TiO_2–SiO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТОВ ГЕЛЕВОЙ СТРУКТУРЫ

К.В. Лисица
Научный руководитель – к.х.н., доцент С.А. Кузнецова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, fiunderhell@gmail.com

В настоящее время большое внимания уделяется разработке новых технологий получения каталитически активных веществ переработки органических загрязнителей. Известно большое количество способов приготовления катализаторов (пропитка, адсорбционное нанесение, смешение, осаждение и др. [1]), однако эти способы затрудняют контроль над состоянием поверхности оксида и формой частиц, что важно для каталитической активности и селективности [2]. Поэтому на данный момент ведутся исследования по разработке новых методов приготовления катализаторов, позволяющих контролировать форму и размер частиц, без использования носителя. Таким способом может быть термическое разложение ионитов, насыщенных ионами металлов, до оксидной композиции сферической формы. Этот метод технологически прост, не требует дополнительных условий для формирования сферы, есть возможность задавать размеры агломератов оксидных композитов.

В данной работе представлен способ получения сферических частиц на основе MoO_3–TiO_2–SiO_2, посредством термического разложения ионитов, предварительно насыщенных соединениями молибдена, титана и кремния.

Композиты получали с использованием сильноосновного анионита ТОКЕМ-840, состоящий из стирол-дивинилбензольной матрицы и слабоосновного анионита ТОКЕМ-400 с полиакрилатной матрицей по следующей схеме (рис. 1):

Концентрации тетрабутоксититана (ТБТ), тетраэтоксисилана (ТЭОС) в бутанольном растворе составляли 0,1 моль/л и $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно. В работе установлено, что вышеуказанные аниониты проявляют максимальную объемную емкость при значениях pH > 5,3.

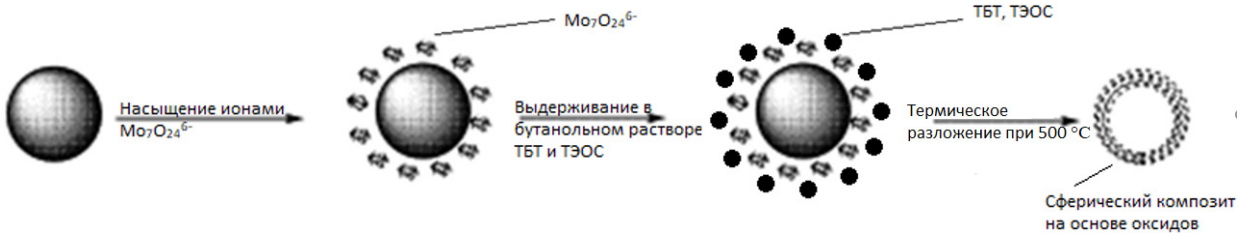


Рис. 1. *Схема получения композита*

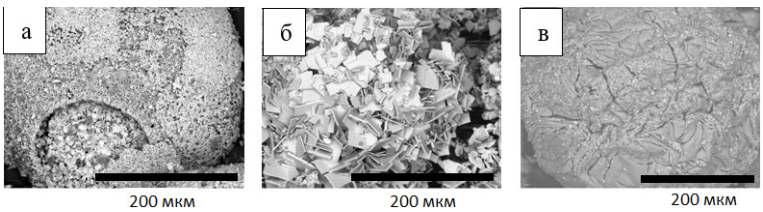


Рис. 2. *Микрофотографии композитов, полученных с использованием анионитов: а – Токем-400, б – Токем-840, в – Токем-400 с увеличенной концентрацией ТБТ и ТЭОС в 4 раза*

Полная обменная емкость соответствует 9,2 и 1,6 ммоль-экв/г для ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840, соответственно. Сорбционная же емкость (СЕ) $Mo_7O_{24}^{6-}$ для двух анионитов схожа (6,64 и 6,74 ммоль-экв/г для ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840). Большое значение СЕ, по сравнению с обменной, анионита ТОКЕМ-840 может быть связано с тем, что $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ сорбируется не только за счет обмена ионами, но и физически, что следует из снимков РЭМ исследуемых образцов.

Сферы формируется только при использовании в качестве анионита ТОКЕМ-400 (рис. 1, а, б). Насыщение анионитов с $Mo_7O_{24}^{6-}$ бутанольным раствором с большей концентрацией ТБТ и ТЭОС позволяет получать сферические частицы более плотной структуры (рис. 2, в).

Согласно результатам РФА сферические композиты представляют собой орторомбический α-MoO_3, TiO_2 структуры анатаза и аморфный SiO_2.

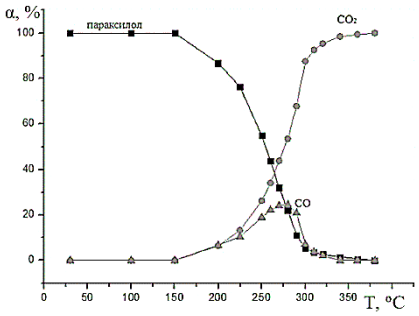


Рис. 3. *Зависимость концентрации параксилола и продуктов его окисления от температуры*

Композиты данного состава с более плотной структурой сфер обладают каталитической активностью в реакции окисления параксилола. Установлено, что окисление параксилола начинается при 150 °C и при температуре 350 °C CO полостью окисляется до CO_2. Степень конверсии параксилола достигает 99 %.

Список литературы

1. *Жукова Е.А., Стрельцов И.А, Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Сборник научных трудов sworld, 2012.– Т.32.– №1.– С.73–81.*
2. *Lee I., Delbecq F., Morales R., Albiter M.A. and Zaera F. // Nature Materials, 2009.– Vol.8.– P.132–138.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ ПРИСАДОК В КИСЛОТНОМ СОСТАВЕ НА ПРИМЕРЕ ИНГИБИТОРА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И СТАБИЛИЗАТОРА ЖЕЛЕЗА

А.А. Лукин
Научный руководитель – к.х.н. Ф.А. Бурюкин
Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, lukass1995@mail.ru

В настоящее время основным универсальным и действенным методом, обеспечивающим стимуляцию нефтеизвлечения из карбонатных коллекторов, является кислотное воздействие на пласт.

Солянокислотные обработки до сих пор проводятся без должного научно-методологического обоснования [1], в результате чего ожидаемого эффекта не наблюдается, а иногда даже происходит падение эксплуатационных показателей скважины после обработки ПЗП кислотным составом.Основной причиной неудачных кислотных обработок является вторичное осадкообразование и образование стойких кислотно-нефтяных эмульсий, связанных с наличием в кислотном составе соединений железа Fe^{3+}.

Для ликвидации этого воздействия применяется ингибитор кислотной коррозии и стабилизатор ионов железа Fe^{3+}.

Целью настоящего исследования является оптимизация по концентрации ингибитора коррозии и стабилизатора ионов железа в кислотном составе.

Испытания проводили на примере 15 % масс. соляной кислоты (HCl) квалификации химически чистая. В качестве добавок были выбраны присадки компании ООО «Нефтетранссервис». Эти присадки хорошо зарекомендовали себя при проведении СКО в карбонатных коллекторах.

В исследовании скорости кислотной коррозии использовали присадку под торговым названием AS–CO, представляющая собой спиртовой раствор непредельных соединений и азотсодержащих ПАВ.

Таблица 1. Результаты коррозии стальных пластинок

C (AS–CO), мг/л	V, г/м^2 • ч	Z, %
0	1,827	0
125	0,671	63,277
250	0,467	74,433
500	0,337	81,546
750	0,264	85,538
1000	0,195	89,331
1250	0,174	90,497

В ходе исследования готовили кислоту, затем вводили в нее ингибитор коррозии в различных концентрациях от 125 до 1250 мг/л. После в каждую пробирку с кислотой помещали одну пластину из стали $Ст_3$ размером и выдерживали в течение 4 часов при 30 °С.

Действие ингибитора оценивали по величине коэффициента защитной способности, показывающего, на сколько процентов ингибитор уменьшает скорость коррозии металла. Результаты исследования, проведенного в трех параллелях, сведены в таблице 1.

В ходе исследования можно отметить, что в диапазоне 1000–1250 мг/л скорость коррозии практически не изменяется, поэтому оптимальным будет концентрация 1000 мг/л AS–CO.

В исследовании стабилизатора железа использовалось вещество под торговым названием AS–IR, являющаяся раствором органических восстановителей и комплексонов.

Таблица 2. данные по введению стабилизатора железа в 5000 ppm кислотный состав

C (AS–IR), % масс.	Оптическая плотность	C $(Fe^{3+})_{ост}$, ppm
0	–	5000,0
0,2	1,524	2764,1
0,3	0,913	1665,2
0,35	0,590	1075,2
0,4	0,274	496,2
0,42	0,166	299,8
0,44	0,103	183,6
0,46	0,088	156,2

Оптимизация AS–IR в кислотном составе осуществлялась с помощью однолучевого спектрофотометра SPEKOL 1300.

В кислотные составы, содержащие 5000 ppm Fe^{3+}, вводился стабилизатор ионов железа AS–IR. Затем образцы загружались в спектрофотометр, где регистрировалось значение оптической плотности при длине волны проходящего света $\lambda = 420$ нм, которое с помощью уравнения градуировочной прямой ($y = 489{,}83x - 2{,}7664$, при $R^2 = 0{,}9979$) преобразовывалось в концентрацию ионов Fe^{3+}. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таким образом, можно заключить, что при увеличении концентрации AS–IR в растворе на каждые 0,1 % масс., удерживающая способность состава возрастает на 1000–1100 ppm Fe^{3+}.

Список литературы

1. *Гейхман М.Г., Исаев Г.П., Середа Н.Е. и др. Кислотная обработка терригенных и карбонатных коллекторов.– М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2007.– 104с.*

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ МЕТОДОМ СВС

О.В. Львов
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Н.И. Радишевская

Научно-исследовательский Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН 634021, Россия, г.Томск, пр. Академический 10/3, Lvov@vtomske.ru

В последнее время все чаще ставятся задачи повышения энергоэффективности во всех отраслях производств, в этой связи метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на быстроте процесса и относительно простом оборудовании, является альтернативным существующим и общепринятым технологиям получения неорганических пигментов.

Целью работы является получение мелко-

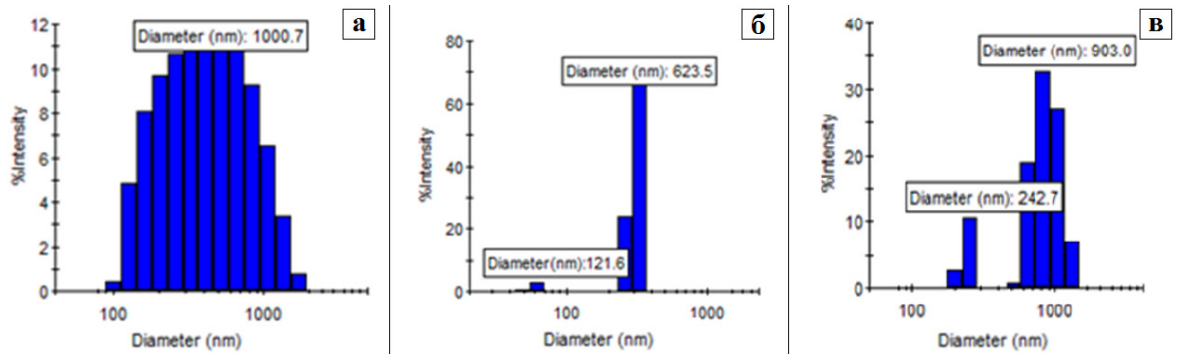


Рис. 1. *Гистограмма распределения частиц по размерам: а) в исходном $Al(OH)_3$, б) в $Al(OH)_3$ после его нагрева до 500 °С, в) в шпинельсодержащем пигменте системы $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$*

дисперсных шпинельсодержащих пигментов в волне горения и изучение их фазового состава и структуры. Известно, что пигменты шпинельной структуры относятся к одним из лучших керамических пигментов и широко применяются в керамическом производстве, поскольку выдерживающие высокие температуры, УФ-облучение и агрессивные среды. Однако синтезировать их в мелкодисперсном состоянии достаточно сложно и требуется значительные затраты при измельчении.

При синтезе пигментов сине-голубой гаммы применялись оксиды кобальта, цинка и магния, а также гидроксид алюминия $Al(OH)_3$. В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия. Синтез пигментов проводился в установке постоянного давления на воздухе. Для обеспечения стационарного режима горения исходную смесь подогревали до температуры 500 °С. Инициирование горения осуществляли от электроспирали с торцевой поверхности образца.

Для понимания химической природы процессов при СВС пигментов было исследовано термическое разложение $Al(OH)_3$ при его нагреве до 1300 °С. Термический анализ гидроксида алюминия показал, что его дегидратация сопровождается эндотермическим эффектом, характеризующимся наличием пиков при 248,0 °С и 290 °С, что приводит к образованию моногидроксида алюминия γ-AlOOH и η-Al_2O_3 [2]. Дальнейшее повышение температуры сопровождается эндоэффектом при 515,6 °С и дегидратацией бемита с образованием γ-Al_2O_3. В интервале температур ~880 °С происходит постепенный переход γ-Al_2O_3 в δ-Al_2O_3 и η-Al_2O_3 в θ-Al_2O_3. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование бёмита γ-AlOOH и широкого набора кристаллографических разновидностей Al_2O_3 при 1071,6 °С и 1176,6 °С.

На рис. 1 (а, б) приведены гистограммы распределения частиц по размерам в исходном гидроксиде алюминия до и после термической обработки его при 500 °С. Как видно нагрев гидроксида алюминия до 500÷550 °С приводит к образованию частичек γ-Al_2O_3 преимущественно одного размера (~0,6 мкм). Как показали исследования, длительная выдержка $Al(OH)_3$ в печи при высоких температурах приводит к укрупнению этих частиц.

Использование СВС процесса позволяет достичь высоких температур за короткое время, благодаря чему структура гидроксида быстро разрушается с образованием субмикронного и активного оксида алюминия, который под действием температур взаимодействует с оксидом кобальта, образуя мелкодисперсную структуру шпинели (рис. 1 в). Исследование микроструктуры образцов с помощью растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515) подтверждает это.

Таким образом, использование в составе шихты гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ способствует получению пигментов шпинельного типа с размером частиц ~1÷2 мкм, не требующих дополнительного измельчения.

Список литературы

1. *Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С. // Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа. // Физика горения и взрыва, 2012.– Т.48.– №1.– С.64–70.*
2. *Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях, 2009.– М.: Калвис, 2009.– №8.– 112с.*

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_{6,9}La_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$

Е.Д. Лялин[1], Е.А. Ильина
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Е.А. Ильина[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, efim.lyalin.2013@inbox.ru

В настоящее время благодаря необратимому прогрессу всё более востребованными становятся источники тока с высокой удельной энергоёмкостью, одними из наиболее перспективных являются литиевые аккумуляторы. Поэтому в данной работе будет рассмотрен литий-проводящий твердый электролит на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ). Известно, что LLZ имеет две структурные модификации: кубическую (проводимость при комнатной температуре $\sim 10^{-4}$ См/см) и тетрагональную ($\sim 10^{-7}$ См/см при 25 °C) [1, 2]. Наибольшую проводимость имеет кубическая модификация, но при температуре 300 °C их проводимости становятся сопоставимыми. Кубическая фаза может быть стабилизирована благодаря введению допанта, например Nb. Синтез электролитов на основе LLZ с добавкой Nb производится твердофазным методом при температуре 1200 °C и длительностью 36 часов [3]. В то время как золь-гель методика синтеза позволяет снизить температуру и время спекания, а также приводит к получению керамики с более мелким размером частиц, что означает увеличение удельной проводимости. Целью данной работы была разработка методики золь-гель синтеза твёрдого электролита $Li_{6,9}La_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ (LLZNb) и исследование его проводимости в зависимости от температуры спекания.

Для синтеза использовались такие реагенты, как $C_6H_8O_7$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, La_2O_3, Li_2CO_3, разбавленная HNO_3, Nb_2O_5. Исходные реагенты были взяты в стехиометрическом соотношении, за исключением Li_2CO_3. Вследствие того, что Li_2O улетучивается при нагревании, его взяли с 10 % избытком [1]. $C_6H_8O_7$ и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворили дистиллированной воде, а La_2O_3 и Li_2CO_3 – в азотной кислоте, разбавленной в соотношении 1 : 5. Растворенные реагенты смешали и к ним добавили Nb_2O_5. Смесь поставили на выпаривание, которое длилось 7–8 ч, после нагревали до 200 °C и выдерживали 2 ч. Полученный порошок отжигали ступенчато при температурах 700 °C (1 ч), 800 °C (1 ч), 900 °C (1 ч). После каждой ступени порошок перетирали в агатовой ступке. Из полученного порошка спрессовали таблетки при 240 МПа и отожгли в течение 1 ч при различных температурах 900, 1000, 1100 и 1150 °C на воздухе, на Pt подложке. С помощью РФА было установлено, что LLZNb отожженный при 900 и 1000 °C содержал небольшое количество примеси в виде $La_2Zr_2O_7$, с ростом температуры доля примесной фазы увеличивалась.

Плотность полученных образцов составила 3,23, 3,29, 3,21, 3,34 г/см^3 при температурах отжига 900, 1000, 1100, 1150 °C соответственно. Измерено сопротивление полученных образцов методом электрохимического импеданса с помощью измерителя иммитанса E7-25 (MNIPI, Беларусь) в интервале температур 20–220 °C на воздухе. В качестве электродов использовали галий-серебряную пасту. С ростом температуры отжига наблюдалось снижение энергии активации с 63,2±4,5 кДж/моль при 900 °C до 51,7±0,6 кДж/моль при 1150 °C. Также с увеличением температуры отжига повышается проводимость, например при температуре 41 °C с $7{,}8 \cdot 10^{-8}$ См/см (900 °C) до $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ См/см (1150 °C), рис. 1. Таким образом, в ходе работы был синтезирован твердый электролит $Li_{6,9}La_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ с помощью золь-гель метода, позволивший снизить температуру и время отжига. Однако требуются дальнейшие исследования для получения однофазной керамической мембраны.

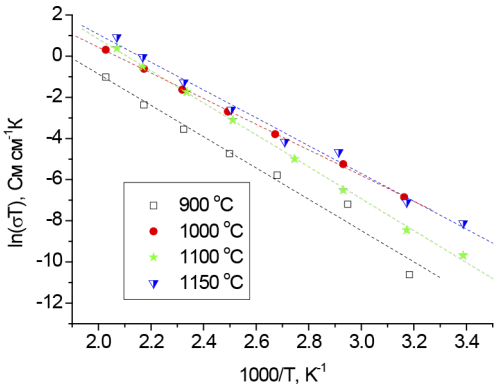


Рис. 1. *Температурные зависимости общей электропроводности твердого электролита $Li_{6,9}La_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ при различных температурах отжига в координатах Аррениуса*

Список литературы

1. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew. Chem. Int. Ed., 2007.– Vol.46.– P.7778–7781.*
2. *Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. // Prog. Mater. Sci., 2017.– Vol.88.– P.325–411.*
3. *Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. // J. Power Sources, 2011.– Vol.196.– P.3342–3345.*

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЛАНТАН-СИЛИКАТ-ЗАМЕЩЕННЫХ АПАТИТОВ

С.В. Макарова

Научные руководители – к.ф.-м.н., с.н.с. Н.В. Булина; д.х.н., в.н.с. М.В. Чайкина

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, s.makarova@g.nsu.ru

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Одним из наиболее широко используемых биокерамических материалов является гидроксиапатит (ГАП), т.к это основной минеральный компонент костного матрикса. ГАП, входящий в состав костной ткани, содержит различные ионы заместители оказывающие влияние на физико-химические и биологические свойства ГАП. Известно, что введение иона лантана в структуру ГАП предотвращает воспалительные процессы и улучшает процессы резорбции костных тканей [1]. Силикат-ионы способствуют остеосинтезу [2].

Данная работа посвящена исследованию структуры и термической стабильности лантан-силикат-замещенного апатита, полученного механохимическим методом.

Синтез замещенных апатитов проводился в планетарной мельнице АГО-2 в течение 40 мин. механического воздействия по реакции:

$$4CaO + (6-x)\,CaHPO_4 + \frac{x}{2}\,La_2O_3 + x(SiO_2 \cdot 0{,}7H_2O) \rightarrow$$

$$\rightarrow Ca_{10-x}La_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xO + nH_2O$$

где x = 2, 4, 6.

В качестве образца сравнения был синтезирован незамещенный ГАП по реакции:

$$4CaO + 6CaHPO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_2O$$

Отжиг апатитов проводился в высокотемпературной печи PVK-1.4-8 в течение 2 часов при температурах от 1000 °C до 1400 °C с шагом в 100 °C. Продукты отжига исследовались методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с Cu–Kα излучением. Уточнение структуры отожженных образцов при 1200 °C проводилось методом Ритвельда в программе Topas 4.0 (Bruker, Германия).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что незамещенный гидроксиапатит стабилен до температуры 1300 °C. Апатиты с замещениями x = 2 и 4 стабильны до 1100 °C. Лантан-силикат-замещенный апатит со степенью замещения x = 6 стабилен до 1400 °C.

При уточнении структуры образцов было установлено, что в структуре замещенных апа-

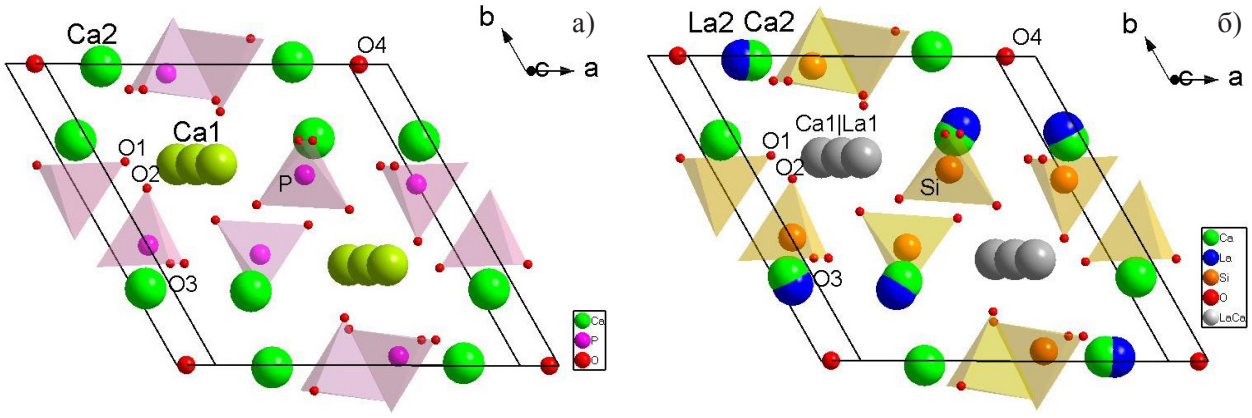


Рис. 1. *Структура элементарной ячейки ГАП (а) и x = 6 (б)*

Таблица 1. Сравнение заданного состава и состава, полученного при уточнении заселенности позиций для образцов, отожженных при 1200 °C

Степень замещения	Заданный состав	Рассчитанный состав
x = 0	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$Ca_{10,1}(PO_4)_6(OH)_{2,5}$
x = 2	$Ca_8La_2(PO_4)_4(SiO_4)_2O$	$Ca_{8,3}La_{1,7}(PO_4)_{4,4}(SiO_4)_{1,6}O_{2,1}$
x = 4	$Ca_6La_4(PO_4)_2(SiO_4)_4O$	$Ca_{5,3}La_{4,7}(PO_4)_{1,8}(SiO_4)_{4,2}O_{2,3}$
x = 6	$Ca_4La_6(SiO_4)_6O$	$Ca_{3,9}La_{6,1}(SiO_4)_6O_{2,6}$

титов ионы лантана преимущественно занимают позиции Ca2. Ионы лантана, находящиеся в позиции Ca1, остаются на месте, а находящиеся в позиции Ca2 – смещены в сторону иона кислорода, расположенного на оси c.

Результаты уточнения заселенностей позиций лантана и кремния показали, что при введении равной концентрации заместителей в отожженных образцах концентрация лантана всегда превышает концентрацию кремния (таблица 1).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0007).

Список литературы

1. *Nandyala S.H., Santos. J.D. // Bentham Science Publishers, 2012.– P.87–115.*
2. *Porter A.E., Patel N., Skepper J.N., Best S.M., Bonfield W. // Biomaterials, 2003.– Vol.24.– P.4609–4620.*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА ГРАФИТ/СЕРЕБРО/ ХЛОРИД СЕРЕБРА И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ БИОСЕНСОРОВ

И.А. Мальбахова
Научный руководитель – к.х.н. А.И. Титков

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, malbakhova.inna@yandex.ru

В настоящее время сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются основной причиной смертности во всем мире, в том числе и в Российской Федерации [1]. Для измерения биологических сигналов методами электрокардиограммы (ЭКГ) и электроэнцефалограммы (ЭЭГ), которые дают представление о состоянии организма и позволяют выявить ССЗ на ранней стадии, требуется применение современных и точных биодатчиков [2]. Хлорсеребряный электрод Ag/AgCl является наиболее распространенным типом электродов, используемых в исследованиях, благодаря неполяризуемости, воспроизводимому потенциалу и высокому соотношению сигнал/шум [3]. Однако для использования Ag/AgCl в качестве электрода в биосенсорах и улучшения характеристик готового изделия (уменьшения импенданса электрод-кожа, снижения уровня шумов и артефактов) необходимо обеспечить большую поверхность контакта и эффективное измерение потенциала. Поэтому разработка материалов для биосенсоров на основе хлорсеребряных электродов является актуальной задачей на сегодняшний день.

В данной работе в качестве материала для изготовления биосенсоров был выбран композит графит/серебро/хлорид серебра. Графит обладает большим значением электронной проводимости и развитой поверхностью, что позволяет облегчить токосъем и уменьшить уровень шумов. Были получены наночастицы серебра методом химического восстановления нитрата серебра в высококипящих спиртах (этиленгликоль и бензиловый спирт) в присутствии стабилизатора оксиэтилированной карбоновой кислоты (2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты). Композитный материал графит/серебро был изготовлен методом пропитки графита полученными наночастицами серебра с дальнейшим прокаливанием при различных температурах для удаления органического стабилизатора. Было изучено влияние кислотной модификации

поверхности графита на морфологию системы графит/серебро. Показано, что обработка графита в смеси концентрированных азотной и серной кислот в различных объемных соотношениях способствует предотвращению агрегации наночастиц серебра на поверхности графита.

Для изготовления биосенсоров на основе системы графит/серебро/хлорид серебра готовилась паста с использованием полученного композита графит/серебро и поливинилиденфторида в качестве связующего. Полученная паста наносилась на графитовую бумагу и подвергалась полимеризации при температуре 110 °С. На основе полученного материала был создан модельный электрод, который показал значение потенциала, хорошо согласующееся со справочными данными (0,22 В).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054-мк.

Список литературы

1. *Драпкина О.М, Палаткина Л.О. // Справочник поликлинического врача, 2011.– №12.– С.18–22.*
2. *Chlaihawi A.A., Narakathu B.B., Emamian S., Bazuin B.J., Atashbar M.Z. // Sensing and Bio-Sensing Research, 2018.– Vol.20.– P.9–15.*
3. *Shinwari M.W., Zhitomirsky D., Deen I.A., Selvaganapathy P.R., Deen M.J., Landheer D. // Sensors, 2010.– V.10.– P.1679–1715.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МАНГАНИТА ИТТРИЯ ДОПИРОВАННОГО МАГНИЕМ И ХРОМОМ

М.М. Матаев, Ж.И. Турсинова, М.Р. Абдраймова, К.Ж. Сейтбекова

Казахский государственный женский педагогический университет
050000, Казахстан, г. Алматы, ул.Айтеке би 99, karimaseitbekova91@gmail.com

Интерес перовскитоподобным сложным оксидам 3d – переходных элементов связано, с широкими возможностями их применения в различных областях науки и техники. Среди соединений этого типа особое место занимают манганиты и хромиты благодаря открытию в них эффекта колоссального магнитосопротивления [1–4]. Сложноксидные манганиты и хромиты перспективны в качестве так называемых «3-х функциональных» катализаторов, которые могут одновременно нейтрализовать монооксид углерода, углеводороды и оксиды азота. В работах [5–7] указываются, что манганиты состава $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ проявляют высокую каталитическую активность в реакциях полного окисления углеводородов и CO, по сравнению с активностью катализаторов на основе благородных металлов.

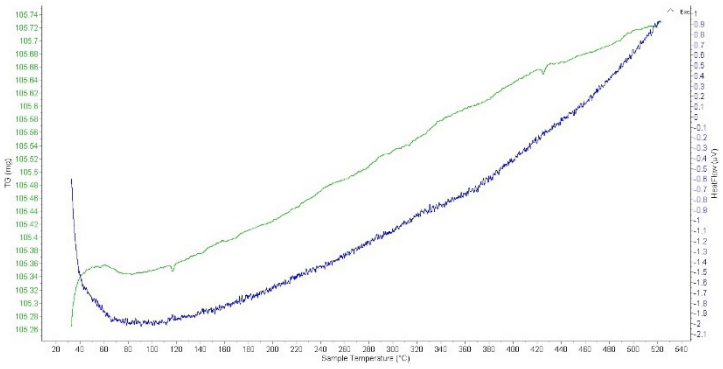


Рис. 1. *Зависимость удельной теплоемкости от температуры*

Таблица 1. Данные зависимости удельной теплоемкости от температуры в пределах температур 35,69 и 502,95 °С

Температура	Удельной теплоемкость	Температура	Удельной теплоемкость
°С	Дж • г$^{-1}$ • К$^{-1}$	°С	Дж • г$^{-1}$ • К$^{-1}$
35,874592	0,6581	300,465759	0,7979
150,827835	0,6511	350,308106	0,8373
200,718521	0,6950	400,19577	0,8486
250,663422	0,7528	522,04956	0,8899

В данной работе золь-гель методом был синтезирован твердый раствор состава Рентгенографические характеристики исследованы на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600. В таблице 1 представлены кристаллохимические параметры фазы $Y_{(1-x)}MgCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, (где, $x \approx 0,7$).

Правильность результатов рентгеновских исследований подтверждает удовлетворительное совпадение значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемого соединения.

Зависимость удельной теплоемкости от температуры сложных хромито-манганитов изучен методом диференциально сканирующей калориметрии при постоянном давлении в интервале температур 35,69 и 502,95 °С (рис. 1).

Результаты показывают, что в данном диапазоне температур отсутствия скачков теплоемкости. Это доказывает стабильность внутренней структуры и отсутствия полиморфных превращений в исследуемом образце.

Список литературы

1. *Helmot R. et al. // Phys. Rev. Lett. 71(1993) 2331.*
2. *Jin S. et al.// Appl. Phys. Lett. 66(1995) 382.*
3. *Karim D. et al. // Phys. Rev. B. 20(1979) 2255.*
4. *Тресвятский С. Авт. св. № 139347 СССР // Б. И. №19(1960) 34.*
5. *Arai H et al. // Appl. Catal. 26(1986) 265.*
6. *Gunasekaran N. et al. // J. Catal. 159(1996) 107.*
7. *Marchetti L. et al. // Appl. Catal B. 15(1998) 179.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРЯМОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА

Д.А. Нанзанов, Ю.Н. Вымпина

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В настоящее время диоксид титана (TiO_2) получил широкое распространение во многих отраслях промышленности. TiO_2 используют при производстве твердых пленок, в фотокатализе и гелиоэнергетике; помимо этого, диоксид титана нашел своё место как в химическом, так и фарамацевтическом производстве [1–4].

Важной проблемой является разработка методов прямого синтеза мелкодисперсной фазы, поскольку добиться улучшенных характеристик диоксида титана возможно только в наноразмерном состоянии [5].

В данной работе представлен метод получения ультрадисперсного порошка TiO_2 плазмодинамическим синтезом. Основными достоинствами данного метода являются быстрота протекания процесса (10^{-3} с), отсутствие необходимости в предварительной подготовке материала и его постоянной дозированной подаче. Также метод является экологически чистым и безопасным.

Метод основан на создании высокоскоростной электроэрозионной плазмы, производимой импульсным сильноточным высоковольтным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ). Питание установки осуществляется от системы конденсаторных батарей, объединенных в один секционированный емкостной накопитель энергии (ЕНЭ) с емкостью достигающей $C_{зар} = 28,8$ мФ и зарядным напряжением до $U_{зар} = 5$ кВ.

Принцип работы КМПУ осуществляется следующим образом. ЕНЭ заряжается до требуемой величины зарядного напряжения, затем после замыкания силовых ключей по контуру КМПУ, начинает протекать ток разряда. Спустя небольшой промежуток времени ток достигает критического значения, и происходит разрушение графитовой перемычки, что приводит к возникновению дугового разряда. Затем формируется плазменная структура в основании ускорительного канала (УК), представленного титановым электродом. По мере ускорения плазмы происходит электроэрозионный износ поверхности УК, и полученный эродированный материал поступает в герметичную камеру-реактор, наполненную смесью газа кислород/аргон (O_2/Ar). Эксперимент проводился при следу-

ющих параметрах установки: $C_{зар}$=28,8 мФ, $U_{зар}$=5 кВ, длина и диаметр ствола $l_{ук}$=230 мм, $d_{ук}$=12 мм, давление в камере P=1 атм, соотношение O_2/Ar − 1 : 1.

Определение фазового состава продукта, полученного в ходе эксперимента, было проведено с помощью рентгеновского дифрактометра Shumadzu XRD 7000S, с медным излучением (Cu_{α}). Для идентифицирования кристаллических фаз использована программа «PowderCell2.4», в которой был произведен полноценный расчет полученных фаз и сопоставление их с карточками из базы данных «PDF4+». Результатом плазмодинамического синтеза является порошкообразный диоксид титана со структурными модификациями анатаза и рутила с кубической сингонией. Можно наблюдать небольшое отклонение параметров решетки структурных фаз от стандартных значений в базе данных «PDF4+», что объясняется высокой динамикой процесса плазмодинамического синтеза. Размер частиц составляет менее 100 нм, что может свидетельствовать о наноразмерности синтезированного материала. В продукте преобладает мелкая фракция, анатаз: его процентное содержание составляет 59 %, в то время как рутила – 41 %.

В работе представлены результаты, свидетельствующие о возможности плазмодинамического синтеза порошкообразного диоксида титана. Выявлено, что продукт содержит две структурные модификации TiO_2: анатаз и рутил. Стоит отметить, что размер частиц – менее 100 нм, что даёт основание говорить о наноразмерности синтезированного продукта. Выявлены отличия параметров решётки идентифицированных фаз от стандартных значений. Данный факт обусловлен высокой динамичностью и неравновесностью прямого плазмодинамического синтеза.

Список литературы

1. *Lee B. et al. // Nature, 2012.– Vol.485.–№7399.– P.486.*
2. *Huang H.H. et al. // Scripta Materialia, 2004.– Vol.51.– №11.– P.1017–1021.*
3. *Lilja M. et al. // Biotechnology letters, 2012.– Vol.34.– №12.– P.2299–2305.*
4. *Anandan S., Ikuma Y., Niwa K. // Solid State Phenomena, 2010.– Vol.162.– P.239–260.*
5. *Shakeel Ahmad M., Pandey A.K., Abd Rahim N. // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2017.– Vol.77.– P.89–10.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

А. Насырбаев, С.О. Погорелова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, arn1@tpu.ru

В последнее время в промышленности возрос интерес к материалам с высокими характеристиками. Наличие таких свойств как высокая износостойкость и твердость, химическая стойкость, способность работать при больших температурах, позволяют использовать карбид кремния (SiC) в производстве керамических материалов для работы в агрессивных средах [1].

В работе получение высокопрочной керамики из карбида кремния осуществлялось методом искрового плазменного спекания (SPS), характеризующегося высокими скоростями спекания, необходимыми для получения субмикронной и нанокерамики. Керамика производилась на установке SPS 10-4 Thermal Technology при следующих параметрах спекания: T_{SPS}=1750 °C, p=60 МПа, ΔT/Δt=100 °C/мин., Δt_{SPS}=10 мин.

Работа направлена на исследование зависимости дисперсности прекурсорного порошка на свойства карбидокрениевой керамики. В работе в качестве прекурсоров выступали коммерческий порошок карбида кремния ($SiC_{ком}$) (F-1200) и ультрадисперсный порошок SiC ($SiC_{плазм}$), полученный плазмодинамическим синтезом в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе [2]. Ввиду наличия сильной ковалентной связи с низким коэффициентом самодиффузии спекание керамики из карбида кремния затруднено,

Таблица 1. Значение плотности и твердости образцов

№	Прекурсоры	Спекающая добавка, %	ρ, г/см^3	ρ, % теор.	$H_{ср}$, ГПа
1	$SiC_{ком}$	–	2,33	72,60	1,40±0,3
2	$SiC_{плазм}$	–	2,63	82,4	5,71±0,3
3	$SiC_{ком}$	Al_2O_3(5,7%)+Y_2O_3(4,3%)	2,99	93,27	11,5±0,3
4	$SiC_{ком}$	Al(4%)+B(2%)+C(2%)	3,04	94,73	19,7±0,3
5	$SiC_{ком}$: $SiC_{плазм}$ = 0,80 : 0,20	Al(4%)+B(2%)+C(2%)	3,06	95,00	23,4±0,3
6	$SiC_{плазм}$	Al(4%)+B(2%)+C(2%)	3,12	97,20	25,9±0,3

что приводит к необходимости использования спекающих добавок. В качестве спекающих добавок рассматриваются смесь субмикронных порошков алюминия, бора и углерода [3], а также смесь оксидов алюминия и иттрия [4].

В работе исследовались такие механические характеристики как твердость и плотность. Твердость по Виккерсу определялась с использованием твердометра Galileo (ISOSCAN HV2 OD). Значения относительной плотности рассчитаны исходя из теоретической плотности $\rho_{теор(SiC)}$=3,210 г/см^3. В таблице 1 приведены результаты проведенных анализов твердости и плотности керамических образцов. В серии экспериментов (1, 2), проведенных без спекающих добавок, керамика характеризуется низкими показателями твердости и плотности. Серии экспериментов с использованием спекающих добавок показывают значительный прирост плотности и твердости образцов, который достигается благодаря сохранению субмикронной структуры керамики.

Результатом работы является получение керамических образцов из карбида кремния. В работе рассмотрены возможности увеличения механических характеристик SiC керамики. Для улучшения процесса спекания применялись оксидные и безоксидные спекающие добавки, значительно увеличившие значения твердости и плотности образцов. Образец с наибольшими показателями твердости и плотности (ρ=3,12 г/см^3; $H_{ср}$=25,9±0,3 ГПа) был получен при использовании ультрадисперсного порошка карбида кремния и спекающей добавки – субмикронных порошков Al–B–C (4–2–2%)

Список литературы

1. *Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии, 2009.– Т.78.– №9.– С.889–900.*
2. *Sivkov A.A., Pak A.Y. Coaxial magnetoplasma accelerator // RF Patent, 2011.– №2431947.*
3. *Cho K.S. Microstructure of Spark Plasma Sintered Silicon Carbide with Al–B–C / K.S. Cho, Z.A. Munir, H.K. Lee // J. Ceram. Process. Res., 2008.– Vol.9(5).– P.500–505.*
4. *Перевислов С.Н. Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения / Дис. д.т.н.: 05.17.11., 2017.*

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ КАРБОНАТА НАТРИЯ

С.И. Нямцу

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.М. Макашева

Карагандинский государственный технический университет
100027, Казахстан, г. Караганда, Бульвар Мира 56, cuvant@mail.ru

Авторами монографии [1] разработана модель выявления закономерности вязкости по температуре на основе концепции хаотизированных частиц (кластерно-ассоциатная модель вязкости). Данная концепция не противоречит классической теории вязкости, как показывают расчеты, наоборот, является ее дополнением. Кластерно-ассоциатная модель вязкости жидкости позволяет по данным температурной зависимости вязкости оценить степень ассоциации

кластеров или их число. Математическая модель вязкости, предлагаемая разработчиками концепции, имеет вид (1):

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2 (T_2/T)^b}, \quad (1)$$

где η_1 реперная точка динамической вязкости при температуре T_1 (К); *a* – степень ассоциации кластеров; *b* – мера понижения степени ассоциации кластеров. Показатели *a* и *b* находятся по следующим формулам (2), (3), (4):

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}, \quad (2)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (3)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (4)$$

По предложенной концепции произведен расчет для выбранного расплава соли – Na_2CO_3. Кальцинированная сода (Na_2CO_3) – средняя соль, карбонат натрия. Применяется во многих областях промышленности [2].

Данные карбоната натрия были взяты из справочника [3] и представлены следующими значениями: $T_m = 1127$ К, $T_1 = 1160$ К, $\eta_1 = 3{,}40$ мПа•с, $T_2 = 1200$ К, $\eta_2 = 2{,}32$ мПа•с, $T_3 = 1240$ К, $\eta_3 = 1{,}68$ мПа•с.

По формулам (2–4): $a_2 = 11{,}2743$; $a_3 = 10{,}5697$; $b = 1{,}9665$. Далее полученные значения a_2 и *b* подставляем в формулу (1), а Т берется по всему известному диапазону, представленному в справочнике для наглядного сравнения. Результаты отражены в таблице.

Таблица 1. Справочные [3] и рассчитанные по (5) данные по динамической вязкости для карбоната натрия

Т, К	η [3], мПа•с	η (5), мПа•с
$T_m = 1127$	–	4,91
1160	3,40	3,40
1170	3,08	3,07
1180	2,80	2,79
1190	2,55	2,54
1200	2,32	2,32
1210	2,12	2,13
1220	1,94	1,96
1230	1,78	1,81
1240	1,63	1,68

$$\eta = 3{,}40(1160/T)^{11{,}2743(1200/T)^{1{,}9665}} \quad (5)$$

Коэффициент нелинейной множественной корреляции высокий: $R = 0{,}99918$ и $t_R = 1613 >> 2$, что указывает на высокую точность и функциональность новой модели вязкости.

Кластерно-ассоциатная модель вязкости позволила построить модель для расплава карбоната натрия.

Для детального анализа расплава, то есть в полном диапазоне жидкого состояния, требуется больше информации по экспериментальным данным, которых, к сожалению, меньшинство. По результатам, полученным в ходе исследования вязкости карбоната натрия, прослеживается небольшое расхождение, но в целом это не уменьшает достоинств кластерно-ассоциатной модели.

Список литературы

1. *Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации.– М.: Научный мир, 2012.– 288с.*
2. *Коробочкин В.В, Горлушко Д.А, Фролова И.В. Производства карбоната натрия.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 110с.*
3. *Справочник по расплавленным солям, т. 1. Перевод с англ.– М.: Изд-во «Химия», 1971.– 168с.*

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ДОПИРОВАНИЯ МАРГАНЦЕМ TiO_2-АНАТАЗ И ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Д.П. Опра[1], А.А. Соколов[1,2], А.Б. Подгорбунский[1]

[1]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

[2]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

Диоксид титана в модификации анатаз представляет собой перспективную замену традиционному углеродсодержащему анодному материалу для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), эксплуатируемых в форсированном режиме (скорость более 1 °C) и при температуре ниже –5 °C ввиду повышенного потенциала (~1,8 В отн. Li/Li^+). Одновременно, теоретическая емкость TiO_2 (335 мА•ч/г) почти двукратно превышает значение данного параметра для $Li_4Ti_5O_{12}$ (175 мА•ч/г), широко исследуемого в последнее время по тем же причинам. К недостаткам TiO_2-анатаз относятся низкая электропроводность (~10^{-12} См/см) и медленная диффузия ионов Li^+ (~10^{-15} $см^2/с$). Помимо того в отличие от титаната лития, диоксид титана характеризуется более высоким изменением объема элементарной ячейки (~4%) при литировании/делитировании. Исследования последних лет посвящены разработке способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики TiO_2-анатаз, и одним из перспективных подходов является введение примесей металлов в его кристаллическую структуру.

В настоящей работе темплатным золь-гель способом синтезирован легированный ионами марганца диоксид татана в модификации анатаз (Mn/Ti = 0,05; 0,1; 0,2). Изучено концентрационное влияние допирующего агента на физико-химические характеристики легированного TiO_2. Оценено электрохимическое поведение $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ (x = 0,05; 0,1; 0,2) с точки зрения использования как анода ЛИА.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что синтезированные материалы состоят из полых трубок длиной до 50 мкм с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм. Методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии установлено, что трубки обладают развитой структурой и сконструированы из частиц, размер которых зависит от содержания допирующего агента и колеблется в диапазоне от 25 до 40 нм.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, титан в образцах присутствует в степенях окисления +4 и +3. Химическое состояние марганца соответствует в основном Mn^{3+} и, в меньшей степени Mn^{4+}.

Рентгеновские дифрактограммы позволяют идентифицировать образцы как смесь фаз, включая, в зависимости от содержания допанта, TiO_2 со структурой анатаз и рутил, пирофанит $MnTiO_3$ и гаусманит Mn_3O_4. Характерно, что при атомном отношении Mn к Ti равном 0,05 образования соединений марганца не наблюдается. Одновременно, фаза Mn_3O_4 регистрируется лишь при высокой концентрации допанта (Mn/Ti = 0,2). Необходимо отметить, что на дифрактограммах образцов наблюдается сдвиг пиков TiO_2-анатаз, что говорит об искажении элементарной ячейки. Последнее связано с тем, что ионный радиус трехвалентного марганца $r(Mn^{3+}) = 0,645$ Å превышает радиус иона четырехвалентного титана $r(Ti^{4+}) = 0.604$ Å, а следовательно, частичное замещение ионов Ti^{4+} на Mn^{3+} в структуре TiO_2-анатаз вызывает увеличение параметров решетки и объема элементарной ячейки.

Согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии, внедрение марганца в решетку диоксида титана приводит к увеличению электропроводности: $1,90 \cdot 10^{-12}$ См/см (недопированный образец), $7,23 \cdot 10^{-11}$ См/см ($Ti_{0,95}Mn_{0,05}O_2$), $1,88 \cdot 10^{-10}$ См/см ($Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_2$) и $3,80 \cdot 10^{-10}$ См/см ($Ti_{0,8}Mn_{0,2}O_2$).

По результатам 30-кратного циклирования в диапазоне 1,0–3,0 В при скорости 0,1 °C установлено, что обратимая емкость $Ti_{0,95}Mn_{0,05}O_2$ значительно выше (186 мА•ч/г), по сравнению с $Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_2$, $Ti_{0,8}Mn_{0,2}O_2$ и недопированным TiO_2 (129 мА•ч/г, 123 мА•ч/г и 87 мА•ч/г, соответственно). Даже при повышенной нагрузке 2 °C емкость $Ti_{0,95}Mn_{0,05}O_2$ материала все еще составляет 121 мА•ч/г, в то время как для электродов из недопированного диоксида титана значение данного параметра существенно ниже (39 мА•ч/г). Наблюдаемое улучшение характеристик легированного марганцем диоксида титана

строго коррелируют с содержанием примеси и определяется: 1) меньшим размером частиц и большей пористостью; 2) повышенной электропроводностью; 3) увеличенным объемом элементарной ячейки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00345). За участие в обсуждении результатов и проведении экспериментов авторы выражают благодарность чл.-корр. С.В. Гнеденкову, д.т.н. В.В. Железнову, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, д.ф.-м.н., профессору А.Ю. Устинову, к.х.н. В.Ю. Майорову.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ И НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

А.С. Орехов, А.А. Дитц
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alex.orekhov94@gmail.com

Процесс спекания относится к одному из важнейших процессов, протекающих при синтезе различных силикатных и других тугоплавких материалов. Температурный режим спекания является определяющим фактором в процессе формирования структуры и свойств спекаемого материала, а также синтеза требуемых фаз. Поэтому при разработке керамических материалов с заданными свойствами требуется исследование различных режимов спекания.

В работе исследовалось влияние температурного режима спекания на структуру керамики на основе нитрида кремния и нитрида алюминия. Шихта состояла из 40 массовых процентов заполнителя в виде нитрида кремния и 60 массовых процентов керамической связки в виде нитрида алюминия. Для интенсификации процесса спекания вводили оксид иттрия. Образцы получали методом полусухого прессования при удельном давлении прессования 200 МПа. Спрессованные образцы спекали при температурах 1800 и 1880 °С в среде азота с выдержками в 2, 4 и 6 часов. На рисунке 2 представлены микрофотографии образцов, спечённых при температуре 1800 °С с различной продолжительностью выдержки.

После двух часов выдержки (рис. 1а) наблюдается припекание зёрен друг к другу. Граница между зёрнами сохраняется, наблюдаются отдельные агрегаты. После четырёх часов выдержки (рис. 1б) увеличивается площадь контакта между зёрнами, благодаря образованию

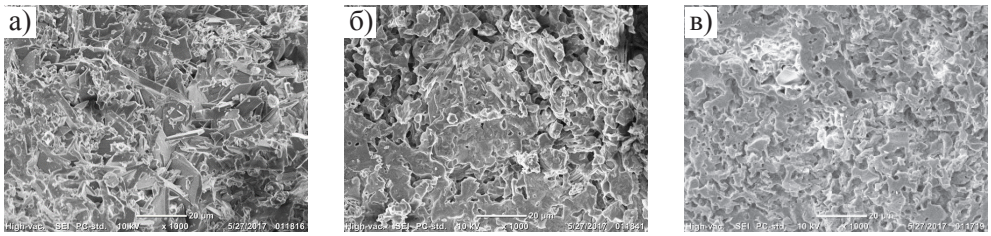


Рис. 1. *Микрофотографии образцов после спекания при 1800 °С с выдержкой: 2 часа (а), 4 часа (б), 6 часов (в)*

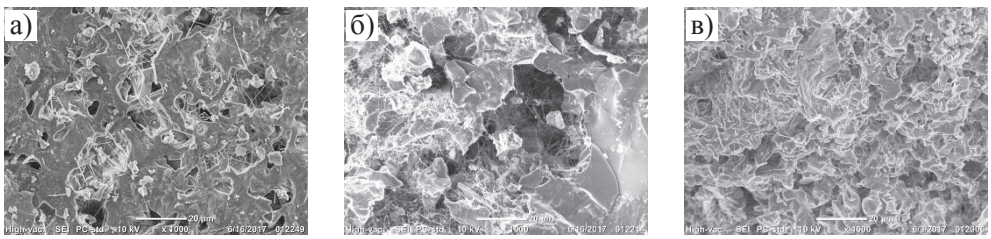


Рис. 2. *Микрофотографии образцов после спекания при 1800 °С с выдержкой: 2 часа (а), 4 часа (б), 6 часов (в)*

большего количества расплава. Морфология частиц меняется от удлиненной к округлой и оплавленной. В структуре появляется значительное количество сообщающихся пор, вследствие чего происходит падение значения относительной плотности. По нашему мнению, это связано с диссоциацией нитрида кремния, за счёт чего происходит изменение морфологии зёрен и образование пустот. После шести часов выдержки (рис. 1в) происходит равномерное распределение пористости в объёме. Наблюдается увеличение относительной плотности. Это связано с интенсификацией процесса спекания. Жидкая фаза становится менее вязкой, что способствует более свободной перегруппировке частиц. Зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность.

На рисунке 2 представлены микрофотографии образцов, спечённых при температуре 1880 °С с различной продолжительностью выдержки.

С увеличением температуры при двух часах выдержки (рис. 2а) наблюдается уменьшение пористости структуры. Предположительно это связано с интенсификацией процесса массопереноса за счёт образования расплава. Так же при данных условиях образуется алюмоиттриевый гранат, и интенсифицируется спекание нитрида алюминия. Появляются замкнутые поры, в которых происходит рост нитевидных кристаллов, так называемых «усов». Элементный анализ показал, что в «усах» содержится кремний, алюминий, кислород и азот. При увеличении выдержки до четырёх часов (рис. 2б) относительная плотность уменьшается, образуются крупные поры. Отмечено увеличение количества нитевидных кристаллов. По нашему мнению, причина снижения плотности схожа с ранее описанной. Образование пор влечёт за собой образование пустот и интенсификацию роста «усов». С увеличением времени выдержки до шести часов (рис. 2в) наблюдается уменьшение количества «усов», вплоть до их полного исчезновения. Замечено появление мелких пор по всему объёму материала, что снижает относительную плотность материала. Вероятнее всего такое разрыхление структуры связано с интенсивной диссоциацией нитрида кремния при данных условиях.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД ЧИНЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.В. Орлов[1], Р.О. Медведев[1]
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.И. Сачков

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, Vvorlov92@mail.ru

Ванадий – типичный рассеянный элемент, его содержание в земной коре составляет приблизительно $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ % по массе. Благодаря своим свойствам, ванадий находит широкое применение в таких отраслях промышленности, как металлургия, атомно-водородная энергетика, производство химических источников тока. В литосфере большая его часть встречается в комплексных полиметаллических рудах: титаномагнетитовых, ильменит-магнетитовых, уран-ванадиевых, свинцово-цинковых и др. В некоторых магнетитовых, титаномагнетитовых, осадочных железных рудах и ванадийсодержащих фосфоритах бывает до 2,5–3,0 % V_2O_5. Основные запасы комплексных полиметаллических руд сосредоточены в ЮАР, Китае, России, США. Чинейское месторождение ванадийсодержащих титаномагнетитов, расположенное в Читинской области, является одним из крупнейших в мире по предположительным запасам руды (около 30 млрд.т) [1–2].

Дробление руды осуществляли на вибрационной конусной мельнице-дробилке ВКМД-10. Извлечение осуществляли водными растворами фторида аммония, концентрации которых варьировались от 0,1 до 4 моль⁄л. Массы исследуемых образцов составляли 100 г. Соотношение масс твердой и жидкой фаз составляло Т : Ж = 1 : 3. Эксперименты проводились в агитаторах из полиэтилена объемом 1000 мл при постоянном перемешивании в течение 20 часов при комнатной температуре. Разделение твердой и жидкой фракций проводили на нутч-фильтре. Содержание ванадия в руде и его концентрация в растворе определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно–связанной плазмой на спектрометре ELAN модель DRC-e № W1520501.

По результатам анализа содержание ванадия составило 0,48 масс.% (4,8 кг/т), что соответствует средневанадистой руде (0,5–0,8 % V_2O_5).

Согласно результатам масс-спектрометрии, степень извлечения ванадия растет при увеличении концентрации раствора фторида аммония. Наименьшее содержание ванадия (0,14 масс.%) в кеке удалось достичь при концентрации раствора фторида аммония 4 моль/л (табл. 1). Степень извлечения ванадия в раствор при такой концентрации фторида аммония составляет 71 % .

Таким образом, руда Чинейского месторождения является перспективным сырьем для извлечения ванадия. Максимальная степень извлечения ванадия (71%.) достигнута при концентрации раствора фторида аммония 4 моль/л.

Таблица 1. Экспериментальные данные по извлечению ванадия

Концентрация раствора фторида аммония, моль/л	Содержание ванадия, масс.%		Извлечение V в раствор, %
	Исх. руда	кек	
0,1	0,48	0,42	12,5
0,40	0,48	0,30	37,5
1	0,48	0,28	42
4	0,48	0,14	71

Результаты были получены в рамках выполнения проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.3031.2017/4.6

Список литературы

1. *Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Пахомов Ф.П., Ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения России в связи с ультрабазитовыми и базитовыми комплексами: перспективы освоения и комплексного использования // III межд. конф.«Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых области и связанные с ними месторождения», Екатеринбург, 2009.– С.93–96.*
2. *Пахомов Ф.П., Тигунов Л.П., Быховский Л.З. Титаномагнетитовые месторождения России: минерально-сырьевая база, перспективы освоения и комплексного использования. // «Минеральное сырьё», серия геолого-экономическая.– М.: ФГУП «ВИМС», 2009.– 156с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ПРИРОДНОГО МАГНИЙ-СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Н.В. Пащенко, Ш.М. Шарафеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.В. Вакалова

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

Силикаты магния являются одним из важнейших видов керамического сырья. Их месторождения широко распространены, а запасы составляют миллиарды тонн. Среди большого разнообразия силикатов магния (форстерит, оливин, серпентин, тальк, антофиллит, пироксены и др.) особый интерес представляют оливиниты и серпентиниты.

Оливиниты сложены преимущественно минералом оливином $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Породообразующим минералом серпентинитовых пород является минерал серпентин и его разновидности (офит, анти-горит и волокнистый хризотил-асбест). Породы, занимающие промежуточное положение по составу между оливинитом и серпентинитом, называются дунитами. Они сложены на 45–60 % из оливинита и на 40–55 % из серпентинита [1].

Многообразие разновидностей природного магнезиально-силикатного сырья в случае использования их в керамических технологиях обусловливает необходимость комплексного исследования их физико-химических свойств и, главным образом, поведения при нагревании.

Объектами исследования явились 2 пробы серпентинитовых пород.

По химическому составу в прокаленном состоянии обе пробы серпентинитовых пород характеризуется высоким содержанием оксида магния (41,8 мас.% MgO в серпентините СОХ и

Таблица 1. Химический состав исследуемых магнезиальных компонентов

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас.%									
	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк}$
в абсолютно-сухом состоянии										
СГЛ	38,75	42,63	0,69	6,30	0,02	0,11	0,01	0,02	0,04	11,43
СОХ	40,65	35,06	0,65	7,24	0,03	0,07	0,09	0,01	0,03	16,17
в прокаленном состоянии										
СГЛ	43,75	48,13	0,78	7,11	0,02	0,12	0,02	0,02	0,05	
СОХ	48,49	41,82	0,78	8,64	0,04	0,08	0,11	0,01	0,04	

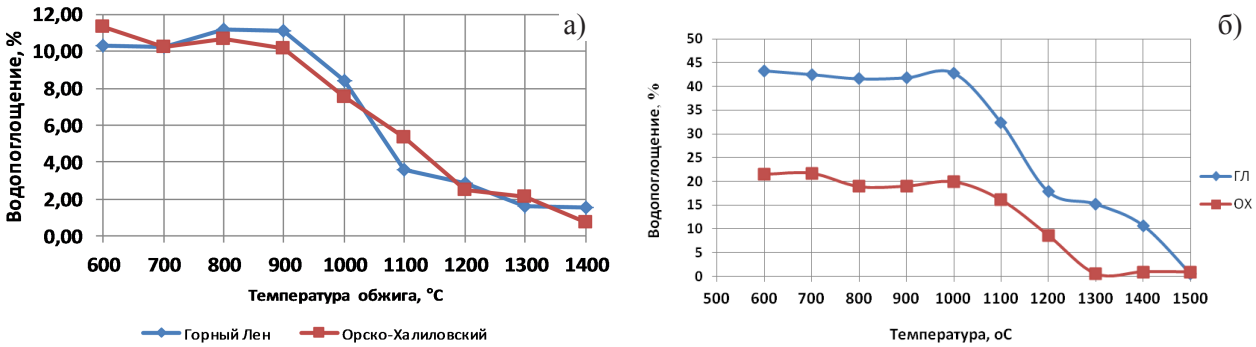


Рис. 1. *Спекаемость в кусковом состоянии (А) и образцов полусухого прес-сования (Б) из исследуемых серпентинитов в интервале температур 600–1500 °С*

48 % – в серпентините СГЛ) и невысоким содержанием оксида алюминия (0,78 мас.% Al_2O_3) и оксида кальция (не более 0,1 мас.% CaO).

По минералогическому составу серпентинитовая порода СГЛ сложена волокнистой формой серпентинита в виде хризотил-асбеста и антигорита с примесью брусита, серпентинитовая порода СОХ – хризотилом с примесью магнезита.

Исследование поведения серпентинитовых пород при нагревании проводилось на: а) исходных (неразрушенных) кускообразных образцах и б) на формованных образцах, полученных полусухим прессованием под давлением 30 МПа тонкоизмельченных серпентинитовых пород (менее 0,0063 мм). Обжиг проводили в интервале температур 600–1500 °С.

Установлено, что спекаемость исследуемых серпентинитов в состоянии неразрушенной структуры (в кусках) протекает практически одинаково и завершается к 1300 °С.

В случае же серпентинитов с разрушенной структурой (в виде формованных образцов из тонкоизмельченных серпентинитов) процесс спекания обоих серпентинитов начинается с 1000 °С и полностью завершается к 1500 °С. Причем серпентинит СОХ спекается более активно, чем СГЛ. Наибольшая прочность на сжатие достигается в обоих случаях при температуре 1300 °С. При этом прочность серпентина СОХ почти в 2 раза больше, чем хризотил-асбеста СГЛ (347 и 186 МПа соответственно).

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования данных серпентинитовых пород для получения высокопрочной магнезиально-силикатной керамики.

Список литературы

1. *Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие.– Томск, Агро-Пресс, 2009.– 332с.*

ПРОБЛЕМА СОХРАНЯЕМОСТИ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

С.Е. Перепелицына, И.В. Корчунов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, svetla1997na@mail.ru

Цементные бетоны на строительном рынке занимают лидирующее место. Одним из основных свойств является долговечность бетонных смесей. Основным фактором, определяющим сохраняемость возводимых конструкций на основе цемента, является объем воды, используемый в момент затворения бетонной смеси. Избыток воды позволяет увеличить транспортируемость и живучесть бетонных смесей, однако отрицательно сказывается на прочности и, как следствие, долговечности постройки [1]. Для решения этой проблемы необходимо снижать в составе бетонных смесей количество воды, но при этом достичь требуемой технологичности сложно, и процесс гидратации протекает не до конца. Связано это с тем, что смесь получается недостаточно пластичной. Чтобы увеличить пластичность, при этом не добавляя воды затворения, технологи вводят модифицирующие добавки. Чаще всего используют добавки пластификаторы [2].

Для того, чтобы проверить эффективность пластифицирующих добавок на свойства бетонной смеси, необходимо сначала оценить влияние этого модификатора на свойства цемента.

В данной работе испытания проводились с цементом ЦЕМI 42,5Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус». В качестве добавок были выбраны 4 пластификатора: лигносульфонат (Пл1), С-3 (Пл2), LG (Пл3) и Flow Cast A (Пл4). Данные добавки использовали в жидком состоянии, с концентрацией 25 %.

Первым этапом работы стало исследование нормальной густоты (НГ) цементного теста в диапазоне концентраций добавок от 0,1 до 1,5 % (рис. 1).

НГ бездобавочного состава составила 29 %. Наилучшими водоредуцирующим действием обладают добавки Пл3 и Пл4. Они снижают НГ до 25 % (0,7 % Пл3) и 25,5 % (0,7 % Пл4). Пластифицирующие добавки Пл1 и Пл2 снижают водоцементное отношение в меньшей степени до 26,0 и 26,5 % соответственно.

При введении добавок наблюдается замедление сроков схватывания (табл. 1). Начало схватывания бездобавочного составило 60 мин., а конец 125 мин.

При введении добавки Пл3 при малой концентрации (0,1 %) происходит сокращение начала схватывания до 45 мин. С увеличением содержания Пл3 наблюдается резкое увеличение конца схватывания до 175 мин. Это объясняется

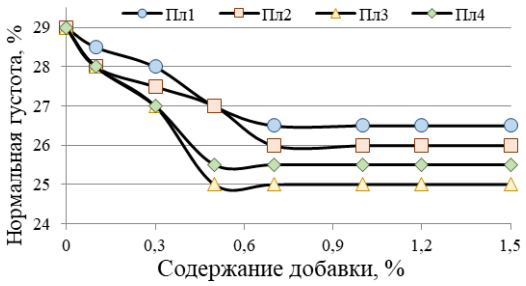


Рис. 1. *Влияние добавок на значение нормальной густоты цементного теста*

Таблица 1. Сроки схватывания цементного теста в присутствии добавок

Добавка		Сроки схватывания (мин) при содержании добавок, %						
		0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5
Пл1	начало	60	70	75	75	80	80	80
	конец	100	125	135	130	140	140	140
Пл2	начало	55	60	75	75	75	80	85
	конец	130	125	140	140	150	155	165
Пл3	начало	45	50	65	75	70	–	–
	конец	100	150	175	180	180	–	–
Пл4	начало	50	65	65	30	30	30	–
	конец	115	120	145	110	105	105	–
Б/Д	начало	60	–	–	–	–	–	–
	конец	125	–	–	–	–	–	–

тем, что данная добавка относится к типу поликарбоксилатов.

Полученные результаты показывают, что введение даже небольших концентраций пластифицирующих добавок (0,1–0,5 %) позволяют сократить нормальную густоту с 29 до 25 %, и при этом получать подвижные смеси.

Список литературы

1. *Корчунов И.В., Потапова Е.Н. // Сухие строительные смеси, 2017.– №2.– С.31–35.*
2. *Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко.– Киев: Оранта, 2004.– 301с.*

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЁНОК $Sc_xTi_{1-x}O_y$ ИЗ ПАРОВ ТРИС(МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛА) СКАНДИЯ (III), ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА (IV) И ВОДЫ

Д.Е. Петухова, И.Б. Мищенко

Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. М.С. Лебедев

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1, rector@nsu.ru

Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, rector@nstu.ru

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, niic@niic.nsc.ru,

Атомно-слоевое осаждение (АСО) представляет собой метод получения тонкопленочных покрытий в основе которого лежит последовательное проведение поверхностных самолимитирующихся реакций, каждая из которых приводит к образованию мономолекулярного слоя вещества.

Твёрдые растворы $Sc_xTi_{1-x}O_y$ могут быть перспективным материалом для катализаторов, применяющихся при разложении органических загрязнителей [1]. Ранее не сообщалось о получении пленок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ методом АСО. Целью данной работы является изучение закономерностей роста плёнок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ и исследование состава, структуры и свойств пленок в зависимости от условий процесса.

Осаждение тонких пленок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ проводилось на установке PICOSUN™ R-200 Advanced. Пластины монокристаллического кремния использованы в качестве подложек, азот – в качестве газа носителя, вода – как источник кислорода. Предшественниками Sc и Ti яв-

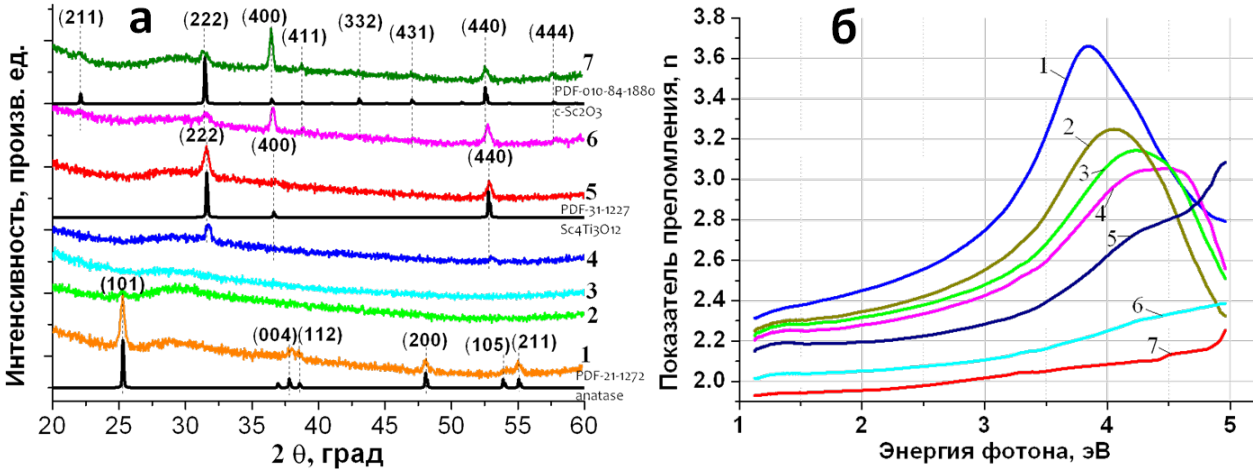


Рис. 1. *Некоторые результаты характеризации пленок $Sc_xTi_{1-x}O_y$, полученных с различным соотношением циклов $Sc_2O_3 : TiO_2$: 1–0 : 1, 2–1 : 7, 3–1 : 3, 4–1 : 1, 5–3 : 1, 6–7 : 1, 7–1 : 0. Дифрактограммы образцов (а), дисперсии показателя преломления (б)*

лялись трис(метилциклопентадиенил) скандия (III) $Sc(MeCp)_3$ и тетрахлорид титана (IV) $TiCl_4$ соответственно. Получена серия пленок с соотношением циклов $Sc_2O_3 : TiO_2 = 1:0$, 7:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:7, 0:1. Суммарное количество циклов осаждения было одинаковым во всех экспериментах и составляло 1000.

Образцы исследованы методами спектральной эллипсометрии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии.

Прирост толщины за цикл для плёнок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ значительно меньше по сравнению с чистыми Sc_2O_3 (0,08 нм/цикл) и TiO_2 (0,056 нм/цикл), и достигает минимума (0,032 нм/цикл) для плёнки с соотношением циклов $Sc_2O_3 : TiO_2 = 1:1$. Эффект обусловлен сильным влиянием типа поверхности на хемосорбцию реагентов (поверхностно-ингибированный рост).

Состав плёнок был определён методом ЭДС. С увеличением доли циклов Ti концентрация титана в плёнках возрастает.

Структура пленок зависит от состава (рис. 1-а). Дифрактограмма образца с соотношением циклов $Sc_2O_3 : TiO_2 = 1:0$ хорошо соответствует кубическому Sc_2O_3. В образцах с соотношением циклов $Sc_2O_3 : TiO_2$ 7:1, 3:1, 1:1 имеет место смещение пиков Sc_2O_3 в сторону бóльших 2θ, что свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки при увеличении концентрации титана в плёнках. При этом дифрактограммы образцов 3:1 и 1:1 хорошо соответствуют известной дифрактограмме $Sc_4Ti_3O_{12}$. Плёнка 1:3 рентгеноаморфна, а в пленках с высоким содержанием титана зафиксировано образование фазы TiO_2 со структурой анатаза (в образце 1:7 он содержится в следовых количествах).

На основе спектроэллипсометрических измерений были рассчитаны дисперсии показателя преломления n(E) пленок (рис. 1-б). Дисперсионная зависимость пленки TiO_2 (дисперсия 1) выше зависимости Sc_2O_3 (дисперсия 7). Остальные дисперсионные зависимости принимают промежуточные значения между TiO_2 и Sc_2O_3.

Список литературы

1. *Cavalheiro A.A., Bruno J.C., Saeki M.J., Valente J.P.S., Florentino A.O.// J. Mater. Sci., 2008.– Vol.43.– P.602–608.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА

С.О. Погорелова, А. Насырбаев
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sop2@tpu.ru

Высокотемпературная керамика на основе диборида титана имеет потенциал для использования ее во многих технологических применениях в авиастроении, машиностроении, атомной энергетике и металлургии [1, 2]. Материал для получения керамики в данной работе был синтезирован плазмодинамическим методом. Керамика была спечена перспективным методом искрового плазменного спекания, который отличается скоростью процесса, благодаря которому подавляется рост зерна микроструктуры образца.

Спеченная керамика была исследована на установке для измерения твердости Galileo и на установке для наноиндентирования Table Top Platform (TTX). Свойства керамики диборида титана представлены в таблице 1.

Твердость и плотность полученной керамики напрямую зависят от фазового состава порошка, на основе которого синтезировалась керамика. Чем больше в фазовом составе процент TiB_2, тем больше твердость и плотность керамического образца.

Значения нанотвердости и модуля упругости, полученные экспериментальным путем, были сопоставлены с литературными источниками: 1) Нанотвердость 36 ГПа и модуль упругости 360 ГПа [3]; 2) Нанотвердость 33 ГПа и модуль упругости 440 ГПа [4]. Полученные значения близки к теоретическим, нанотвердость образца с 62,1 % TiB_2 достигает 47 ГПа.

На рисунках 1, 2 представлены типичный цикл инструментального наноиндентирования,

Таблица 1. Свойства керамики TiB_2

Фазовый состав, %		$H_{ср}$, ГПа	ρ, % теор.	$H_{нано}$, ГПа	E, ГПа
TiB	TiB_2				
66,2	26,8	24,7	75,2	30,992	346,84
21,2	62,1	28,3	85,8	46,695	393,88

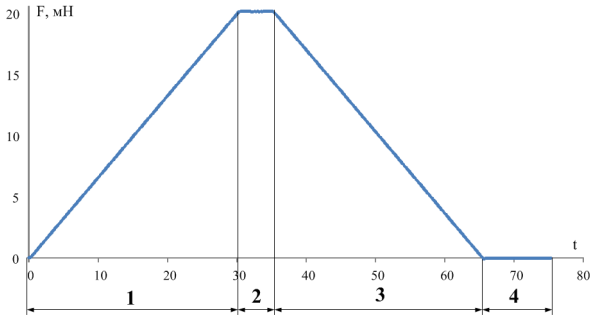


Рис. 1. *Типичный испытательный цикл инструментального индентирования*

на котором можно отметить характерные участки (1 – прикладывание испытательной нагрузки; 2 – нагрузка достигает своего максимум; 3 – постепенное снятие испытательной нагрузки; 4 – отсутствие нагрузки) и F-h диаграмма – зависимости нагрузки от глубины индентирования. При увеличении содержания диборида титана F-h диаграмма смещается влево.

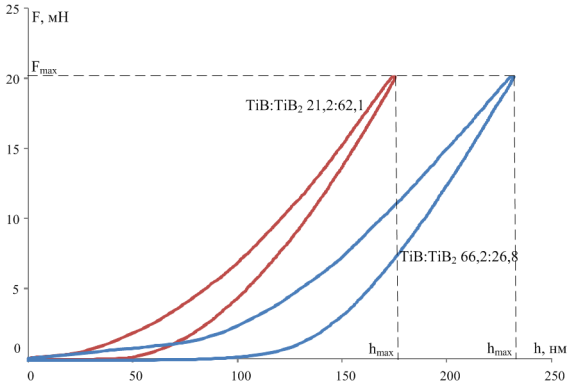


Рис. 2. *F-h диаграмма – график зависимости испытательной нагрузки от глубины индентирования*

Таким образом, была получена керамика на основе диборида титана, исследована твердость, плотность, нанотвердость и модуль упругости спеченной керамики. Образцы показали высокие значения измеренных величин относительно известных литературных данных.

Список литературы

1. *Sahoo S., Singh S.K. Synthesis of TiB_2 by extended arc thermal plasma // Ceramics International, 2017.– Vol.43.– №17.– P.15561–15566.*
2. *Mishra S.K., Rupa P.K.P., Pathak L.C. Surface and nanoindentation studies on nanocrystalline titanium diboride thin film deposited by magnetron sputtering // Thin Solid Films, 2007.– Vol.515.– №17.– P.6884–6889.*
3. *Rupa P.K.P., Chakraborti P.C., Mishra S.K. Mechanical and deformation behaviour of titanium diboride thin films deposited by magnetron sputtering // Thin Solid Films, 2009.– Vol.517.– №9.– P.2912–2919.*
4. *Sani E. et al. Titanium diboride ceramics for solar thermal absorbers // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017.– Vol.169.– P.313–319.*

СИНТЕЗ ОГНЕУПОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМ-АЛЮМО-ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

К.Е. Попова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.И. Гузеева

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, Россия, Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический 65, t.guzeeva@yandex.ru

Транспортный упаковочный контейнер (ТУК) – это устройство, предназначенное для сбора, хранения и транспортировки радиоактивных веществ. Применение защитных огнеупорных покрытий позволяет повысить механическую и термическую прочность поверхности ТУКов, придать ей отражающую способность или, наоборот, увеличить теплопроводность. Поэтому разработка особого состава защитных покрытий, обеспечивающих безопасность в про-

цессе эксплуатации транспортных упаковочных контейнеров, является актуальной задачей.

К ТУКам предъявляется большое количество требований по безопасности, которые изложены в «Нормах расчета на прочность транспортных упаковочных комплектов для перевозки ядерных делящихся материалов» (НРП-93) [1, 2]. По данному документу ТУК должен выдерживать: температуры от 223 К до 623 К (от минус 50 °С до 350 °С), удар с энергией, эквивалентной свободному падению, на жесткое основание с максимальной высоты, принятой равной 9 м, а также нагрузки от сейсмического воздействия максимального расчетного землетрясения.

Цель данной работы – разработка состава покрытий, которые удовлетворяли всем требованиям НРП-93 и превосходили бы по качественным характеристикам существующие аналоги. Но существует ряд проблем, которые следует учитывать присоздании данного продукта. Например, если покрыть поверхность ТУКа теплоизоляционным огнеупорным покрытием, то он начнёт перегреваться изнутри, из-за реакций деления радиоактивных продуктов. Поэтому необходимо продумать систему защиты от огня, поскольку согласно требованиям безопасности [1] ТУК должен выдерживать воздействие открытого огня в течение 30 минут, без повреждения оболочки. При создании покрытия следует учитывать чтобы происходил теплоотвод изнутри ТУКа и не допускался приход тепла из окружающей среды. При этом изменения конструкции ТУКа должны быть минимальны.

Для решения этой проблемы можно установить на ТУК дополнительный огнеупорный чехол, сделанный из того же материала, что и исходный ТУК. Между ТУКом и чехлом должен быть зазор, который обеспечивает естественную циркуляцию воздуха, происходящую за счёт разности температур в зазоре и окружающей среде. Воздух всасывается и выходит через отверстия в крышке чехла. Размеры зазора и циркуляция воздуха подбираются таким образом, как если бы чехла не было и ТУК просто охлаждался воздухом окружающей среды. Поверхность ТУКа окрашивается разрабатываемой высокотемпературной термостойкой высокотеплопроводной краской на основе алюмо-фосфатных связующих, содержащих наночастицы оксида хрома. Покрытие темно-зеленого цвета позволяет улучшить теплообмен, и защищает конструкционный материал ТУК от коррозии.

Чехол с внешней стороны покрывается высокотемпературной краской на основе алюмофосфатных связующих, в которых равномерно распределен оксид циркония, полученный плазмохимическим методом. Покрытие имеет белый цвет, характеризуется низкой теплопроводностью и огнестойкостью и обеспечивает защиту ТУКа от открытого огня.

Поскольку гидроксид алюминия является важной составляющей высокотемпературной краски, необходимо усовершенствовать методы его получения (гидротермальный и электрохимический). В данной работе был выбран электрохимический способ получения гидроксида алюминия. Этот метод включает в себя: анодное растворение алюминия в водном растворе электролита, отделение гидроксильного осадка, его промывку дистиллированной водой и сушку.

Результатом данной работы являются технологические режимы получения гидроксида алюминия, высокой чистоты, что позволит повысить качественные характеристики краски.

Список литературы

1. *ГОСТ Р 52761-2007. Транспортные упаковочные комплекты для радиоактивных материалов. Виды и порядок проведения испытаний, правила приемки.– Москва.: Стандартинформ, 2007.– 11с.*
2. *Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011.– №3.– С.113–116.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ ТОНКОМОЛОТОГО ПЕРЛИТА

Д.В. Потаев, Д.А. Замелин
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.В. Козлова
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26, iv.kozlova@mail.ru

Развитие строительной отрасли сопровождается поиском новых строительных материалов, способов их получения, комбинаций составов, позволяющих управлять процессами структурообразования в твердеющей вяжущей системе. Одним из способов управления структурообразованием является разработка цементных композиций с ультрадисперсными добавками, которые в объеме твердеющей цементной матрицы, концентрируют вокруг себя новообразования, являясь центрами кристаллизации, обеспечивая повышение физико-механических характеристик цементного камня [1–4].

В настоящей работе в качестве ультрадисперсной добавки рассматривается тонкомолотый перлит. Его получают в лабораторной струйной мельницы с ограничением верхних границ измельчения до размера частиц 20 мкм. С помощью лазерного гранулометра установлен преобладающий размер частиц, который составляет 5 мкм.

Тонкомолотый перлит вводился в бездобавочный портландцемент марки 500 Д0 в количестве 1, 3, 5% от содержания цемента путем сухого перемешивания материала с добавкой в керамической мельнице в течение 1 часа. Полученные составы затворялись водой с добавкой пластификатора Sika ViscoCrete 5 New в количестве 0,5% от содержания цемента.

Для проведения исследований готовились образцы размером 20×20×20 мм, которые твердели в воздушно-влажностных условиях. Предварительно были определены нормальная густота цементного теста и сроки схватывания (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что добавка тонкомолотого перлита в присутствии пластификатора увеличивает водопотребность цементного теста на 2–9%, сроки схватывания замедляются на 10–20 мин. (концентрация перлита 3–5%) по сравнению с портландцементом, содержащим только пластификатор.

Прочностные характеристики образцов представлены в табл. 2.

Физико-механические испытания образцов показали, что в присутствии тонкомолотой добавки перлита прочность образцов в начальные сроки твердения увеличилась на 40–70% по сравнению с контрольным образцом, в марочном возрасте прочности всех образцов сопоставимы.

Значительное увеличение прочности в начальные сроки твердения, особенно в первые сутки, подтверждает, что при твердении цемен-

Таблица 1. Строительно-технические свойства цементного теста

№	Содержание добавки*, %	Нормальная густота, %	Схватывание, ч-мин	
			Начало	Конец
1	–	23,00	0-50	1-40
2	1	23,50	0-55	1-40
3	3	24,75	1-00	1-50
4	5	25,00	1-20	2-00

**В присутствии пластификатора*

Таблица 2. Прочность цементного камня при сжатии

№	Содержание добавки*, %	Прочность образцов при сжатии, МПа			
		1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
1	–	28,38	45,57	84,44	93,60
2	1	48,59	61,94	88,65	93,98
3	3	42,12	66,44	84,74	93,72
4	5	39,98	62,28	84,48	93,48

**В присутствии пластификатора*

та происходит вынужденная кристаллизация гидратных новообразований из пересыщенной жидкой фазы на поверхности стабилизированных пластификатором тонкомолотых частиц перлита, выступающих в качестве центров кристаллизации гидратных фаз, тем самым, обусловливая формирование структуры цементного камня с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Список литературы

1. *Козлова И.В. Структурные модели и механизм влияния стабилизированных суспензий нано- и ультрадисперсных добавок на свойства цементных композиций. Автореферат дисс. … к.т.н.– Москва: Моск. гос. строит. ун-т, 2017.– 24с.*
2. *Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента // Техника и технология силикатов, 2016.– Т.23.– №2.– С.19–23.*
3. *Баженова О.Ю., Баженова С.И., Баженов М.И. Исследование некоторых свойств цементов с тонкодисперсной добавкой // Молодой ученый, 2013.– №10.– С.96–97.*
4. *Козлова И.В., Нечаев К.В. Влияние тонкомолотого шлака на свойства цемента с минеральными добавками // Техника и технология силикатов, 2018.– Т.25.– №4.– С.109–114.*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ СОВМЕСТНОМ ХИМИЧЕСКОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАНЕСЕНИИ

И.А. Рогова

Научные руководители – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин; к.т.н., доцент О.И. Налесник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, inna.aleksenko92@mail.ru

Никелевые покрытия, получаемые химическим способом отличаются от электрохимических меньшей величиной пористости, а также своими лучшими механическими характеристиками. Несмотря на все достоинства химически осажденных покрытий, процесс нанесения характеризуется довольно низкой скоростью. Для преодоления данного недостатка, возможно применять совместное проведение химического и электрохимического осаждения [1]. Однако, механические свойства покрытий, получаемых данным способом к настоящему моменту еще не изучены.

Целью данной работы является изучение микротвердости алюминиевых образцов с никель-фосфорным покрытием, полученных в кислом стандартном растворе химического никелирования при наложении катодного потенциала с термической обработкой и без нее.

Подготовку и осуществление процесса проводили согласно изложенной методике [1]. Термообработку покрытий проводили в печи при температуре 350 °С в течение часа. Твердость покрытий до и после отжига исследовали на приборе Nano Indenter G200, в качестве индентора использовалась алмазная пирамидка.

Контрольными образцами были алюминиевая пластина (твердость после отжига 1051 МПа) и пластина, покрытая химическим никелированием (твердость после отжига 1097 МПа). Исследуемые образцы были получены при смещениях стационарного потенциала в катодную область на 0,01, 0,05 и 0,10 В. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Согласно полученным результатам, можно отметить, что термообработка получаемого никелевого покрытия положительно влияет на его твердость, обеспечивая рост вплоть до 50 %. Данный факт объясняется закрытием пор и процессами рекристаллизации в процессе отжига [2].

Образец покрытия полученный при катодном смещении в 0,01 В обладает твердостью меньшей, чем контрольные образцы в не зависимости от термообработки. Соответственно, небольшое электрохимическое воздействие на

алюминиевую пластину, отрицательно сказывается на качестве получаемых покрытий.

При увеличении катодного сдвига твердость покрытий возрастает. Стоит отметить, что образец полученный при смещении потенциала на 0,05 В, не прошедший термообработку, практически вдвое мягче контрольных, но после термообработки твердость выше контрольных образцов примерно на 100 МПа.

Дальнейшее смещение стационарного потенциала в катодную область начиная с 0,10 В, способствует получению покрытий с твердостью, которая уже до термообработки превышает твердость контрольных образцов. В случае со смещением – 0,10 В, образец без отжига тверже на 100 МПа, а с термообработкой на 700 МПа, что положительно сказывается на эксплуатационных свойствах покрытия.

Таблица 1. Зависимость микротвердости от режимов нанесения и термообработки

Смещение стационарного потенциала, В	Микротвердость, МПа	
	без термообработки	Термообработка 350 °С
–0,01	410	587
–0,05	590	1170
–0,10	1188	1674

Природа роста твердости покрытий при смещении стационарного потенциала в катодную область пока не раскрыта и требует дальнейшего изучения.

Список литературы

1. *Рогова И.А., Ильин А.П., Налесник О.И. Влияние смещения стационарного потенциала алюминиевой поверхности на микрорельеф и свойства никель-фосфорных покрытий // Лучшая научно-исследовательская работа 2018: сборник статей XVII Международного научно-исследовательского конкурса.– Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2018.– С.26–30.*
2. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов.– М.: МИСиС, 2005.– 432с.*

РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ФТОРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

А.Ю. Рыбаченко, Д.В. Мартемьянов, Д.А. Кухарь

Научный руководитель – к.х.н., с.п. С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anjela-ya2013@yandex.ru

В современной водоочистке очень важной задачей является удаление химических примесей из воды [1]. Извлечение излишнего количества фтора из очищаемых вод представляет серьёзную практическую необходимость [2]. Одним из наиболее распространённых способов очистки воды от химических примесей является сорбционный метод, который очень эффективный и применим в различных условиях [3]. В водоочистке известно применение окиси алюминия для извлечения ионов фтора из воды.

В рамках данной работы рассматривалась возможность использования оксигидроксида алюминия для извлечения с его помощью из воды ионов фтора. Также производили иммобилизацию нановолокон оксигидроксида алюминия на минеральном носителе для придания ему дополнительных сорбционных свойств при удалении фтора из воды. В качестве носителя использовался минерал гематит с фракционным составом 0,5–1 мм. Иммобилизацию нановолокон оксигидроксида алюминия на минеральный носитель проводили при использовании золь-гель процесса. В результате синтеза были получены 3 образца модифицированных сорбентов: 1. Образец 1–2 % активного компонента от массы образца; 2. Образец 2–4 %; 3. Образец 3–6 %. Полученные образцы при помощи метода тепловой десорбции азота исследовали на определение величины удельной поверхности и удельного объёма пор. Извлечение ионов фтора из модельного раствора при помощи исследуемых образцов проводилось в условиях статики на магнитной мешалке. Соотношение сорбента и раствора составляло 0,8 г образца на 80 см^3. При приготовлении модельного раствора ис-

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объём пор исследуемых образцов

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объём пор, $см^3/г$
Гематит	13,6	0,006
AlO(OH)	196,4	0,085
Образец 1	27,79	0,013
Образец 2	61,73	0,026
Образец 3	75,1	0,033

пользовалась водопроводная вода и фторид натрия (NaF). Концентрацией ионов фтора составляла 4,88 $мг/дм^3$.

Величины удельных поверхностей и удельный объём пор исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что у носителя самые малые определяемые характеристики. Наибольшие значения у оксигидроксида алюминия. У образцов сорбента значения меняются в зависимости от содержания активного компонента в образце.

Таблица 2. Сорбционные характеристики при извлечении ионов фтора из модельного раствора в условиях статики

Образец	Начальная концентрация, $мг/дм^3$	Конечная концентрация, $мг/дм^3$	Степень сорбции, %
Гематит	5,27	4,98	5,5
AlO(OH)		1,92	63,57
Образец 1		4,83	8,29
Образец 2		4,41	16,2
Образец 3		4,02	23,6

Извлечение ионов фтора из раствора представлено в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что у оксигидроксида алюминия наблюдаются самые высокие свойства при извлечении ионов фтора из раствора. Носитель в виде гематита показывает наиболее низкие определяемые характеристики. У модифицированных сорбентов с увеличением содержания активного компонента в образце наблюдается повышение сорбционной активности.

Список литературы

1. *Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника, 1999.*
2. *Мартемьянов Д.В., Пыкина А.Д., Кухарь Д.А., Сапрыкин Ф.Е., Самакбаева М.А., Казанцев С.О., Мартемьянова И.В. Извлечение ионов фтора из водных сред при использовании сорбентов на растительной основе // Научный поиск в современном мире: сборник материалов XVII Международной научно-практической конференции.– Махачкала: Издательство «Апробация», 2017.– С.6–7.*
3. *Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // Фундаментальные исследования, 2013.– Ч.3.– №8.– С.666–670.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АПАТИТА СМЕСЬЮ КИСЛОТ

Р.Ф. Сабиров, Ю.Н. Сахаров
Научный руководитель – д.т.н. профессор А.Ф. Махоткин

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, sabirov.9090@mail.ru

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), промышленное производство которой было начато в начале века, является одним из крупнотоннажных продуктов химической промышленности.

Фосфат разлагается смесью серной и фосфорной кислот по реакции (1).

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + nH_3PO_4 = (n+3)H_3PO_4 + 5CaSO_4 - mH_2O + HF \quad (1)$$

Соотношение между жидкой и твердой фазами обычно поддерживают в пределах от 1,7 : 1 до 3,5 : 1 [1].

Выполнено исследование процесса разложения Ковдорского апатита с размерами частиц 0,16 мм. в реакторе периодического действия.

Наблюдение за ходом процесса проводили по методике совместного определения серной и фосфорной кислот титриметрическим анализом состава реакционной смеси в присутствии метилового оранжевого, а затем фенолфталеина [2].

В результате определяли содержание фосфорной кислоты, избыток или недостаток серной кислоты и содержание геля монокальцийфосфата.

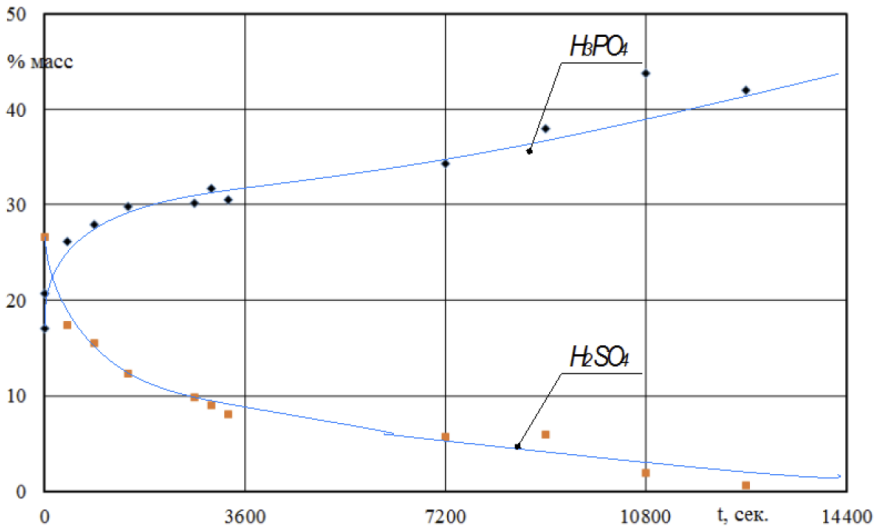


Рис. 1. *Зависимость концентрации серной и фосфорной кислот в реакционной смеси от времени протекания процесса разложения апатита серной кислотой с начальными размерами частиц апатита 0,16 мм., при температуре 80 °С*

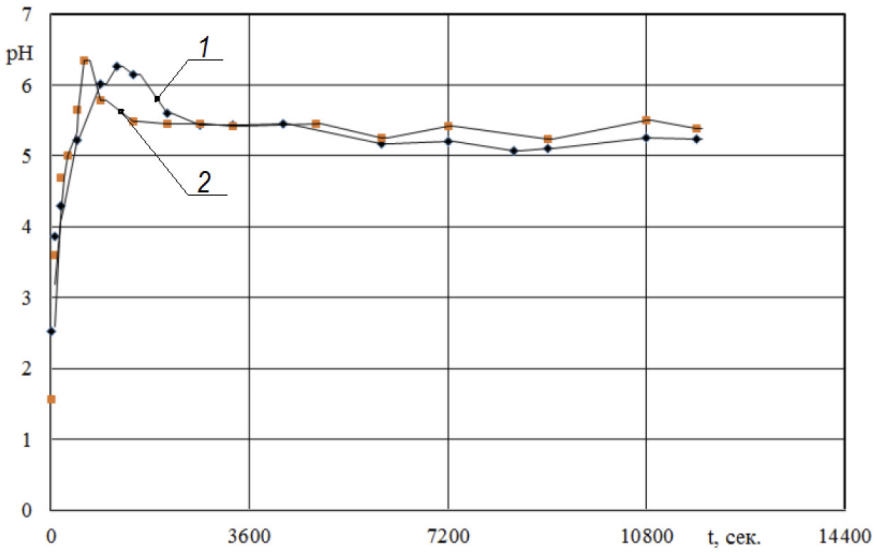


Рис. 2. *Зависимость величины pH реакционной смеси от времени протекания процесса: 1 – размеры частиц 0,16 мм., 2 – полидисперсный размер частиц в диапазоне 0,063–0,16 мм*

Величину pH раствора фиксировали по показаниям Ph-метра pH-105 МА с электродом стеклянным комбинированным – ЭСК-10603.

На рисунке 1 показана зависимость концентрации фосфорной и серной кислот от времени протекания процесса.

Значения pH смеси в ходе процесса показано на рисунке 2.

Экспериментально показано, что процесс разложения апатита серной кислотой в системе апатит–H_3PO_4–H_2SO_4–H_2O протекает в несколько стадий. В начале проходит быстрое разложение фосфатного сырья и соответствующее изменение pH реакционной смеси, связанное с накоплением в растворе монокальцийфосфата [3]. Затем происходит медленное уменьшение величины pH. Последнее происходит в результате разложения монокальцийфосфата серной кислотой. В ходе процесса происходит образование увеличение концентрации H_3PO_4.

Список литературы

1. *Позин М.Е.. Технология минеральных солей.– Ленинградское отделение: издательство «Химия», 1974.– Ч.II.– 768с.*
2. *Грошева Л.П.. Технология неорганических веществ: сборник лабораторных работ №2.– Н. Новгород: Новгородский государственный университет, 2007.– С.29.*
3. *Сахаров Ю.Н, Махоткин А.Ф., Махоткин И.А. // Вестник Казан. технол. ун-та, 2015.– 22.– 18.– 37–39.*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ЖИДКОГО СТЕКЛА

М.Н. Салимжанова, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Жидкое стекло – водный щелочной раствор силикатов, может быть калиевый, натриевый, реже литиевый. Хорошо растворимо в воде, плотность и вязкость зависит от концентрации раствора. Также его называют – силикатный клей. Жидкие стекла имеют высокую когезионную прочность, не подвергаются коррозии, легки и безопасны, не испаряют пожароопасных летучих компонентов и не ухудшают окружающую среду в процессе эксплуатации и имеют низкую стоимость [1, 2].

Применяется в металлургии, строительстве, в процессах флотации, в производстве бумаги, катализаторов, синтетических моющих средств, электродов, адсорбентов, а также для получения высокочистого диоксида кремния.

Диоксид кремния – химическое соединение, представляет собой порошок белого цвета с большой удельной поверхностью, не имеющее запаха. В природе распространен в виде минералов: кварц, горный хрусталь, агат, топаз, аметист и другие.

Кремнезем является четырехвалентным оксидом кремния, он не растворим в воде и устойчив к воздействию кислот, однако при повышенной температуре, выше 1500 °С может растворяться плавиковой кислотой и щелочами.

Характеристики натриевого жидкого стекла, взятого для проведения эксперимента:

- Внешний вид – густая жидкость, серого цвета без механических включений, видимых невооруженным взглядом.
- Массовая доля кремния – 29,7 %.
- Массовая доля окиси натрия – 10,24 %.
- Плотность – 1,41 г/см^3.

Осаждение кремнезема

Эксперимент проводился при разных концентрациях серной кислоты, с различным соотношением жидкого стекла и воды. Более подробно соотношения представлены в таблице 1.

Для быстрого осаждения кремнезема подойдет концентрация серной кислоты = 34–40 %, для медленного = 10 %.

К раствору жидкого стекла добавляется необходимое количество воды и оставляется на перемешивание.

При постоянном перемешивании, порциями, добавляется серная кислота нужной концен-

Таблица 1. Соотношения компонентов при получении диоксида кремния

Кислота	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %
Жидкое стекло : вода	100 : 0	100 : 0	100 : 0	100 : 0	100 : 0	100 : 0	100 : 0
	85 : 15	85 : 15	85 : 15	85 : 15	85 : 15	85 : 15	85 : 15
	72 : 25	72 : 25	72 : 25	72 : 25	72 : 25	72 : 25	72 : 25
	65 : 35	65 : 35	65 : 35	65 : 35	65 : 35	65 : 35	65 : 35
	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50
	45 : 55	45 : 55	45 : 55	45 : 55	45 : 55	45 : 55	45 : 55
	25 : 75	25 : 75	25 : 75	25 : 75	25 : 75	25 : 75	25 : 75

трации. Количество добавленной кислоты зависит от pH раствора. Процесс прекращается при pH = 6–7.

После завершения опыта полученная масса сливается в другую емкость.

Фильтрование проводится на вакуумном фильтре.

Промывка большим количеством дистиллированной воды повторяется до 5 раз.

Студнеобразные осадок перед сушкой необходимо выдержать 1–2 суток в стационарных условиях, так как свойства кремнезёмам могут меняться.

Сушка производится в муфельных печах в течении одного часа.

Наилучшие показатели при получении диоксида кремния показало использование серной кислоты с концентрацией выше 25%. Эксперемент идет быстрее при добавлении большого количества воды к жидкому стеклу. При увеличении концентрации серной кислоты так же увеличивается скорость процесса.

Раствор во время эксперимента постепенно становился мутным и густел, поэтому добавлялась дистиллированная вода, для облегчения процесса перемешивания.

Трудность получения диоксида кремния возникает при промывке кремнезёма. На данной стадии лучше проводить промывку порциями.

Список литературы

1. *Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 т.– М.: Мир, 1982.*
2. *Корнеев В.И, Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло.– СПб: Стройиздат, 1996.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ D-МЕТАЛЛОВ С НИКОТИНАМИДОМ

В.А. Санникова
Научный руководитель – д.х.н. Т.Г. Черкасова
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
Россия

Гетероциклические азотсодержащие соединения, являющиеся компонентами некоторых витаминов и лекарственных средств, важны для жизнедеятельности живых систем. В частности, никотинамид (NA) участвует в метаболических процессах человеческого организма [1], является компонентом ряда ферментов, например, кофермента никотинамидадениндинуклеотида, и часто используется в синтезе комплексов металлов для создания лекарственных препаратов [2]. В работах [3–4] сообщается об антибактериальной и противогрибковой активности комплексов на основе никотинамида.

Разработаны условия синтеза и получены соединения $[M(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$, где M^{2+} = Co (I), Ni (II), Zn (III), NA = $C_6H_6N_2O$ – никотинамид; $[Cu(NA)_2(SiF_6)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (IV), изученные методами химического, ИК-спектроскопического анализов.

Синтезы соединений I–IV проводили смешением раздельно водных растворов $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,309 г; 0,001 моль), $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,309 г; 0,001 моль), $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,316 г; 0,001 моль), $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,314 г; 0,001 моль) и NA (0,244 г; 0,002 моль). Полученные растворы оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Кристаллы, которые образовались через несколько дней отфильтровывали от маточного раствора и сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Выходы 70% (I), 75% (II), 67% (III), 90% (IV).

Химический анализ в соединениях выполнен гравиметрическим методом: на содержание SiF_6^{2-} – в виде гексафторосиликата, кобальта и никеля – в виде сульфатов соответствующих металлов, цинка – в виде 8-оксихинолината. Содержание меди в соединении IV определено фотоколориметрическим методом.

ИК-спектры соединений I–IV снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000–400 $см^{-1}$ в матрице KBr. Молекулы воды в составе комплексов I–IV характеризуются наличием полос валентных колебаний ν(OH) в интервале 3621–3403 $см^{-1}$. Полосы валентных колебаний первичных амидов ν(NH) регистрируются для NA при 3359 и 3152 $см^{-1}$, для соединений: при 3258 $см^{-1}$ (I), 3264 $см^{-1}$

(II), 3319 см$^{-1}$ (III), 3370 и 3180 см$^{-1}$ (IV), то есть наблюдается некоторое смещение полос поглощения в низкочастотную область для соединений I–III, в высокочастотную – для IV. Значения $\delta(NH_2)$ в комплексах смещаются в высокочастотную область до 1623 см$^{-1}$ в соединениях I–III, до 1634 см$^{-1}$ в комплексе IV по сравнению с $\delta(NH_2)$=1617 см$^{-1}$ в NA. Частота $\nu(CO)_{NA}$=1679 см$^{-1}$ незначительно смещается в низкочастотную область до 1667, 1673, 1673 см$^{-1}$ в соединениях I–III, соответственно, а в комплексе IV (1684 см$^{-1}$) наблюдается ее повышение, что может свидетельствовать об отсутствии связи атома кислорода амидной группы с атомом меди. Приведенные данные, в целом, свидетельствуют, скорее, о неучастии амидной группировки в координации и отличии строения комплекса IV от других соединений. Возможно, молекула никотинамида координирована с ионами-комплексообразователями через атом азота пиридинового кольца, так как наблюдается смещение полос поглощения νкольца в интервале 1600–1030 см$^{-1}$

	Co	SiF6
Найдено, %	10,62	25,60
Для [Co(NA)2(H2O)4]SiF6•2H2O		
Вычислено, %	10,65	25,68
	Ni	SiF6
Найдено, %	10,58	25,60
Для [Ni(NA)2(H2O)4]SiF6•2H2O		
Вычислено, %	10,62	25,69
	Zn	SiF6
Найдено, %	11,62	25,33
Для [Zn(NA)2(H2O)4]SiF6•2H2O		
Вычислено, %	11,68	25,38
	Cu	SiF6
Найдено, %	12,12	27,14
Для [Cu(NA)2(SiF6)(H2O)2]•2H2O		
Вычислено, %	12,17	27,22

в высокочастотную область по сравнению со спектром лиганда.

Список литературы

1. *Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко, С.В. Курандо, Т.В. Мандзий // Вісник ОНУ, 2009.– Т.14.– №12.– С.91.*
2. *Vaskova Z., Kitanovski N., Jaglicic Z. et al. // Polyhedron, 2014.– Vol.81.– P.555.*
3. *Smith N.A., Zhang P., Salassa L. et al // Inorg. Chim. Acta, 2017.– Vol.454.– P.240.*
4. *Ozbek F.E., Sertcelik M., Yuksek M. et al // J. Mol. Struct., 2017.– Vol.1150.– P.112.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

В.И. Семенова
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В.Казьмина

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

Исследование радиоизлучения терогерцового диапазона (Т-лучи) является перспективным направлением. Благодаря особенностям данной спектральной области электромагнитные волны обладают высокой проникающей способностью. На сегодняшний день известен ряд областей применения Т-лучей, таких как медицина, системы безопасности, экология [1]. При работе с данным видом электромагнитного излучения необходимы материалы, способные препятствовать неконтролируемому распространению волн, что указывает на актуальность разработки радиопоглотителей терогерцового диапазона.

Ранее установлено, что соединения карбида кремния и арсенида галлия эффективно поглощают электромагнитное излучение в диапазоне низких Т-лучей от 20–40 ГГц [2]. С целью увеличения широкополостности радиопоглотителя и повышения его эффективности в диапазоне до 260 ГГц скорректирован состав и синтезирован новый материал. В качестве компонента рассмотрен отход полупроводникового производства, содержание которого изменяли от 10 до 30 масс.%. Основные физико-механические характеристики образцов размером 10×10 мм приведены в таблице 1. Основные электрофизические

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов

Основные компоненты материала	Содержание в материале отхода, масс. %	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Прочность на сжатие, МПа
вспученный перлит, жидкое стекло, отход	–	330	0,3
	10	350	1,5
	20	510	4,7
	30	560	6,0

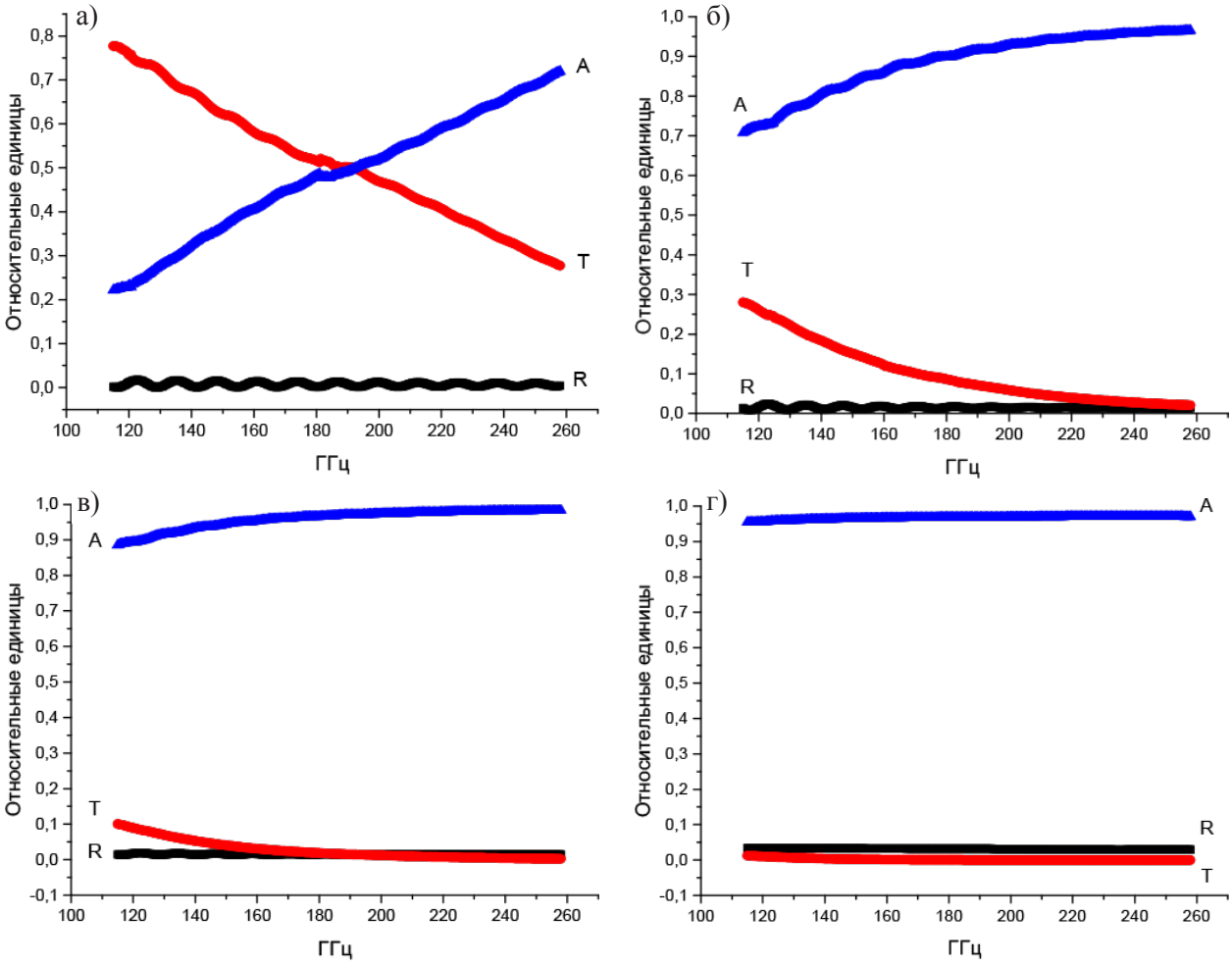


Рис. 1. *Параметры электромагнитного отклика композита, содержащего отход, в диапазоне частот от 120–260 ГГц: а) 0%; б) 10%;, в) 20%; г) 30%. Коэффициенты, отн. ед.: T – прохождения; R – отражения; A – поглощения*

характеристики определены с применением радиоспектроскопа типа E8363B в диапазоне частот 120–260 ГГц на базе Центра радиофизических измерений ТГУ (г. Томск)

Результаты измерения электромагнитных свойств представлены на рисунке 1. Для образца с содержанием 30% отхода, по сравнению с образцом без отхода, коэффициент поглощения увеличивается в 4,4 раза на частоте 120 ГГц и в 1,4 раза на частоте 260 ГГц. Коэффициент прохождения при этом закономерно снижается до минимального значения (в 27 раз на 120 ГГц и в 10 раз на частоте 40 ГГц).

Таким образом, установлено, что полученный композиционный материал эффективно поглощает в терагерцовом диапазоне частот, причем наибольшие значения коэффициентов поглощения имеют образцы с содержанием отхода 20–30 %масс. Следовательно, данный композит может быть рассмотрен как радиопоглощающий материал.

Список литературы

1. *Гибин И.С., Котляр П.Е. // Успехи прикладной физики, 2018.– Т.6.– №2.– С.117–128.*
2. *Стебенева В.И., Казьмина О.В. // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб.материалов VII Всерос. конф. с междунар.участием, 2018.– С.78.*

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ШИХТЫ ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ

Н.В. Сидоров, Р.А. Титов

Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с., профессор Н.В. Сидоров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН

184209, Россия, г. Апатиты, Мурманской обл., ул. Академгородок 26а, romantitrov@mail.ru

Уникальные физические характеристики нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) обусловливают его широкое применение в качестве функционального материала в различных устройствах электронной техники. С целью повышения стойкости к повреждению оптическим излучением и снижения концентрации основных структурных дефектов (NbLi) путём направленного структурирования расплава конгруэнтного состава неметаллическим элементом бором нами были получены номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$: B(содержание бора в кристалле ~ 10^{-4} вес. %).

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Номинально чистые кристаллы $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_{3стех}$ были выращены из расплавов конгруэнтного состава и с содержанием Li_2O равным 58,6 мол%, соответственно. Содержание следовых количеств примесей в кристаллах не превышало $0{,}5–1{,}0 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Легирование шихты бором выполнено методом прямого твердофазного легирования, который заключается в твердофазном синтезе смеси Li_2CO_3, Nb_2O_5 и H_3BO_3 с последующим получением гранулированной шихты $LiNbO_3$: B.

Показано, что кристаллы $LiNbO_3$: B (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) характеризуются такой же высокой композиционной однородностью, как и номинально чистые конгруэнтные кристаллы ($LiNbO_{3конг}$), но отличаются от конгруэнтных кристаллов существенно меньшим количеством дефектов NbLi, являющихся наиболее глубокими электронными ловушками. Кроме глубоких ловушек электронов, создаваемых точечными фоторефрактивными центрами (NbLi), в кристалле $LiNbO_3$ существует множество мелких ловушек электронов, влияющих на эффект фоторефракции и особенности спекл-картин фотоиндуцированного рассеяния света ФИРС [4].

По параметрам индикатрисы ФИРС, используя подходы, предложенные в работах [2, 3], в исследованных кристаллах были определены значения напряженностей диффузионного (E_D) и фотовольтаического (E_{pv}) электрических полей. Преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ является фотовольтаический механизм, т.е. значение величины фотовольтаического поля (E_{pv}) больше значения величины диффузионного поля (E_D) [4]. Для кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты с содержанием бора 0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3, значение E_{pv} близки: 5458 и 5554 V/cm, соответственно. При этом значение диффузионного поля для кристалла $LiNbO_3$: B (0,55 мол. % B_2O_3 в шихте) немного выше значения E_D для $LiNbO_3$: B (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) и $LiNbO_{3конг}$ (572, 25 и 52 V/cm, соответственно), что указывает на большее количество мелких ловушек электронов в первом кристалле. Для кристалла $LiNbO_{3стех}$ значения E_{pv} и E_D равны 4055 и 1749 V/cm, соответственно. Это свидетельствует о росте концентрации мелких электронных ловушек в $LiNbO_{3стех}$ (проявляется диффузионный механизм фоторефракции), по сравнению с остальными кристаллами. Показано, что величина диффузионного поля, отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда в кристаллах $LiNbO_3$: B имеет

промежуточное значение между кристаллами конгруэнтного и стехиометрического состава и зависит от концентрации бора в шихте.

Таким образом, в работе показано, что можно эффективно регулировать композиционную однородность, особенности вторичной структуры, в том числе, количество точечных дефектов катионной подрешетки, а также величину фотоэлектрических полей в кристалле ниобата лития путём структурирования расплава неметаллическим элементом бором. Необходимо отметить и то достоинство, что соединения бора снижают содержание неконтролируемых металлических примесей в кристалле.

Список литературы

1. *Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. // Журн. техн. физ., 2018.– Т.88.– №12.– С.1820–1828.*
2. *Syuy A.V., Sidorov N.V., Gaponov A.Y., Palatnikov M.N., Efremenko V.G. // Optik – International Journal for Light and Electron Optics, 2013.– Vol.124.– I.21.– P.5259–5261.*
3. *Goulkov M., Imlau M., Woike Th. // Phys. Rev. B., 2008.– Vol.77.– I.23.– P.235110–1–23510–7.*
4. *Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.– М.: Мир, 1981.– 736с.*

Zr^{4+}/F^{-}-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИОКСИДА ТИТАНА: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

А.А. Соколов[1,2], Д.П. Опра[1], А.Б. Подгорбунский[1]

[1]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

[2]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

Диоксид титана в структурной форме анатаз позиционируется как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), способных функционировать в режиме ускоренного заряда. Однако, медленный транспорт ионов (10^{-15} $см^2/с$ [1]) и электронов (10^{-12} См/см [2]) выступает ограничивающим фактором. Среди способов усовершенствования диоксида титана популярным является метод включающий его одновременное катионное (замещение части Ti^{4+} ионами металлов [3, 4]) и анионное (частичное замещение O^{2-} неметаллами [5, 6]) легирование.

В ходе данного исследования в роли анодного материала ЛИА исследован твердый раствор $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_{1,98}F_{0,02}$ со структурой анатаз, синтезированный золь-гель методом с использованием углеродного темплата.

Структурные исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают успешность вхождения циркония и фтора в решетку диоксида титана и показывают наличие искажения его элементарной ячейки. Действительно, замещение анионов O^{2-} (1,4 Å) на F^{-} (1,33 Å) вызывает уменьшение параметров решетки диоксида титана. В то же время, ионный радиус Zr^{4+} (0,72 Å) значительно больше чем Ti^{4+} (0,604 Å), что нивелирует негативный эффект от легирования фтором на транспорт ионов лития.

Изучение микроструктуры поверхности $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_{1,98}F_{0,02}$ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что образец состоит из трубок наружным диаметром 3–5 мкм, толщиной стенок 1–3 мкм и длиной вплоть до 50 мкм. Поверхность микротрубок развита и представлена наночастицами размером 20–25 нм. Согласно результатам, рентгеновского микроанализа, цирконий и фтор распределены в образце однородно, что подразумевает равномерность их вхождения в решетку диоксида титана.

С помощью электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что совместное легирование диоксида титана цирконием и фтором сопровождается повышением его электропроводности за счет образования дефектов кристаллической структуры (в частности ионов Ti^{3+}). А именно, проводимость $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_{1,98}F_{0,02}$

достигла $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ См/см, что существенно выше чем у $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_2$ ($8{,}7 \cdot 10^{-12}$ См/см) и недопированного диоксида титана ($7{,}36 \cdot 10^{-13}$ См/см).

При тестировании электродов из $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_{1,98}F_{0,02}$ в полуячейках с литиевым металлическим противоэлектродом в диапазоне напряжений 1–3 В обнаружено, что обратимая емкость $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_{1,98}F_{0,02}$ равна 163 мА•ч/г после 35 циклов заряда/разряда при токовой нагрузке 335 мА/г (1С). Одновременно, емкость $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_2$ составила лишь приблизительно 34 мА•ч/г. Более того, $Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_{1,98}F_{0,02}$ электрод сохраняет около 138 мА•ч/г даже при повышеной плотности тока 5С.

Таким образом установлено, что совместное легирование цирконием и фтором диоксида титана в модификации анатаз оказывает благоприятное влияние на его показатели как анодного материала ЛИА, в том числе, в условиях повышенной токовой нагрузки. Основные причины этому следующие: 1) увеличение объема элементарной ячейки за счет введения циркония и 2) повышение проводимости за счет легирования фтором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00345).

За помощь в обсуждении результатов и проведении исследований авторы выражают благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН, а именно, чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, д.т.н. В.В. Железнову, к.х.н. Е.И. Войт, д.ф.-м.н. А.Ю. Устинову, Ю.В. Сушкову, к.х.н. В.Ю. Майорову, к.х.н. Н.В. Поляковой и к.х.н. В.Г. Курявому.

Список литературы

1. *Madej E., Mantia F.L, Mei B., Klink S., Muhler M., Schuhmann W., Ventosa E. // J. Power Sources, 2014.– 266.– 155–161.*
2. *Dylla A.G., Henkelman G., Stevenson K.J. // Accounts Chem. Res., 2013.– 46.– 1104–1112.*
3. *Ren Y., Li J., Yu J. // Electrochem. Acta, 2014.– 138.– 41–47.*
4. *Fehse M., Cavaliere S., Lippens P.E., Savych I., Iadecola A., Monconduit L., Jones D.J., Rozière J., Fischer F., Tessier C., Stievano L. // J. Phys. Chem. C., 2013.– 117.– 13827–13835.*
5. *Tan, L., Pan, L., Cao, C., Wang, B., Li, L. // J. Power Sources, 2014.– 253.– 193–200.*
6. *Ma Y., Asfawa H.D., Liu C., Wei B., Edström K. // Nano Energy, 2016.– 30.– 745–755.*

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО НИОБИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

А.А. Соколов[1,2], А.Б. Подгорбунский[1], Д.П. Опра[1]

[1]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

[2]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

К настоящему времени синтезировано большое разнообразие наноматериалов на основе диоксида титана, продемонстрирована перспективность их эксплуатации в целом ряде областей [1–3]. В то же время, до сих пор существуют ограничения применения диоксида титана (в том числе в наноструктурированной форме) в некоторых практически-важных направлениях, как например, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). В частности, основным препятствием использования TiO_2 в качестве материала отрицательного электрода ЛИА является его недостаточная электропроводность ($\sim 10^{-12}$ См/см). С другой стороны проводящие свойства TiO_2 могут быть эффективным образом улучшены посредством введения в его решетку атомов металлов и неметаллов (Mo, Fe, Zr, V, F, N и др.). Действительно, как показано в работах [4–6], проводимость допированного ниобием TiO_2 строго коррелирует с изменением содержания допанта в образце. Таким образом, с учетом вышесказанного, многообещающей стратегией получения усовер-

шенствованных материалов на основе диоксида титана является объединение подходов, связанных с получением наноструктурированных объектов и допированием металлами/неметаллами.

В рамках настоящего исследования темплатным золь-гель методом в наноструктурированной форме синтезированы твердые растворы на основе диоксида титана с общей формулой $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ с переменным содержанием ниобиевого допанта.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, материалы сформированы из трубок длиной 10–100 мкм. Микротрубки имеют развитую поверхность и состоят из наночастиц размером 15–25 нм. Длина микротрубок, их внешний и внутренний диаметр и размер наночастиц изменяется в зависимости от содержания ниобия. При концентрации допанта выше 5 мас.% наблюдалась агломерация частиц и деструкция трубок. Исследование методом адсорбции азота показало, что микротрубки имеют мезопористую структуру с удельной площадью поверхности до 80 м^2/г. При этом обнаружено, что рост содержания ниобия в образце (>5 мас.%) сопровождается уменьшением площади поверхности до 50 м^2/г за счет сокращения количества мезопор.

Согласно результатам электрохимической импедансной спектроскопии допирование ниобием приводит к повышению электропроводности диоксида титана. В частности, для образцов с концентрацией ниобия 1,5 мас.%, 5 мас.% и 11 мас.% электропроводность достигала $8{,}2 \cdot 10^{-9}$, $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ и $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ См/см, соответственно, в то время как проводимость недопированного образца составила лишь $7{,}6 \cdot 10^{-13}$ См/см [7]. Таким образом, как следует из полученных данных, наибольшим значением электропроводности характеризуется образец с содержанием ниобия в пределах 5 мас.%, что позволяет судить о его перспективности как анодного материала ЛИА, функционирующего в условиях ускоренного заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00345).

За помощь в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН, а именно, чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, д.т.н. В.В. Железнову, к.х.н. Е.И. Войт, к.х.н. В.Ю. Майорову, Ю.В. Сушкову, к.х.н. В.Г. Курявому и к.х.н. Н.В. Поляковой.

Список литературы

1. *Wang Y., Smarsly B.M., Djerdj I. // Chem. Mater, 2010.– 22. 6624–6631.*
2. *Fehse M., Cavaliere S., Lippens P.E., Savych I., Iadecola A., Monconduit L., Jones D.J., Rozi`ere J., Fischer F., Tessier C., Stievano L. // J. Phys. Chem. C., 2013.– 117. 13827–13835.*
3. *Shah M.W., Zhu Y., Fan X., Zhao J., Li Y., Asim S., Wang Ch. // Scientific Reports, 2015.– 5.– 15804.*
4. *Yu X., Xin L., Liu Y., Zhao W., Li B., Zhou X., Shen H. // RSC Adv., 2016.– 6.– 27094–27101.*
5. *Bauer D., Roberts A.J., Matsumi N., Darr J.A. // Nanotechnology 2017.– 28.– 195403.*
6. *Lűbke M., Shin J., Marchand P., Brett D., Shearing P., Liu Zh., Darr J.A. // J. Mater. Chem. A., 2015.– 3.– 22908–22914.*
7. *Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B, Sushkov Y.V., Zheleznov V.V. // J. Mater. Sci. Technol., 2017.– 33.– 527–534.*

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Я.А. Строкова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.Н. Клименко

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, klimenko.muctr@gmail.com

В настоящее время актуальной задачей строительного материаловедения является разработка высокопрочных и эффективных и строительных материалов на основе недефицитного сырья, в том числе отходов промышленности [1]. Экологические и экономические

преимущества, а также высокие эксплуатационные характеристики щелочеактивированных материалов позволяют считать их перспективной альтернативой традиционным строительным материалам [2].

Показатели прочности и долговечности материалов на основе щелочеактивированного доменного шлака зависят от многих факторов, таких как химический, фазовый и гранулометрический состав шлака и наполнителя; тип и концентрация активатора, силикатный модуль и плотность жидкого стекла; водотвердое отношение, тип и концентрация пластифицирующей добавки; условия формования и отверждения материала и т.д. [3].

В настоящей работе использовали комплекс мер по повышению прочности строительного материала, а именно механическую, термическую и химическую активацию сырьевой смеси, и исследовали влияние силикатного модуля и плотности жидкого стекла (щелочной активатор) на прочность, плотность и водостойкость щелочеактивированного материала на основе гранулированного доменного шлака ПАО «Тулачермет».

По данным производителя химический состав шлака следующий: 35,8 % SiO_2, 44,9 % CaO, 10,3 % Al_2O_3, 6,9 % MgO, 0,2 % Fe_2O_3, и 1,9 % $S_{общ}$. С целью прогнозирования гидравлической активности шлака по его химическому составу был рассчитан ряд коэффициентов (модулей): $M_o = 1{,}12$; $M_a = 0{,}29$; $К_{нас} = 1{,}12$; $К_{кач} = 1{,}74$. Гидравлическая активность шлаков в большинстве случаев возрастает с увеличением модуля основности и особенно модуля активности. По результатам расчета коэффициента качества доменный шлак ПАО «Тулачермет» относится к первому сорту ($К_{кач}$ не менее 1,65). Значение модуля основности выше единицы в совокупности с аморфной структурой (по данным РФА) позволяет предполагать наличие повышенной гидравлической активности выбранного шлака.

По зерновому составу гранулированный шлак ПАО «Тулачермет» соответствует крупному песку: размер зерен преимущественно 0,6–5 мм, примерно 50 % (по массе) составляют зерна крупнее 2,5 мм. Мелкая фракция составляет 2 % и представлена частицами от 10 до 500 мкм. Модуль крупности равен 3. Насыпная плотность гранулированного шлака колеблется в широких пределах — 600–1200 кг/м^3. В качестве наполнителя использовали кварцевый песок. Кварцевый песок и доменный шлак подвергались совместному сухому помолу в планетарной мельнице в соотношении 25 : 75 до удельной поверхности 400 м^2/кг (по данным ПСХ-11 (SP) аналогично удельной поверхности цемента.

В качестве щелочного активатора использовали водные растворы силиката натрия с силикатным модулем 3 и 1, а также варьировали плотность от 1300 до 1500 с шагом 100 кг/м^3. Для улучшения диспергирования тонкомолотой сырьевой смеси и однородного распределения щелочного активатора использовали суперпластификатор GLENIUM® 51 (BASF) в количестве 0,5 %. С целью повышения плотности и прочности образцы формовали методом гиперпрессования с давлением прессования 200 МПа. Отверждение композиций проводили в условиях тепловлажностной обработки при температуре 90 °С в течение 6 часов.

Применение высокоплотного жидкого стекла с силикатным модулем 3 в присутствии пластификатора привело к росту прочности материалов на сжатие в 1,5 раза (с 47 до 70 МПа). Снижение силикатного модуля жидкого стекла с 3 до 1 при плотности 1400 кг/м^3 позволило повысить прочность до 80 МПа и получить водостойкий ($К_{разм} = 1$; водопоглощение – 2,5 %) и плотный (плотность – 2300 кг/м^3; открытая пористость – 5,7 %) материал.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проект № 027-2018.

Список литературы

1. *Vishwakarma V., Ramachandran D. Green Concrete mix using solid waste and nanoparticles as alternatives – A review // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2018.– Vol.162.– P.96–103.*
2. *Provis J.L. Alkali-activated materials // Cem. Concr. Res. Elsevier Ltd, 2018.– Vol.50.– №4.– P.50–51.*
3. *Cihangir F. et al. Effect of sodium-silicate activated slag at different silicate modulus on the strength and microstructural properties of full and coarse sulphidic tailings paste backfill // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2018.– Vol.185.– P.555–566.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Д.В. Струговцов
Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент Л.Н. Шиян
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvstrugovtsov@mail.ru

Одним из направлений развития химических технологий, на сегодняшний день, являются водные технологии. Существенную роль в развитии водных технологий играют сорбенты природного и искусственного происхождения, выполняющие роль основных материалов в процессе очистки природных и сточных вод.

Одним из способов получения сорбентов на основе железа являются электроимпульсные технологии.

В работе использовали две технологии: электровзрывная технология, позволяющая получать сорбенты на основе железа методом электрического взрыва стального проводника в газовой среде (МЭВ); электроразядная технология, позволяющая получать сорбенты методом электрической эрозии металлических гранул железа в различных жидкостях (МЭР).

Физико-химические свойства получаемых сорбентов определяются свойствами среды и физическими параметрами установки.

Целью работы является получение сорбентов состава Fe_xC_y, с использованием указанных выше технологий, исследование их физико-химических свойств и изучение их сорбционной способности по отношению к растворенным в воде органическим веществам.

Для получения сорбентов состава Fe_xC_y по электровзрывной технологии в качестве среды использовали смесь пропана (25%) и гелия (75%) (образец №1), а в электроразрядной технологии в качестве среды диспергирования был выбран гексан (образец №2).

Основные физико-химические свойства полученных образцов, представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, сорбенты, полученные при помощи электровзрывной и электроразрядной технологии, отличаются элементным составом, площадью удельной поверхности и размерами частиц.

Сорбционные свойства сорбентов были исследованы на модельных растворах метиленового голубого, который является катионно-активным индикатором, и эозина, являющегося анионно-активным индикатором, свойства которых представлены в [1, 2]

Экспериментально установлено, что метиленовый голубой и эозин эффективно сорбиру-

Таблица 1. Свойства сорбентов полученных методом ЭВ и ЭР

Свойства	Образец №1 (МЕВ)	Образец №2 (МЭР)
Фазовый состав	Fe, C и соединения типа Fe_xC_y	Fe, C и соединения типа Fe_xC_y
Элементный состав, %	Fe – 98,9; C – 0.19, прочие элементы 0,91	Fe – 91,04; O – 6,34, C – 0,38, прочие элементы 2,24
Размеры частиц	Частицы размером 10–30 нм (осколки) и сферические частицы размером от 40 до 250 нм.	Частицы размером 10 нм без четкой формы и частицы сферической формы размером 50–150 нм.
Удельная площадь поверхности, $м^2/г$	37,5	64
Дзета-потенциал, мВ	–88,8	–26,5
Процентное содержание активного железа в 100 мг навески, %	40	34
Эффективность сорбции относительно МГ, %	95,77	93,26
Эффективность сорбции относительно эозина, %	81,4	82,6

ется, как на образце №1, так и на образце №2, что не подтверждает механизм электростатического взаимодействия органических веществ с поверхностью сорбентов.

В процессе сорбции участвуют несколько типов активных центров, с образованием химической связи по донорно-акцепторному механизму между железом и молекулами органического красителя

Выполненные исследования показали, что сорбенты на основе железа могут являться перспективными для удаления органических веществ из природных и сточных вод.

Список литературы

1. *Митькина В.А. Дисс. Электроимпульсная технология получения наноразмерных сорбентов на основе композиционных систем Fe_mO_n–Fe_3C–Fe к.т.н.– Томск: Томский Политехнический Университет, 2011.– 135с.*
2. *Войно Д.А. Дисс. Процесс очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием электроразрядного реактора к.т.н.– Томск: Томский Политехнический Университет, 2016.– 126с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ *Escherichia coli* И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Е.С. Сыромотина, Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liza_567@mail.ru

В питьевой воде присутствуют различные химические и микробиологические примеси, способные нанести серьезный вред нашему здоровью [1]. Поэтому необходимо очищать воду, используемую в питьевых целях, в особенности от микроорганизмов (бактерий, вирусов, простейших и т.д.) [2]. Для этого применяются различные методы: кипячение, реагентный способ, ультрафиолетовая стерилизация, хлорирование и др., кроме того пользуются спросом фильтрсорбенты с модифицированной поверхностью [3]. Серьёзной проблемой в водоочистке является биообрастание (бактерии, микроводоросли и т. д.) внутренней поверхности трубопроводов, фильтровальных модулей, а также слоя сорбционной загрузки. Чтобы решить данную проблему необходимо придать сорбентам бактериостатические свойства, во избежание процессов размножения микроорганизмов в слое фильтровальной загрузки.

В процессе решения подобной задачи мы получим модифицированный фильтровальный материал на основе розового песка, производимого в Киселёвске (Кемеровская область, Россия), с иммобилизованными на его поверхности тонкодисперсными частицами цинка, образованными посредством электроискрового диспергирования. Модификация активных компонентов на носителе проводилась путем термоскрепления с использованием розового песка с фракционным составом 0,1–0,5 мм в муфельной печи при температуре 420 °С. Время термической обработки – 1 минута. Были получены 3 образца модифицированного сорбента: образец 1–1 % активного компонента; образец 2–3 %; образец 3–5 %.

Нами были определены величина удельной поверхности и удельный объем пор у материалов. Результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что тонкодисперсные частицы цинка обладают самыми высокими показателями по удельной поверхности и удельному объёму пор, а у носителя наблюдаются значения

Таблица 1. Величина удельной поверхности и удельный объем пор

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объём пор, $см^3/г$
Горелая порода	16,4	0,004
Частицы цинка	21,76	0,008
Образец 1	16,71	0,004
Образец 2	17,12	0,005
Образец 3	17,3	0,005

несколько ниже. Образцы сорбентов, содержащих больший процент активного компонента, имеют значения выше, и с уменьшением в образце частиц цинка можно наблюдать снижение определяемых показателей.

В табл. 2 представлены свойства исследуемых образцов сорбентов и их отдельных составляющих по подавлению (бактериостатические свойства) культуры *Escherichia coli*.

Из таблицы 2 видно, что исходный носитель в виде горелой породы не обладает бактериостатическими свойствами и наблюдается сплошной рост бактерий. У цинка зона подавления микроорганизмов вокруг сорбента составляет радиус 5 мм. У образца с большим количеством активного компонента видна бактериостатическая активность, а у других образцов она не наблюдается.

Таблица 2. Бактериостатические свойства материалов

Образец	Зона подавления, мм
Горелая порода	Сплошной рост
Тонкодисперсные частицы цинка	5
Образец 1	Сплошной рост
Образец 2	Подавление под сорбентом
Образец 3	1

Список литературы

1. *Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника.– М.: Издательство, 1999.– 246с.*
2. *Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка.– М.: МГУ, 1996.– 680с.*
3. *Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И. Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений // Вестник Карагандинского университета, 2002.– №3.– С.61–65.*

РАСЧЕТ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫХ КАТОДОВ

Д.С. Тасмасыс, Ю.Б. Швалев
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.Б. Швалев

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

В электровакуумной технике широкое применение в настоящее время получили металлопористые катоды, вследствие их высоких эксплуатационных характеристик. Эмиссионные свойства, в первую очередь, зависят от активного вещества, которые применяют в процессе изготовления металлопористых катодов. Чаще всего в роли активного вещества используют алюминаты или вольфраматы бария–кальция.

Ранее нами была представлена лабораторная установка для получения активного вещества методом непрерывного осаждения [1].

В данной работе спроектирована схема промышленной технологии синтеза активных веществ.

Из теплообменных аппаратов с помощью насосов жидкость перекачивается в реактор с перемешивающим устройством и при заданных условиях протекает осаждение. Далее осаж-

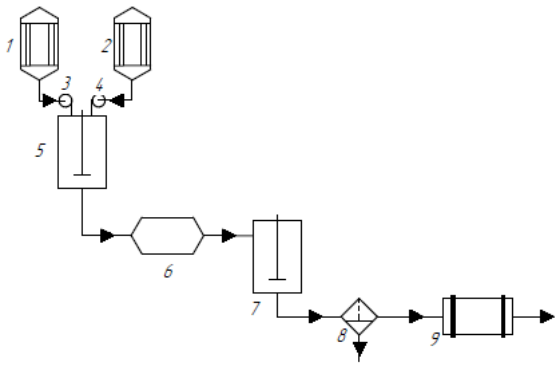


Рис. 1. *Схема промышленной установки получения активных веществ методом непрерывной технологии для металлопористых термоэлектронных катодов: 1, 2 – теплообменники, 3, 4 – центробежные насосы, 5 – реактор осаждения, 6 – резервуар, 7 – промывная емкость, 8 – фильтр–пресс, 9 – барабанная сушилка*

денный раствор поступает в резервуар, откуда поступает в аппарат для промыва. Далее, промытый раствор поступает в камерно-мембранный фильтр-пресс периодического действия. На стадии обезвоживания отфильтрованный осадок поступает на термообработку в сушильный аппарат и отправляется на прокаливание.

Для данной схемы потребовался расчет оборудования с заданными технологическими параметрами. Задались производительностью реактора 1000 л • $ч^{-1}$, среда в котором не является агрессивной (pH = 6,5–7,5). Для теплообменников ключевым параметром является температура подогреваемой жидкости.

Используя исходные и справочные данные, проведем расчет реактора по методике [2], по методике [3] проведем расчет теплообменника и по [4] расчет сушильной установки.

В дальнейшем предстоит решить задачу по механизации и автоматизации производства.

Список литературы

1. *Безматерных А.О., Швалев Ю.Б., Килин А.В. // Ползуновский вестник / Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), 2017.– №3.– С.96–100.*
2. *Лащинский А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: справочник / А.А. Лащинский, А.Р. Толчинский. 2-е изд.– Л: Машиностроение, 1970.– 752с.*
3. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.– 9-е изд.– Л.: Химия, 1981.*
4. *Лебедев П., Расчет и проектирование сушильных установок.– Л.: Химия, 1963.*

ОКСАЛАТ ВИСМУТА–АММОНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ, СВОЙСТВА

Д.Э. Фазылбекова[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., н.с., доцент Е.В. Тимакова

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20

[2]Институту химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, darina_797@mail.ru

Оксиды висмута широко применяются при изготовлении термоэлектрических и сегнетоэлектрических материалов, нетоксичных пигментов, материалов для зубного протезирования, а также в качестве катализаторов. При этом показано, что каталитическая активность тетрагональной модификации β-Bi_2O_3 выше, чем моноклинной α-Bi_2O_3. Что в свою очередь предполагает разработку способов получения β-Bi_2O_3.

β-Bi_2O_3 получают окислительным термолизом оксокарбоната висмута $(BiO)_2CO_3$, а также карбоксилатов, например, оксоформиата $BiOCO_2H$ и основного оксалата висмута $BiOHC_2O_4$. Также в качестве прекурсора для получения β-Bi_2O_3 целесообразно рассматривать смешанный оксалат висмута-аммония, при этом возможно получение более пористых образцов β-Bi_2O_3 за счет дополнительного выделения аммиака, входящего в состав исходного соединения.

Для смешанных оксалатов висмута-аммония в современной литературе представлены следующие составы $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$, где x = 3,72 [1, 2] и $(NH_4)[Bi(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ [3]. Синтезы соединений осуществляли различными методами: при комнатной температуре [1, 2], а также в гидротермальных условиях при температуре 110 °C в течение 60 ч. с добавкой о-фенантролина [3], с использованием в обоих случаях дорогостоящего $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Стоит отметить, что представленные данные рентгеноструктурного анализа для двух указанных соединений совпадают [1–3].

Целью данной работы являлось получение смешанного оксалата висмута-аммония осаждением из промышленных азотнокислых растворов висмута, установление состава соединения, изучение процесса его окислительного термолиза и ионного обмена катионов аммония на катионы щелочных металлов.

Исследования показали, что при добавлении

азотнокислого раствора висмута в насыщенный раствор оксалата аммония при различных молярных отношениях оксалат-ионов к висмуту n в системе образуются два соединения: основной оксалат висмута $BiOHC_2O_4$ (ICDD 010-77-6175) и смешанный оксалат висмута-аммония $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ (ICDD 040-13-4260). При этом смешанный оксалат висмута-аммония целесообразно получать при n = 2,1 и температуре процесса 25–60 °C.

Данные термического анализа показали, что процесс окислительного термолиза $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ при температурах 60–120 °C сопровождается дегидратацией, при этом потеря массы составляет 12,0 % (теор. 11,8 %), что соответствует трем молекулам кристаллизационной воды. Процесс выделения аммиака начинается при 200 °C и протекает до конечного разложения соединения в интервале реакции 260–290 °C, сопровождающегося также выделением воды и углекислого газа, что подтверждают данные масс-спектрометрии. Низкие температуры разложения указывают на возможность окислительного термолиза изучаемого соединения с получением β-Bi_2O_3. Общая потеря массы при разложении оксалата висмута-аммония до оксида висмута составляет 48,2 % (теор. 49,0 %), что также указывает на образование $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$. Данные химического анализа также подтверждают указанный состав.

Процесс ионного обмена катионов аммония на катионы щелочных металлов исследовали при обработке $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ растворами нитратов и оксалатов лития, натрия и калия. Согласно данным РФА, при обработке $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ раствором $LiNO_3$ состав соединения не меняется, а при обработке раствором $Li_2C_2O_4$ превращается в $BiOHC_2O_4$, что косвенно подтверждает литературные данные об отсутствии смешенных оксалатов висмута и лития [4]. Обработка $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ растворами натриевых и калиевых солей приводит, согласно данным РФА, к образованию смешанного оксалата висмута-натрия и висмута-калия соответственно. Эффективность ионного обмена также прослеживается при анализе ИК-спектров полученных смешанных оксалатов, в которых по сравнению со спектром $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ исчезают полосы валентных колебаний $\nu(NH_4^+)$ при 3200, 3010 и 2890 $см^{-1}$, указывающие на наличие катиона аммония в структуре исходного соединения.

Список литературы

1. *Vanhoyland G., Le Bail A., Mullens J., Van Poucke L.C. // Inorganic Chemistry, 2004.– Vol.43.– P.785–789.*
2. *Yang J.-Y., Fu Y.-L., Chu L., Ng S.W. // Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports, 2006.– Vol.62.– P.m 2310–m 2312.*
3. *Chen X., Cao Y., Zhang H., Chen Y., Chen X., Chai X. // Journal of Solid State Chemistry, 2008.– Vol.181.– P.1133–1140.*
4. *Basinska H., Orylski Z., Bludzinski A. // Studia Societatis Scientiarum Torunensis, Sectio B: (Chemia), 1967.– Vol.6.– №4.– P.37–51.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

В.К. Фоменко

Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. Е.В. Дмитриенко

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, rector@nsu.ru;

Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 8, secretary@niboch.nsc.ru

Проблема направленной доставки терапевтических агентов является ключевой в современном мире [1]. Существует ряд химических и физических подходов, применяемых в клинической практике, предназначенных для решения вопросов опухолевого роста. Применение этих методов требует введение препарата, который воздействует как на здоровые, так и на трансформированные клетки. Проблема в том, что избирательность действия большинства препаратов основана только на ускоренном метаболизме опухолевых клеток, из-за чего они поглощают

препарат в большей концентрации, чем здоровые клетки. Такое общее воздействие, как правило, приводит лишь к временному решению проблемы онкологии. Именно поэтому, огромное количество ресурсов по всему миру сейчас направленно на разработку методов доставки лекарств.

Таким образом, целью нашей работы является: синтез и исследование свойств неорганических и композитных наноматериалов для биомедицинских применений.

Для применения *in vivo* наноматериалы должны быть нетоксичны, стабильны, биоразлагаемы, а также иметь ряд уникальных свойств, позволяющих дополнительно увеличивать эффективность системы доставки лекарственных препаратов. При создании таких «умных материалов», широко используют стратегии многослойной сборки композитных наноматериалов на твердотельный носитель – кор и/или получение полых капсул, формируемых путем удаления сердцевины. А также возможна дальнейшая модификация полученных носителей, в том числе и с использованием модифицированных олигонуклеотидов, для придания им дополнительных уникальных свойств. Интерес, для использования в качестве твердотельной основы «умных доставщиков», вызывают неорганические наночастицы (НЧ), такие как, карбонат кальция, наночастицы золота (НЧЗ), мезопористый кремнезем, магнетит и другие. В процессе синтеза наночастиц особое внимание стоит уделить воспроизводимости синтеза наноразмерных монодисперсных сферических или стрежневидных конструкций, стабильных в физиологических условиях. Умение воспроизводимо получать монодисперсные и стабильные наносферы и нанотрубки является весьма нетривиальной задачей на сегодняшний день. Каждый из неорганических ко́ров требует разработки уникального подхода к синтезу и стабилизации, а также тщательного контроля всех этапов работы.

Нами проведена скрининговая работа, направленная на поиск оптимальных вариантов синтеза наноразмерных неорганических материалов, а также их стабилизации и модификации для дальнейших применений. Апробированы и оптимизированы методики синтеза ряда неорганических НЧ, таких как: золото, магнетит, кремнезем, а также карбонат кальция. Исследованы способы функционализации их поверхности, а также подобраны оптимальные условия стабилизации полученных наноматериалов. Полученные твердотельные частицы проанализированы с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и динамического светорассеяния. Проведен ряд экспериментов по оценке перспективности использования полученных материалов в биомедицинских целях, с использованием в качестве модельного терапевтического агента, распространенного в современной клинической практике – противоопухолевого антибиотика доксорубицина. Оценена емкость и эффективность загрузки полученных частиц лекарственным препаратом, исследованы параметры высвобождения доксорубицина в различных условиях. Для частиц на основе карбоната кальция исследована растворимость при разных кислотных показателях, для предсказания поведения в организме. Проведенные эксперименты дают основание полагать о возможности дальнейшего использования полученных систем на основе неорганических наночастиц для разработки систем доставки лекарств. Таким образом, был использован модельный подход, позволяющий получить и сравнить характеристики разных НЧ, используемых для сборки систем доставки.

Работа выполнена при поддержке 0309-2016-0004 и РНФ 18-14-00357.

Список литературы

1. *Golchin K. et al. Gold nanoparticles applications: from artificial enzyme till drug delivery // Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology, 2018.– Vol.46.– №2.– P.250–254.*

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА УСТАНОВКЕ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ-КИСЛОРОД

А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

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

Оксид алюминия – широкозонный диэлектрик с высокими радиационной и механической стойкостями, применяемый в различных областях техники [1]. В основном соединения Al–O используют в лазерной технике, для получения покрытий различного назначения и для решения разнообразных технологических задач [2]. Применение в таких областях объясняется наличием у материала таких свойств, как: высокая механическая прочность, огнеупорность, износостойкость, высокие электросопротивление и удельная теплоемкость [3].

Получение объемных материалов из нанодисперсного продукта является непростой задачей. В настоящее время существует несколько эффективных методов: горячее прессование, горячее изостатическое прессование и искровое плазменное спекание (ИПС). Основным преимуществом метода ИПС является его быстродействие консолидации порошков [4].

В работе рассматривается возможность компактирования порошкообразного продукта методом плазмодинамического синтеза системы Al–O, полученного с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя [5]. Компактирование образца методом ИПС производилось в вакууме в графитовой пресс-форме под давлением 60 МПа и при максимальной температуре спекания T = 1700 °C.

На рисунке 1 представлена рентгеновская дифрактограмма объемного образца с указанием идентифицированных фаз: альфа-модификация оксида алюминия α-Al_2O_3 (№75-1862; модификация: *rhombohedral*; пространственная группа: R–3c, no. 167; параметры решетки: a = b = 4,7640 Å, c = 13,0091 Å) и шпинель $MgAl_2O_4$ (№73-1959; модификация: *rhombohedral*; пространственная группа: Fd–3m, no. 227; параметры решетки: a = 8,0500). Присутствие шпинели обусловлено наличием Mg в составе алюминиевого ствола [5] и положительно влияет на создание керамических образцов на основе оксида алюминия [2], так что его наличие не является недостатком.

На рисунке 2 приведены SEM-снимки шлифа объемного образца. На снимках отчетливо различимы неравномерные распределения областей плотно упакованных зерен и визуально-рыхлые области. Такая особенность микроструктуры обусловлена неравномерной по всему объему образца интенсивностью выделения энергии. Плотность образца составила 3,612 г/см^3, что составляет 93 % от теоретической.

В работе показана возможность получения наноструктурных керамических образцов системы Al–O методом искрового плазменного спекания плотностью 3,612 г/см^3.

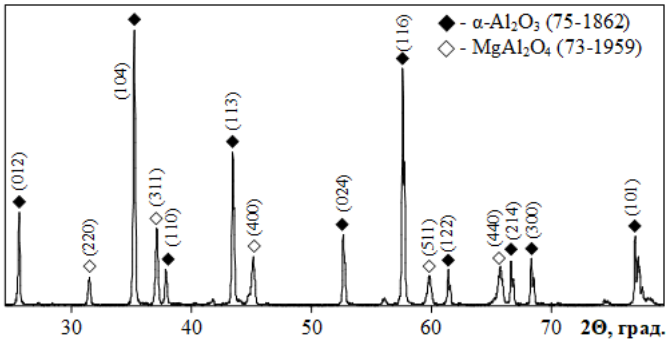


Рис. 1. *XRD-картина объемного образца*

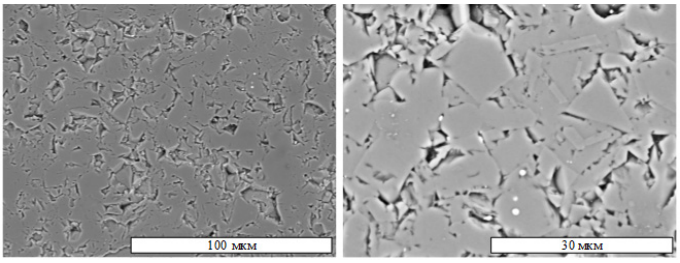


Рис. 2. *SEM-снимки шлифа объемного образца*

Список литературы

1. *Vorozhtsov A.B. et al. Oxidation of nano-sized aluminum powders // Thermochimica Acta, 2016.– Vol.636.– P.48–56.*
2. *Ma B. et al. // Ceramics International, 2015.– Vol.41.– №2.– P.3237–3244.*
3. *Nastic A. // Journal of Materials Science & Technology, 2015.– Vol.31.– №8.– P.773–783.*
4. *Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis of composite ZnO–Bi_2O_3 material with a core-shell structure for varistor ceramics // Ceramics International, 2018.– Vol.44.– №18.– P.22808–22815.*
5. *Sivkov A.A. et al. Study of the Phase Composition and Structure of the Nanodispersed Al–O Powder Produced by a Plasmodynamic Method // Nanotechnologies in Russia, 2018.– Vol.13.– №1–2.– P.76–83.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО И ДИКЛОФЕНАКА В ПЛАЗМЕ СВЧ-РАЗРЯДА

А.А. Цхе

Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент Л.Н. Шиян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anny0393@mail.ru

В настоящее время наиболее универсальным и широко применяемым методом очистки сточных вод является биологическая очистка. Но в результате стремительного развития химической индустрии синтезированы тысячи органических соединений, среди которых особое место занимают фармацевтические препараты, попадающие в сточные воды. Синтетическая органика пагубно влияет на жизнедеятельность активного ила, вследствие этого биотехнологии снижают свою эффективность.

Одним из способов подготовки воды для биологической очистки могут служить процессы деструкции синтетической органики при действии СВЧ-разряда.

Высокая энергетическая эффективность плазмохимических реакций, протекающих в результате колебательного возбуждения молекул вещества в неравновесной плазме, обуславливает применение плазмы СВЧ–разряда.

Целью настоящей работы явилось исследование деструкции водных растворов метиленового голубого и диклофенака в плазме СВЧ-разряда в среде воздуха, углекислого газа и аргона при атмосферном давлении.

СВЧ-плазмотрон сконструирован в лаборатории «Радиационные и плазменные технологии» НИ ТПУ (Жерлицын А.Г., Шиян В.П.) и работает в непрерывном режиме с рабочей частотой 2,45 ГГц и с выходной регулируемой мощностью до 2 кВт.

Физико-химические процессы, протекающие при воздействии плазмы СВЧ-разряда на исследуемые модельные растворы, зависят от продуктов плазмообразующего газа. Поэтому первым этапом работы явилось определение состава плазмообразующего газа, в качестве которого были выбраны воздух, аргон и углекислый газ.

Изменение состава газа в процессе воздействия плазмы СВЧ-разряда оценивали 2 методами:

1. Косвенным методом по изменению состава водной среды. Показано, что при использовании воздуха в качестве плазмообразующего газа происходит снижение pH раствора вследствие образования азотсодержащих соединений. В случае применения аргона в качестве плазмообразующего газа заметных изменений состава водной среды не наблюдается. При использовании углекислого газа установлено образование щавелевой и угольной кислот.
2. Прямым определением с помощью газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.2». Показано, что при использовании углекислого газа, состав газа меняется незначительно, однако наблюдается образование оксида углерода (II) с выходом 1,22 %.

Продукты газа-носителя, образующиеся после воздействия плазмы СВЧ-разряда, могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с модельными растворами.

Вторым этапом явилось исследование деструкционных процессов в модельных растворах метиленового голубого и диклофенака. Выбор этих веществ обусловлен возможностью прямого спектрофотометрического определения в интервале длин волн 200–600 нм с использованием спектрофотомера.

Анализ оптических спектров поглощения водного раствора метиленового голубого показал протекание процесса деструкции, сопровождающегося снижением интенсивности поглощения в области 590 нм и увеличением интенсивности поглощения в области 200 нм. Согласно литературным данным [2] снижение интенсивности поглощения в области 590 нм обусловлено деструкцией по ауксохромным группам.

Исследование спектров поглощения водного раствора диклофенака исходного и после воздействия плазмы СВЧ-разряда показало устойчивость диклофенака к воздействию плазмы СВЧ-разряда в случае использования газа-носителя аргона. Наибольшие изменения состава модельного раствора при воздействии плазмы СВЧ-разряда получены в среде воздуха, что обусловлено протеканием окислительных реакций с участием азотсодержащих продуктов плазмообразующего газа.

Отсутствие деструкционных процессов при использовании углекислого газа связано с тем, что энергия плазмы СВЧ-разряда расходуется на изменение химического состава газа-носителя. Образовавшаяся CO является восстановителем и препятствует окислительным процессам, приводящим к деструкции метиленового голубого и диклофенака.

Список литературы

1. *Дубровин В.Ю. Ионизационные процессы и диссоциация молекул воды в плазме пониженного давления: диссер. к.х.н.– Иваново, 1983.– 170с.*
2. *Житенев Б.Н., Белов С.Г., Наумчик Г.О. Спектрофотометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах, Вестник Брестского государственного технического университета. Сер. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология, 2012.– №2.– С.26–32.*

АСТРАХАНСКАЯ СЕРА И ЕЕ СВОЙСТВА

В.С. Чекрыжов

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Тихонов

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

Сера – твердое неорганическое вещество плотностью 1960–2070 кг/м^3 и температурой плавления 112–120 °С, отходы нефтяной промышленности.

Применение этого материала очень широкое, в химической промышленности, в сельском хозяйстве, в дорожном строительстве и т.д.

Астраханский газоперерабатывающий завод выпускает больше всего в мире серы, и ее нужно применять для дорожного строительства именно их продукт.

Что бы спроектировать оборудование для подачи серы в аппарат по приготовлению серобитума, необходимы опытные данные свойств серы, это насыпной вес и угол естественного откоса.





Рис. 1.

Опыт 1. Водонасыщение

В чаши насыпаем серу тонким слоем и ставим в эксикатор, наливаем воды, закрываем плотно крышку (рис. 1). Оставляем на сутки.

Таблица 1. Определение влажности серы

Опыт	Бюкс пустой, г	Бюкс полный, г	После сушки, г
1	15,41	15,70	15,70
2	24,36	24,93	24,93

Таблица 2. Определение насыпной плотности серы

Опыт	Общая масса, г	Масса серы, г	Объем, мл	Плотность	
				гр/см^3	кг/м^3
1. Свободная плотность	175,16	90,88	100	0,9088	908,80
Уплотненная	175,16	90,88	84	1,08	1081,90
2. Свободная плотность	177,19	92,91	100	0,9291	929,10
Уплотненная	177,19	92,91	85	1,093	1093,17
3. Свободная плотность	178,80	94,52	100	0,9452	945,20
Уплотненная	178,80	94,52	86	1,112	1112
Среднее значение					
Свободная плотность				0,9277	927,70
Уплотненная				1,095	1095,69

После, берем бюкс, взвешиваем, насыпаем серу, опять взвешиваем и ставим в сушильный шкаф при температуре 80 °С на два часа. Взвешиваем и данные заносим в таблицу 1.

Водонасыщение отсутствует.

В связи с отсутствием водонасыщения серы, теряет смысл проводить опыты на насыпной вес и угол естественного откоса с водонасыщенной серой.

Опыт 2. Насыпной вес

Устанавливаем штатив с кольцом, в кольцо вставляем пластиковую воронку, а под нее мерную колбу, перед этим взвесив ее. Насыпаем аккуратно 100 мл серы. Взвешиваем наполненную колбу, искусственно уплотняем на вибростоле в течении 10 минут. Заносим данные в таблицу 2. Повторяем этот опыт три раза.

Вес мерной колбы 84,28 гр.

Опыт 3. Угол естественного откоса

В мерный стакан 50 мл насыпаем серу до краев, сверху кладем пластину и переворачиваем. Медленно подымаем стакан, чтоб сера высыпалась горкой равномерно. С помощью транспортира и линейки замеряем с четырех сторон углы. Повторяем опыт 3 раза. Данные заносим в таблицу 3.

Таблица 3. Углы естественного откоса

№ опыта	Сторона 1	Сторона 2	Сторона 3	Сторона 4
1.	39°	43°	40°	41°
2.	30°	32°	40°	35°
3.	30°	32°	28°	33°

Средний угол естественного откоса серы 35,25°

Вывод: В ходе проделанной работы было выявлено следующее. Астраханская сера не имеет свойств водонасыщения. Свободная плотность 927,70 кг/м^3, уплотненная 1095,69 кг/м^3. Надо учесть, что сера имеет свойство залипания. Среднее значение угла естественного откоса равно 35,25°.

Эти данные будут, применятся для проектирования и расчета бункера-дозатора для подачи серы в аппарат по приготовлению серобитума.

ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫМ ДОПИРОВАНИЕМ СУЛЬФИДПРОВОДЯЩЕГО $BaSm_2S_4$

Ю.А. Четвертных, М.А. Пентин, М.Ю. Ромашова, Е.А. Пинаева
Научный руководитель – к.х.н., профессор Л.А. Калинина

Вятский государственный университет
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская 36, lab230@rambler.ru

В настоящие время в энергетике и экологии существует проблема получения высокопроводящих твердых электролитов, используемых в качестве униполярных мембран в составе топливных элементов и электрохимических твердоэлектролитных сенсоров с избирательной функцией. Для работы твёрдотельных электрохимических устройств с серосодержащими несущими электродами необходимы твердые электролиты с проводимостью по ионам серы и высокой электропроводностью. В настоящей работе рассматривается возможность получения твердоэлектролитных материалов на основе сульфидпроводящего тиосамарата бария, ожидаемая электропроводность которого должна увеличиться за счет допирования полупроводниковым дисульфидом циркония. Резкий рост электропроводности возможен в результате появления смешанного ионно-электронного переноса на границах раздела фаз [1, 2].

Основной сульфидный продукт получали путем спекания таблетированных образцов смесей $BaSm_2S_4$ и ZrS_2 в инертной атмосфере. Сульфидные полупродукты получали керамическим методом из оксидных прекурсоров: смеси $BaCO_3$ и Sm_2O_3, а также из ZrO_2 – методом высокотемпературного сульфидирования в потоке сероуглерода с аргоном [3]. Полноту сульфидизации определяли методом ЭМЗА (JEOL JSM-6510 LV, Япония). Аттестацию сульфидных материалов выполняли методами РФА (дифрактометр XRD-7000S, Япония, излучение $Cu–K_\alpha$). Определяли термическую устойчивость полученных композитных материалов методами ТГА и ДТА (DTG-60, Япония). Электропроводность измеряли двухэлектродным методом с графитовыми электродами (измеритель иммитанса Е7-20, Белорусь).

Результаты метода ЭМЗА свидетельствуют о полноте сульфидизации полупродуктов и целевого продукта (100–x) $BaSm_2S_4$–xZrS_2. Микрофотографии композитов свидетельствуют о гетерофазности образцов: на неоднородной поверхности наблюдаются мелкие частицы и крупные агломераты. Рентгенограммы гетерогенных смесей содержат рефлексы ионной соли $BaSm_2S_4$, следов сульфидов самария и бария и нового соединения $BaZrS_3$. Очевидно, тиоцирконат бария образуется за счет взаимодействия избытка базисной ионной соли с дисульфидом циркония на поверхности раздела фаз. $BaZrS_3$ со структурой перовскита известен как твердый сульфидпроводящий электролит [4]. Образование высокопроводящего слоя $BaZrS_3$ на поверхности раздела фаз может служить причиной увеличения электропроводности в гетерогенной смеси $BaSm_2S_4$–ZrS_2.

По данным ТГА и ДТА полученная гетерогенная смесь устойчива на воздухе до 823, после чего происходит окисление сульфидных фаз.

Температурные зависимости электропроводности композитных материалов различного состава содержат изломы в интервале те6мператур 563–583 К, которые можно связать с различными соотношением вкладов ионной и электронной проводимости. Рассчитанные величины энергии активации позволяют считать электролитическим температурный интервал выше 583 К.

Судя по полученным данным, гетерогенные смеси с содержанием до 15 мол.% ZrS_2 характеризуются электропроводностью на 1–1,5 порядка величины большей, чем базисный сульфидпроводящий электролит. Полученный композиционный эффект можно связать с образованием высокопроводящего $BaZrS_2$ и локализацией его на границе раздела фаз.

Повышение электропроводности полученных гетерогенных сульфидных материалов (100–x) $BaSm_2S_4$–xZrS_2, где x = 0–15 мол.%, увеличивает возможность их использования в составе электрохимических датчиков на сероводород.

Работа выполнена при поддержке ГЗ № 1.4539 201718.9.

Список литературы

1. *Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты.– Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2008.– С.254.*
2. *Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Zhou Ю.Y., Нечаев Д.О. и др. // Электрохимия, 2013.– Т.49.– №7.– С.999.*
3. *Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н. и др. // Журнал прикладной химии, 2000.– Т.73.– №8.– С.1324.*
4. *Калинина Л.А. Дисс. ... к.х.н.– М.: МГУ, 1976.– 152с.*

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МОНОНИТРИДА НИОБИЯ СЖИГАНИЕМ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ НИОБИЯ В ЖИДКОМ АЗОТЕ

А.О. Чудинова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chudinova.1509@mail.ru

Уникальными физико-техническими свойствами обладают нитриды ряда элементов (Si, Al, Ta, Nb, B и др.). Такие соединения могут обеспечить значительные экономические эффекты, однако их применение сдерживается из-за отсутствия недорогих технологий производства, а также качественных порошков нитридов. Поэтому вопросы, связанные с поиском и применением нетрадиционных сырьевых материалов приобретают особую актуальность.

Нитрид ниобия обладает высокой твердостью, не растворяется в «царской водке», что делает его отличным материалом для перспективных применений. С одной стороны, эта высокая твердость приводит к преимуществам высоких химической, термической и механической прочности, а с другой стороны, высокая твердость затрудняет контроль структуры продуктов и процесса его синтеза (износ при переработке) [1, 2].

Целью настоящей работы являлось получение тугоплавкого нитрида ниобия синтезом сжиганием смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в среде жидкого азота.

Для изучения термических характеристик исходных смесей и продуктов сгорания подвергали дифференциально-термическому анализу (ДТА) (термоанализатор Q600 STD) [3–5]. С помощью ДТА определяли параметры химической активности: температура начала окисления ($t_{н.о.}$, °С), максимальная скорость окисления (v_{max}, мас.%/с), степень окисленности (α, %), удельный тепловой эффект окисления (Дж/г). Для выполнения качественного и количественного фазового анализа использовали дифрактометр «Дифрей-401». Обработку рентгенограмм проводили по стандартному методу сравнения рефлексов с данными картотеки ASTM (Американское общество испытаний материалов) с рефлексами исследуемого материала [6].

Согласно полученным результатам РФА основным продуктом сгорания в жидком азоте является кристаллическая фаза нитрида ниобия (Nb_2N). На рисунке 1 представлена рентгенограмма продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в среде жидкого азота с массовым соотношением НП $Al : Nb_2O_5 = 3 : 1$.

При горении смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в жидком азоте в промежуточных продуктах горения в качестве основной фазы являлся нитрид ниобия. Макси-

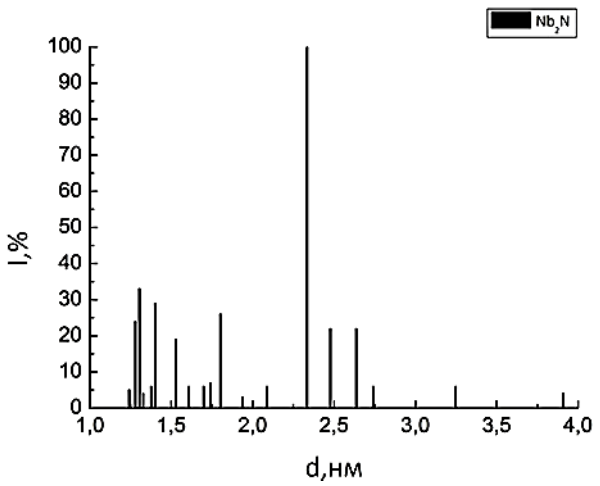


Рис. 1. *Рентгенограмма продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в среде жидкого азота (массовое соотношение НП $Al : Nb_2O_5 = 3 : 1$)*

мальный выход нитрида ниобия Nb_2N в продуктах сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в уплотненном состоянии в среде жидкого азота, достигала 100 мас. %.

Список литературы

1. *Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов.– Киев: Наук. думка, 1978.*
2. *Nobuzo Terao. Structure des Nitrures de Niobium. Jap. J. of applied physics, 1965.– Vol.64.– №5.– P.353–367.*
3. *Уэндландт У. Термические методы анализа.– М.: Мир, 1978.– 218с.*
4. *Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires / Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ily in, G.H. Rim // Applied Surface Science, 2003.– Vol.211.– №1–4.– P.57–67.*
5. *Химия синтеза сжиганием: пер. с яп. / Под ред. М. Коидзуми.– М.: Мир, 1998.– 247с.*
6. *Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.– М.: МГУ, 1976.– 232с.*

ВАНАДИЙЦИРКОНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ ЦИРКОНА

Ш.М. Шарафеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sms4@tpu.ru

Керамические пигменты на основе структуры силиката циркония известны уже достаточно давно, их основными достоинствами является исключительная стойкость к действию глазурей и высоких температур. На данный момент разработаны различные способы синтеза цирконовых пигментов на основе синтетического и природного сырья, которые соответственно требуют использования дорогостоящих химических реагентов высокой чистоты или высоких температур при обжиге. Одними из наиболее распространенных окрашенных материалов на основе решетки силиката циркония являются ванадийцирконовые пигменты зеленого и синего цвета.

Для синтеза материалов на основе силиката циркония, в том числе керамических пигментов, перспективным является использование продукта плазменной обработки природного циркона [1]. Циркон, активированный в плазме, представляет собой сферические частицы, состоящие из зерен моноклинного диоксида циркония, соединенных между собой стеклообразным кремнеземом. Особый интерес также представляет дополнительная активация такого материала с помощью его обработки небольшим количеством гидродифторидом аммония (ГДФА) [2]. ГДФА взаимодействует преимущественно с диоксидом кремния, что приводит к образованию гексафторосиликата аммония, сублимация которого приводит к разрушению отдельных зерен материала и его активации в твердофазных процессах.

Методика фторидной активации плазмодиссоциированного циркона включала его измельчение, смешение с ГДФА, термообработку при 180 °С для проведения реакции фторирования с последующим нагревом при 400 °С для удаления летучих продуктов фторирования. Для синтеза пигментов в полученные материалы вводился оксид ванадия путем его осаждения из раствора метаванадата аммония азотной кислотой. Полученные материалы обжигались в электрической печи при различных температурах с четырехчасовой выдержкой.

Анализ материалов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, термическом анализаторе ДСК/ТГ Netzsch Sta 449 F3 Jupiter и сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6000.

Синтез зеленых пигментов проводился в диапазоне температур 1100–1500 °С в отсутствие минерализаторов. Фазовый состав образцов представлен твердым раствором $V\text{-}ZrSiO_4$ и небольшим количеством диоксида циркония, количество которого составляло 12–15 % (расчеты количества ZrO_2 велись по методике, предложенной в [3]). Увеличение температуры обжига приводило к более интенсивному зеленому цвету пигментов за счет увеличения концентрации ионов ванадия в решетке циркона, а также с бо-

лее полной кристаллизацией твердого раствора. Для пигментов с большей степенью фторидной активации характерной являлась темная коричнево-зеленая окраска при более низких температурах обжига, обусловленная, вероятно, недостатком SiO_2 в системе и более интенсивным образованием твердого раствора V-ZrO_2, имеющего оранжевую окраску (цвет пигментов после их промывания щелочами и кислотами не изменялся).

Для синтеза пигментов синего цвета в исходные шихты добавлялся минерализатор NaF в количестве 5% по массе. При обжиге материалов при температуре 750 °C наблюдается образование пигментов голубого цвета, однако при увеличении температуры обжига до 1200–1300 °C пигменты имеют оливковый и зелено-коричневый цвет. Это может быть связано с тем, что при более высоких температурах действие NaF положительно сказывается как на образовании твердого раствора типа V-$ZrSiO_4$, так и твердого раствора в системе V-ZrO_2 (цвет пигментов после их промывания щелочами и кислотами не изменялся).

Было также установлено, что цвет пигментов на основе подвергнутого фторидной активации плазмодиссоциированного циркона в целом является более темным по сравнению с пигментами на основе исходного материала.

Список литературы

1. *Snyders E., Potgieter J.H., Nel J.T. // J. Europ. Ceram. Soc., 2006.– №26.– P.1599–1603.*
2. *Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. // Труды Кольского научного центра РАН, 2015.– №5.– С.75–80.*
3. *Kar J.K., Stevens R., Bowen C.R. // Advances in Applied Ceramics, 2005.– №104.– P.233–238.*

АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

В.В. Шеховцов, Р.Е. Гафаров, О.Г. Волокитин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Г.Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, GreexRayne@gmail.com

Современные технологии характеризуются интенсивным ростом исследований в области применения источников высокотемпературного нагрева, в частности генераторов низкотемпературной плазмы. Энергии плазмы достаточно для реализации эффективного технологического процесса, в котором применяются отходы тепловых электростанций, с целью нагрева и плавления. Главной проблемой переработки золошлаковых отходов является неоднородный химический состав, элементы которого достигают температуры плавления до 1700 °C [1–2].

Было проведено исследование взаимоотношения между температурой среды и составом золы с помощью программы по расчету многокомпонентных гетерогенных систем [3].

В качестве исходных данных для моделирования плазменного процесса задавался интервал температур 1000–4000 К, атмосферное давление 0,1 МПа и химический состав золошлаковых отходов представлен в таблице 1.

Термическая обработка силикатсодержащих частиц проводилась на электроплазменной установке в целях получения полых микросфер. Генерация плазменной струи осуществлялась электродуговым плазмотроном прямого действия с фиксацией длины столба дуги уступом

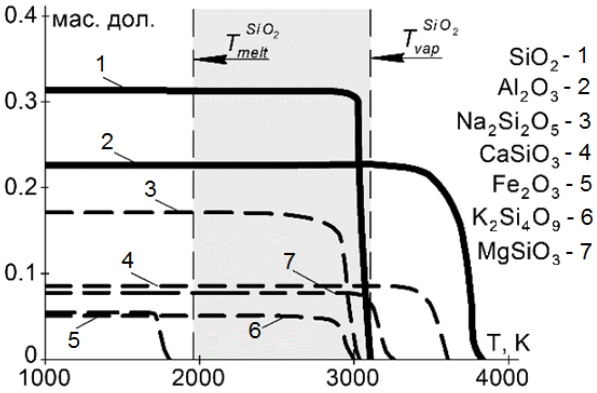


Рис. 1. *Зависимость массовой доли конденсированной фазы от температуры среды при нагреве золошлаковых отходов*

Таблица 1.

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O_3	R_2O	$\Delta m_{пр}$
Зола ТЭЦ	59,8	25,91	5,65	1,87	0,8	0,2	0,62	5,1

в сопловом блоке анодного узла. Ввод исходных частиц кремнезема в плазменную струю осуществлялся точечно на срезе сопла анодного узла плазмотрона длиной 40 мм и диаметром 10 мм [4].

На рисунке 1 по полученным результатам термодинамического моделирования многокомпонентной оксидной системы в интервале температур 1000–4000 K, представлена зависимость массовой доли конденсированной фазы от температуры среды при нагреве золошлаковых отходов.

Из полученной зависимости видно, что при достижении границы температуры плавления (T_{melt}) диоксида кремния SiO_2, оксид железа Fe_2O_3 переходит в газообразное состояние, остальные фазы находятся в конденсированном состоянии. В области границы температуры испарения (T_{vap}) активно развиваются процессы диссоциации нестабильных соединений присущих силикатным системам ($MgSiO_3$, $K_2Si_4O_9$, $CaSiO_3$). Основной потери массы конденсированной фазы до T_{melt} не наблюдается, таким образом, рассматривая данную многокомпонентную систему можно сделать вывод о допустимом перегреве частицы на 800 K выше T_{melt} с целью достижения расплавленной капли полной гомогенизации по объему за счет интенсивного конвективно-диффузионного переноса.

Список литературы

1. *Стернин Л.Е., Шрайбер А.А. Многофазные течения газа с частицами.– М.: Машиностроение, 1994.– 320с.*
2. *Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.– М.: Наука, 1972.– 721с.*
3. *Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем.– М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013.– 96с.*
4. *Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Хайсундинов А.И. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2014.– Т.57.– №3–3.– С.109–113.*

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИРИДИЯ ВОЛОКНАМИ ФИБАН

А.А. Широкая

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.В. Дрогобужская

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольский научный центр РАН

Россия, г. Апатиты, Академгородок 26а, shirokaya@chemy.kolasc.net.ru

Иридий, наряду с другими элементами платиновой группы, обладает уникальными свойствами (тугоплавкость, корозионностойкость и др.), которые позволяют использовать его в различных областях науки и техники (геология, палеонтология, дефектоскопия, автомобилестроение, авиация и др.). На мировом рынке в 2018 году стоимость иридия составила ~42$ за грамм [1].

В настоящее время активно ведутся поиски оптимальных технологий извлечения металлов платиновой группы (МПГ) из вторичного сырья. Перспективный метод для создания такой технологии – сорбционное извлечение, которое выгодно отличается простотой исполнения, технологичностью, эффективностью и возможностью работы с многокомпонентными системами.

В данной работе проведены исследования по сорбционному извлечению иридия с использованием полиакрилонитрильных (ПАН) волокон ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5. Данные сорбенты синтезированы в Институте ФОХ НАН Беларуси, представляют собой синтетические ПАН-волокна с привитыми аминокарбоксильными группами, отличающиеся по емкости обменных групп.

Подготовку сорбента проводили по стандартной методике, для работы использовали волокна в хлоридной форме. Исходный раствор иридия с массовой концентрацией 1 г/дм^3 готовили из реактива $IrCl_4 \cdot H_2O$, модельные растворы готовили разбавлением исходного и стабилизировали введением 3 моль/дм^3 HCl. Для работы также использовали технологические растворы медно-никелевого производства и растворы водного выщелачивания пыли, которые содержали от 1 до 25 мг/дм^3 иридия. Сорбцию проводили из исходных технологических растворов без изменения кислотности растворов и после нейтрализации до pH ~ 1, поскольку ранее было установлено, что при таком значении pH извлечение проходит более полно.

Концентрацию иридия определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборах ELAN 9000 DRC-e и Optima 8300 (Perkin Elmer). Спектры иридия регистрировали на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 (Carl Zeiss).

Исследование спектров модельных солянокислых растворов иридия, в том числе растворов, нейтрализованных до pH ~ 1 и до pH ~ 3 и растворов после взаимодействия с сорбентом показало, что процесс сорбции на волокнах ФИБАН обладает хорошей кинетикой – через 10 минут пики иридия отсутствуют на спектре. Иридий полностью извлекается из хлоридных растворов при комнатной температуре. При сорбции из модельных растворов отмечено, что на извлечение иридия не оказывает влияние ультрафиолетовое излучение ближней области спектра. ФИБАН АК-22 обеспечивает извлечение иридия на уровне 98±2 % в более широком диапазоне кислотности среды по сравнению с ФИБАН А-5. Наличие в растворах H_2SO_4 снижает извлечение иридия при комнатной температуре, поэтому рекомендуется повысить температуру до 70 °C. При наличии в растворе HNO_3 также падает эффективность извлечения при любой температуре.

Волокна ФИБАН были опробованы для извлечения иридия из сложной многокомпонентной системы – технологического раствора с суммарной концентрацией Cu, Ni и Fe ~ 5 г/дм^3 и растворов водного выщелачивания пыли никелевого производства. Извлечение составило 74±3 и 60±3 % соответственно при использовании ФИБАН АК-22 и 62±3 % при применении ФИБАН А-5.

Таким образом, проведенные исследования показывают пригодность волокон ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 для извлечения иридия из различных сред, в том числе из сложных растворов с высоким содержанием матричных компонентов.

Список литературы

1. *Price charts [Электронный ресурс].– Режим доступа: www.platinum.matthey.com/prices/price-charts.– Дата обращения: 24.01.2019.*

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ НАГРУЗОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФТОРФЛОГОПИТА

М.В. Юдин, А.М. Игнатова
Научный руководитель – д.т.н., профессор М.Н. Игнатов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский 39, iampstu@gmail.com

Литой слюдокристаллический материал на основе фторфлогопита используется для футеровки электролизёров при получении магния и титана. Основная структурная составляющая – фторфлогопит ($KMg_3(Si_3Al)O_{10}F_2$) [1–2]. В процессе эксплуатации огнеупорные изделия из этого материала подвергаются непосредственному контакту с расплавом металлического магния и газообразным хлором при температурах выше 700 °C [3–4].

Цель настоящей работы установить, какое влияние эксплуатационные нагрузки оказывают на структуру и свойства огнеупорных изделия из литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита для определения длительности периода работоспособности изделий из него и выявления способов его продления.

Объектами исследования являлись образцы литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита, вырезанные из изделий, эксплуатируемых в электролизёрах в течение 8; 13,5; 24 и 29 месяцев. Показатели, фиксируемые при оценке состояния образцов материалов сравнивались с параметрами образцов, которые были вырезаны из готовых отливок, не подвергнутых эксплуатационным нагрузкам. Все испытания были проведены согласно рекомендациям ТУ 5714-489-05785388.

В результате проведённых исследований установлено, что эксплуатационные нагрузки оказывают на структуру и свойства огнеупорных изделия из литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита следующее действие:

1) на поверхности материала образуются контактные зоны, отличающиеся обесцвечиванием материал от сребристого до белого цвета, из глубина составляет от 1 до 41 мм, в зависимости от срока эксплуатации изделия;

2) изменяется фазовый состав, таким образом, что доля фторфлогопита возрастает в среднем на 4,5 %, а доля стекло-фазы сокращается на 5–7 %, за счет участия в химических реакциях сопутствующих фаз;

3) в процессе эксплуатации сопутствующие фазы за счет реакций замещения и окисления переходят в случае энстатита в форстерит и в случае форстерита в минералы гумита;

4) структурные составляющие фторфлогопита разрушаются вдоль полос спайности, что в совокупности с сокращением пористости приводит к сохранению и некоторому увеличению уровня прочности материала;

5) в процессе эксплуатации повышается показатель температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материала с 7,5 до $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ 1/град (рост составляет 13 % относительно начального значения), что приводит к снижению термостойкости и изделия выходит из строя.

Таким образом, вывод из эксплуатации изделий излитого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита обусловлен увеличение коэффициента его термического расширения, который достигает критического значения на 29 месяце эксплуатации.

Список литературы

1. *Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Корост Д.В., Николаев М.М., Юдин М.В. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита // Вестник Пермского университета. Геология, 2013.– №2(19).– С.56–64.*
2. *Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, 2017.– Т.19.– №2.– С.118–132.*
3. *Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Последовательность фазовоструктурных превращений при плавке фторфлогопитовой шихты // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, 2018.– Т.20.– №1.– С.42–52.*
4. *Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Идентификация калиевого фторфлогопита опытной партии на предмет соответствия стандарту // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, 2018.– Т.20.– №3.– С.73–81.*

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО ФТОРФЛОГОПИТА

М.В. Юдин, А.М. Игнатова
Научный руководитель – д.т.н., профессор М.Н. Игнатов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский 39, iampstu@gmail.com

Литой слюдокристаллический материал на основе калиевого фторфлогопита ($KMg_3(A1Si_3O_{10})F_2$) [1–2] применяется в промышленности в качестве материала, эксплуатируемого в агрессивных средах при высоких температурах. Изделия из него одновременно подвергаются и термическим, и механическим нагрузкам, поэтому исследования по выявлению закономерностей позволяющих обеспечивать высокий уровень механических свойств этого материала является актуальными.

Цель настоящего исследования выявить взаимосвязь свойств механических свойств литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита с параметрами его структуры.

Структура литого слюдокристаллический материал на основе калиевого фторфлогопита представлена пластинчатыми образованиями основной фторфлогопитовой фазы, идентифицируемой как слюда, стекло-фазой и сопутствующими минеральными фазами на основе энстатита. В изделиях характерна зонированность структуры, выделяют: корковую, транскристаллитную и центральные зоны. Эти зоны отличаются между собой размером пластинчатых составляющих фторфлогопита в структуре, прежде всего длиной, и их ориентированностью в пространстве, а также протяженностью, под которой подразумевается длина слоя структурной зоны в продольном среде отливки, она определяется только для контактной и транскристаллитной зоны.

Корковая зона образуется при контакте расплава слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита со стенкой формы или воздухом, ее максимальная протяжённость не превышает 1,5 мм, ее параметры, как правило, не влияет на показатели свойств материала. Наибольшее влияние на уровень механических свойств оказывают параметры структуры транскристаллитной и центральной зон. В таблице представлены сведения о показателях механических свойств образцов литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита с различными характеристиками структуры указанных зон.

Таким образом, установлено, что уровень механических свойств, при кортом величина предела прочности при сжатии достигает 48–55 МПа, при изгибе 14–16 МПа, и на разрыв 8–10 МПа обеспечивается следующими параметрами структуры: протяжённостью транскристаллитной зоны 1–1,5 мм, длиной пластинок фторфлогопита в этой зоне 0,1–0,5 мм и длиной пластинок фторфлогопита в центральной зоне 0,5–1,2 мм.

Таблица 1. Механические свойства литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита с различными характеристиками структуры

№	Характеристика структуры			Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности на разрыв, МПа
	Транскристаллитная зона		Центральная зона			
	Протяжённость, мм	Длина пластинок фтор-флогопита, мм	Длина пластинок фтор-флогопита, мм			
1	1,0–1,5	0,1–0,5	0,5–1,2	48–55	14–16	8–10
2	0,5–1,0	0,2–0,5	1,0–2,0	38–45	12–14	5–10
3	0,1–0,5	0,1–0,4	0,5–1,0	50–52	12–15	7–10
4	8,0–10,0	3,0–10,0	1,0–1,5	30–40	3–8	2–5

Список литературы

1. *Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Корост Д.В., Николаев М.М., Юдин М.В. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита // Вестник Пермского университета. Геология, 2013.– №2(19).– С.56–64.*
2. *Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Идентификация калиевого фторфлогопита опытной партии на предмет соответствия стандарту // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, 2018.– Т.20.– №3.– С.73–81.*

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛИТОГО СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО ФТОРФЛОГОПИТА

М.В. Юдин, А.М. Игнатова
Научный руководитель – д.т.н., профессор М.Н. Игнатов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский 39, iampstu@gmail.com

Литой слюдокристаллический материал на основе калиевого фторфлогопита ($KMg_3(Si_3Al)O_{10}F_2$) [1–3] используется для футеровки электролизёров при получении магния и титана. Поскольку данные условия эксплуатации являются агрессивными, важным показателем работоспособности материала является его коррозионная стойкость.

Целью настоящего исследования является определение коррозионной стойкости литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита.

Испытания проводили в течение 5–10 суток по методу ТУ 5714-489-05785388 на материалах с разной крупностью кристаллических структурных составляющих, предварительно, установленных методом петрографического анализа. Скорость коррозионного разрушения определяли как отношение глубины проникновения повреждения (трещин, раковин, переходных зон) в толщу образца ко времени испытаний. Значения скоростей коррозии и характер коррозионного разрушения литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита после испытаний на катоде в течение 10 суток приведены в таблице.

Установлено, что исследованный слюдокристаллический материал не имел видимых изменений по завершению испытаний независимо от крупности кристаллов, формирующих структуру материала. Глубина контактной зоны не превышала 0,5–0,8 мм. В этой зоне отмечается проникновение шлама и электролита в материал. Микроисследованиями установлено, что только в контактном слое имеется изменение структуры и фазового состава материала. Эти изменения обусловлены тем, что промежутки между кристаллами слюды заполнены электролитом и частицами с высокой отражательной способностью типа металла. Кристаллы слюды изменений не претерпели.

Таким образом, в совокупности испытания характеризуют литой слюдокристаллический материал на основе калиевого фторфлогопита как коррозионностойкий, что позволяет рекомендовать его для работы в качестве футеровки электролизёров. Наиболее предпочтительно использовать материал с мелкозернистой структурой.

Таблица 1. Характеристика коррозионной стойкости литого слюдокристаллического материала на основе калиевого фторфлогопита

Характеристика	Структура материала	
	Крупнозернистая (длина пластинки фторфлогопита более 3 мм)	Мелкозернистая (длина пластинки фторфлогопита менее 3 мм)
Изменение толщины образца, мм	0,1–0,6	0,0–0,4
Глубина пропитки, мм	0,5–3,0	0,3–1,5
Скорость разрушения, мм/сутки	0,02–0,3	0,01–0,04

Список литературы

1. *Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Корост Д.В., Николаев М.М., Юдин М.В. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита // Вестник Пермского университета. Геология, 2013.– №2(19).– С.56–64.*
2. *Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, 2017.– Т.19.– №2.– С.118–132.*
3. *Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Мониторинг традиционных огнеупоров и жаростойких бетонов для футеровки агрегатов производства магния и титана // Master's Journal, 2017.– №1.– С.73–81.*

Секция 2 Химия и химическая технология органических веществ и материалов

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИНА

В.И. Павловский

ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4, victor_ pavlovsky@mail.ru

Одной из важнейших задач биоорганической и медицинской химии является поиск эффективных и безопасных лекарственных средств. 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-оны применяются в медицинской практике как снотворные, противосудорожные, анксиолитические и анорексигенные средства. В настоящее время используется около 50 соединений, которые имеют в своей структуре 1,4-бензодиазепиновый фрагмент. Производные 1,4-бензодиазепина проявляют аффинитет к бензодиазепиновым (центральным и периферическим) рецепторам ЦНС, холецистокининовым ($ССК_1$ и $ССК_2$), брадикининовым и др. В связи с тем, что действие производных 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепинов опосредуется при помощи различных биомишеней, целесообразным является поиск соединений этого класса, которые могли бы быть использованы в разработке средств: для коррекции расстройств ЦНС, регуляции веса человека, высокоэффективных и безопасных анальгетиков нового поколения.

На основе изучения связи «структура-фармакологические свойства-аффинитет к бензодиазепиновым рецепторам» создан и внедрен в медицинскую практику гипноседативный препарат – Левана® IC, вызывающий сон близкий к естественному, обладающий высоким анксиолитическим эффектом (рис. 1).

В начале 2000 годов были установлены анальгетические свойства некоторых 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов. Это открыло новые горизонты по поиску и созданию эффективных и безопасных средств, которые не проявляют побочных эффектов присущих известным анальгетикам опиоидным и нестероидным противовоспалительным средствам (НПВС), поскольку до настоящего времени не найдено

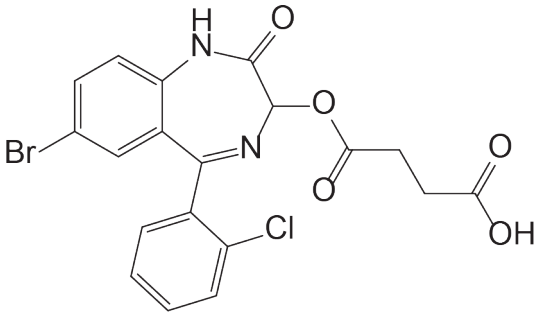


Рис. 1. *Структурная формула активного соединения гипноседативного препарата – Левана® IC*

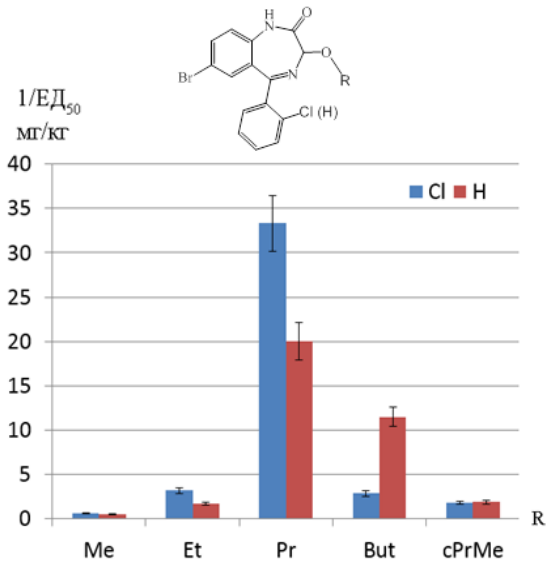


Рис. 2. *Зависимость анальгетической активности от структуры 3-алкокси-1,4-бензодиазепин-2-онов*

ефективних и безопасных анальгетических и противовоспалительных средств.

На основе молекулярного дизайна разработаны принципы создания высокоэффективных неопиоидных малотоксичных анальгетиков с использованием каркаса 1,4-бензодиазепин-2-она. Мишенью анальгетиков на основе 1,4-бензодиазепина является брадикинин. На рисунке 2 представлена зависимость анальгетической активности от структуры 3-алкокси-1,4-бензодиазепин-2-онов.

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Е.В. Третьяков[1,2], Н.М. Трошкова[1], Ю.А. Тен[1], Л.Ю. Гурская[1,2], С.И. Живетьева[1], И.А. Заякин[1,2], Е.В. Пантелеева[1,2], П.А. Федюшин[1]

[1]Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

[2]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, tretyakov@nioch.nsc.ru

Полифункциональные высокоспиновые органические молекулы и полимеры активно используются в области молекулярного дизайна магнетиков. В лекции будут представлены принципы конструирования высокоспиновых органических систем, современные подходы к их синтезу, наиболее интересные примеры магнитно-структурных корреляций.

Доклад посвящен обсуждению преимущественно полифункциональных нитронилнитроксилов и трет-бутил-арилнитроксилов как одних из наиболее востребованных классов соединений в области молекулярного дизайна магнетиков. Развитие их химии открыло новые возможности в создании высокоспиновых систем, компонентов спинтроники, гибридных материалов и молекулярных сенсоров. В частности, разработан новый подход к получению парамагнетиков, использующий литийпроизводное нитронилнитроксила, способное эффективно взаимодействовать с электрофилами, замещая атом водорода или фтора с сохранением парамагнитного фрагмента [1, 2].

Еще один эффективный способ получения высокоспиновых систем предполагает использование реакции кросс-сочетания с парамагнитными субстратами или комплексом золота, несущем нитронилнитроксильную группировку. Этот синтетический прием позволил синтезировать целый ряд синглетных и триплетных бирадикалов, а также полимерных структур [3, 4]. Так, в докладе обсуждается синтез стабильных графеновых нанолент и фигур с краями кресельного и зигзагообразного типа, магнитное состояние которых обеспечивают нитроксильные заместители. С использованием реакций кросс-сочетания получены графеновые полимерные материалы, модифицированные стабильными радикальными группировками, со средней длиной молекул ~100 нм. Показано, что в одной из полученных спин-меченой графеновой наноленте присутствует два типа обменно-связанных парамагнитных систем: нитронилнитроксильные группировки и магнитные краевые состояния. Время спиновой релаксации в этом материале составляет 1,1 мкс при 85 K и 0,55 мкс при 300 K. Эти времена заметно превышают характерные времена квантовой когерентности ~330 нс, и нам впервые удалось реализовать операции квантовой инверсии между краевыми и нитронилнитроксильными спинами графеновой наноленты, что с учетом ее высокой электропроводности открывает перспективы считывания током спиновых состояний или изменения спиновых состояний под действием проводящих электронов в спинтронных устройствах [5]. Для создания рабочих элементов таких устройств необходимо решить сложнейшую задачу разработки способов получения с атомарной и магнитной точностью графеновых нанолент с заданными магнитными и электрическими характеристиками, соответствующих теоретическим моделям [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-13-00173).

Список литературы

1. *Chupakhin O.N., Utepova I.A., Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V., Ovcharenko V.I. // J. Org. Chem., 2009.– Vol.74.– P.2870–2872.*
2. *Tretyakov E.V., Fedyushin P.A., Panteleeva E.V., Stass D.V., Bagryanskaya I.Yu., Beregovaya I.V., Bogomyakov A.S. // J. Org. Chem., 2017.– Vol.82.– P.4179–4185.*
3. *Tretyakov E., Keerthi A., Baumgarten M., Veber S., Fedin M., Gorbunov D., Shundrina I., Gritsan N. // Chemistry Open., 2017.– Vol.6.– P.642–652.*
4. *Haraguchi M., Tretyakov E., Gritsan N., Romanenko G., Gorbunov D., Bogomyakov A., Maryunina K., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Nishihara S., Inoue K., Okada K. // Chem. Asian J., 2017.– Vol.12.– P.2929–2941.*
5. *Slota M., Keerthi A., Myers W.K., Tretyakov E., Baumgarten M., Ardavan A., Sadeghi H., Lambert C.J., Narita A., Müllen K., Bogani L. // Nature, 2018.– Vol.557.– P.691–695.*
6. *Morozov V., Tretyakov E. // J. Mol. Model, 2019.– Vol.25.– P.58.*

ФЕРМЕНТЫ РЕПАРАЦИИ КАК МИШЕНЬ ПРИ ХИМИОТЕРАПИИ ГЛИОБЛАСТОМЫ

О.И. Яровая[1,2]

[1]Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

[2]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, ooo@nioch.nsc.ru

Традиционная химиотерапия онкологических заболеваний направлена на повреждение ДНК злокачественных клеток, и ее результат зависит от эффективности работы систем их репарации. Во многих раковых клетках активность отдельных ферментов репарации ДНК значительно превосходит параметры их функционирования в неопухолевых клетках (или в опухолевых клетках, чувствительных к химио- и радиотерапии), что приводит к резистентности таких опухолей к терапии. Глиобластома характеризуется высокой агрессивностью и плохим клиническим прогнозом. Инвазивный рост с отсутствием макроскопически выраженной границы между опухолью и нормальной тканью мозга исключает возможность радикального хирургического иссечения, а гематоэнцефалический барьер ограничивает спектр применяемых химиотерапевтических препаратов. Кроме того, клетки, находящиеся в зонах гипоксии, могут быть устойчивыми к лучевой и химиотерапии. Противоопухолевая терапия должна приводить к регрессии опухоли и обеспечивать как можно большую продолжительность безрецидивной выживаемости пациентов. Несмотря на то, что основным и наиболее эффективным на сегодняшний день методом лечения злокачественных новообразований головного мозга (глиобластомы) является хирургическое удаление опухоли, химиотерапия также является важной модальностью в терапии опухолей головного мозга. В 2005 году алкилирующий агент Темозоломид (Temodal) был одобрен для лечения впервые выявленных больных с глиобластомой. Рандомизированная фаза клинического исследования показала, что он добавил 2,5 месяца к медиане выживаемости пациентов. Однако более 50% опухолей обладают резистентностью к темозоломиду. связанной с репарацией вызванных темозоломидом повреждений ДНК.

Представленное исследование нацелено на поиск и выявление новых ингибиторов ферментов репарации, обладающих синергетическим (потенцирующим) эффектом в отношении известных химиотерапевтических препаратов, используемых для лечения глиобластомы.

Одной из наиболее изученных мишеней для создания противораковых препаратов является PARP1. PARP1 представляет собой ядерный белок, участвующий в детекции и репарации разрывов ДНК, вызванных ионизирующим излучением или алкилирующими ДНК агентами, такими как темозоломид. Три ингибитора PARP1 (олапариб, нирапариб, рукапариб) уже используются в клинике для лечения рецидивирующего рака яичников с мутациями в генах BRCA1/BRCA2, еще несколько находятся в третьей фазе испытаний. Еще одним ферментом,

который может служить молекулярной мишенью в терапии ГБМ является фермент тирозил-ДНК-фосфодиестераза 1 (Tdp1). Помимо способности удалять ковалентные аддукты Top1 и ДНК, Tdp1 может гидролизовать в ДНК АР-сайты (образующиеся в процессе BER) и индуцировать их репарацию. Эта активность особенно актуальна для репарации повреждений ДНК, инициированных монофункциональными алкилирующими агентами, такими как темозоломид.

Нами была синтезирована библиотека соединений на основе трициклического терпеноида дегидроабиетиламина. Были получены производные, включающие в структуру фрагменты мочевины и тиомочевины. Также были синтезированы соединения с двумя группировками мочевины, соединенные линкерами разной длины и типа. В результате скрининга было показано, что полученные мочевины и тиомочевины обладают способностью ингибировать фермент Tdp1 в концентрациях 0,09–3,7 ммоль. Наиболее эффективными ингибиторами оказались димерные мочевины и соединение, содержащее каркасный адамантановый фрагмент. Данные производные способны ингибировать фермент в концентрациях 90–190 нмоль.

Цитотоксические эффекты были изучены на широкой панели различных раковых линий, в их числе линии меланомы, глиобластомы, рака груди и др. Показано, что наиболее эффективные ингибиторы не обладают цитотоксическим эффектом на линиях глиобластомы до 100 ммоль. Установлено, что соединения лидеры проявляют синергизм в сочетании противораковым препаратом темозоломидом и усиливают его цитотоксичность в отношении клеток глиобластомы до 60%.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 5,6-ХИНОЛИНДИАМИНОВ

А.А. Абрамов, М.В. Кулагина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Гаврилова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, lebron6james23@mail.ru

Аминопроизводные хинолина проявляют различного рода биологическую активность. Так на основе 4- и 8-аминопроизводных хинолина созданы известные противопротозойные и антиревматоидные препараты, такие как хлорохин, плаквенил, хиноцид, примахин и др. Производные 6-хинолинамина также обладают фармакологической активностью [1, 2]. Известно, что введение объемного липофильного адамантильного фрагмента, способного к взаимодействию с липидами биологических мембран и гидрофобными фрагментами белков, может привести к модификации фармакологической активности [3]. В связи с этим, в последние годы наблюдается интерес к синтезу адамантанпроизводных аминохинолинов [4].

Ранее аминированием 5-нитрозо-6-гидроксихинолина первичными адамантилсодержащими аминами нами были получены N-(адамантил) алкилзамещенные 5-нитрозо-6-хинолинамины [5]. Наличие нитрозогруппы в 5-ом положении синтезированных соединений дает возможность получить новые хинолин-5,6-диамины, содержащие фармакофорную и легко модифицируемую первичную аминогруппу. Кроме того, орто-положение аминогрупп откроет путь для создания различных гетероциклических систем: имидазолов, хинаксолинов, триазолов и т.д.

Поэтому, с целью получения неизвестных ранее адамантилсодержащих 5,6-хинолиндиаминов, мы восстановили 5-нитрозо-6-хинолинамины 1a, b гидразингидратом над палладием

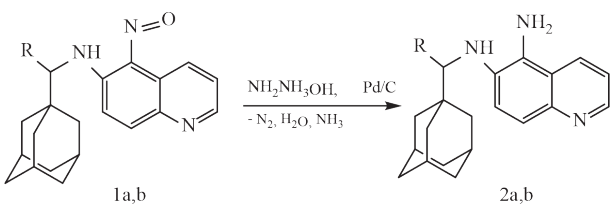


Схема 1. *1a, 2a R = H; 1b, 2b R = Me*

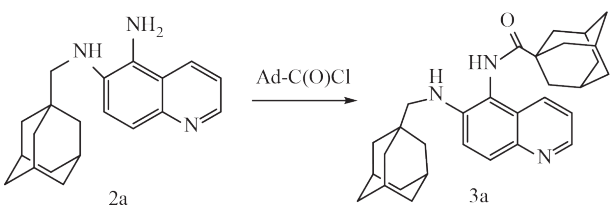


Схема 2.

на угле и получили кристаллические N6-(адамантан-1-ил)алкилхинолин-5,6-диамины (2a, b) с выходом 57–67% (схема 1).

Производные адамантан-1-карбоксамидов находят практическое применение в качестве фармакологических препаратов, например, антибиотик *Amantocilin*, противопаркинсоническое средство Dopamantine и др. [6].

В результате ацилирования хинолиндиамина 2a адамантан-1-карбонил хлоридом мы получили ранее неизвестный замещенный адамантан-1-карбоксамид 3a (схема 2).

Строение хинолиндиаминов 2 a, b и амида 3a подтверждают данные ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{1}H соединений 2 a, b присутствуют сигналы протонов первичной и вторичной аминогрупп. Сигналы протонов хинолинового фрагмента соединений 2 a, b смещены в сильное поле относительно аналогичных сигналов исходных нитрозосоединений и находятся в области 7,31–9,41 м.д. В ЯМР ^{13}C спектре соединения 3a сигнал карбонильного углерода наблюдается при 176,9 м.д.

Список литературы

1. *Misra R. N., Hopewell N. J. Pat. US 4814454, 1985.*
2. *Балтина Л.А., Толстикова Т.А., Попов В.Г., Зарудий Ф.А., Лазарев Д.Н., Толстиков Г.А. Пат. 1781225, 1990.*
3. *Багрий Е.Б. Адамантаны: получение, свойства, применение.– М.: Наука, 1989.– 264с.*
4. *Григорова О.К., Аверин А.Д., Абель А.С., Малошицкая О.А., Ковалев В.В., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. // Журнал органической химии, 2012.– Т.48.– №11.– С.1397–1411.*
5. *Ложечникова М.В., Матулявичюте В.А., Субоч Г.А., Гаврилова Н.А. // «Международный юбилейный конгресс «Фаворский 2017»: сборник тезисов докладов, 2017.– С.186.*
6. *Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов.– Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001.– 320с.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА «ТАМОКСИФЕН»

А.А. Агдарбек, Л.Ж. Жапарова, Е.М. Тажбаев

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, aagdarbek@gmail.com

Одной из основных задач современной медицины является продление действия препарата, используемого при лечении злокачественных опухолей. В настоящее время существует множество противоопухолевых препаратов, но их длительное применение приводит к выраженным побочным эффектам, что значительно снижает эффективность лечения. Проблема создания терапевтической системы, позволяющей доставлять лекарства в течение определенного периода времени, является важной в химиотерапии рака, так как его лечения требует многократного применения сильнодействующего препарата в течение суток. В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых форм противоопухолевых препаратов с целью снижения их токсичности и повышения терапевтического эффекта лекарства [1–2].

В настоящее время ученые сосредоточены на повышении эффективности существующих противоопухолевых препаратов путем создания лекарственного носителя на полимерной основе в виде наночастиц (НЧ) и нанокапсул. Эти системы обеспечивают длительное и контролируемое высвобождение лекарственного вещества из полимерных НЧ в пораженную раком ткань. В этой связи, учеными химического факультета Карагандинского Государственного университета имени академика Е.А. Букетова в течение последних двух десятилетий проводятся исследования, направленные на разработку новых форм для некоторых противоопухолевых и противотуберкулезных препаратов. Одним из объектов исследований в качестве лекарственного препарата нами для изучения выбран противоопухолевый препарат «Тамоксифен», который

является антиэстрогенным препаратом, способным останавливать деление клеток, в том числе, раковых, вызывая исчезновение опухоли. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию НЧ противоопухолевого препарата «Тамоксифен» на основе широко используемого полимерного носителя – полилактидгликолида (ПЛГ). Микро- и наночастицы на основе полилактидгликолида применяются для целенаправленного транспорта и пролонгированного высвобождения препаратов самого разнообразного назначения. Сополимер молочной и гликолевой кислот нетоксичен и в организме человека подвергается биодеградации с образованием молочной и гликолевой кислот.

Нами проведены исследования по иммобилизации противоопухолевого препарата «Тамоксифен» в наночастицы полилактидгликолида и подобраны оптимальные условия синтеза наночастиц с удовлетворительными характеристиками. Методом простой эмульсии получены наночастицы полилактидгликолида, иммобилизованные тамоксифеном с использованием различных концентраций ПАВ, в качестве которого испытан поливиниловый спирт (ПВС). Физико-химические характеристики полимерных наночастиц, были определены методом фотонной корреляционной спектроскопии. Найдено, что НЧ ПЛГ, с удовлетворительными характеристиками, образуются только при использовании 1 и 2%-ных растворов ПВС для получения устойчивых эмульсий. Так, средние размеры полученных частиц составили 485,2 и 779,2 нм, а значения полидисперсности – 0,054 и 0,244 при использовании 1 и 2%-ных растворов ПВС соответственно. Степень связывания противоопухолевого препарата «Тамоксифен» с НЧ ПЛГ, определенная с помощью УФ-спектрофотометрии составила 83 и 78% (соответственно), что указывает на перспективность данного способа иммобилизации Тамоксифена в НЧ ПЛГ.

Изучена кинетика in vitro высвобождения препарата из полимерных НЧ ПЛГ в условиях, моделирующие биологические, а именно, в фосфатно-буферном растворе при pH 7,4 и T = 37 °C. Результаты исследования показали, что процесс высвобождения тамоксифена из матрицы НЧ ПЛГ происходит довольно быстро и максимальное количество лекарства высвобождается на начальном этапе.

Таким образом, нами разработан способ получения НЧ ПЛГ, иммобилизованных противоопухолевым препаратом «Тамоксифен» с удовлетворительными физико-химическими параметрами и высокими значениями степени связывания, что позволяет использовать их в дальнейшем для транспорта лекарственного препарата.

Список литературы

1. *Kreuter J. Colloidal Drug Delivery Systems.– New York: Marcel Dekker, 1994.– 344pp.*
2. *Kingsley J.D., Dou H., Morehead J. // J. Neuroimmune Pharmacol, 2006.– №1.– P.340–350.*

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti_6Al_4V С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ

У.Р. Алашева, Е.В. Свиридова, Е.А. Чудинова
Научные руководители – к.х.н., доцент П.С. Постников; к.ф-м.н., с.н.с. М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, umut.alasheva_0707@mail.ru

В настоящее время арендиазониевые соли имеют широкое применение в реакциях ковалентной модификации поверхностей металлов, благодаря простоте использования, эффективности данного метода и возможности введения широкого ряда функциональных групп на поверхность. В данной работе были исследованы скэффолды на основе сплава титана ВТ6 (Ti_6Al_4V), изготовленные по технологии электронно-лучевого плавления на установке ARCAM A2 (Mölndal, Швеция) [1]. Данный метод позволяет создавать персонализированные имплантаты, т.е. непосредственно по размерам утраченной кости пациента.

В работе было предложено три метода активации реакции модификации с использовани-

ем 4-карбоксибензолдиазоний тозилата (АДТ) АДТ-COOH [2]: ультрафиолетовая (УФ), термическая и электрохимическая.

Для анализа модифицированной поверхности была определена ее смачиваемость, которая является значимым показателем, косвенно характеризующим биологическую совместимость и оказывающим влияние на адгезию и жизнеспособность клеток [3]. Определение угла смачивания поверхности скэффолдов осуществлялось с помощью прибора Easy Drop (Kruess, Германия).

Нами был разработан ряд методов модифицирования поверхности скэффолдов, существенно отличающихся по условиям и количеству функциональных групп. Так, функционализация поверхности с использованием УФ-облучения в качестве стимула приводила к значительным изменениям угла смачивания (от 81° для исходного материала до 34° для модифицированного).

Термический метод активации диазониевой соли не привел к значимым результатам. Величина измеренного угла смачиваемости составила лишь 80,7°±12,77°, что свидетельствует о практически полном отсутствии реакции.

Электрохимическая активация соли проводилась при наложении потенциала в трехэлектродной ячейке с одновременной регистрацией вольтамперных кривых. В работе использовались серебряный электрод сравнения Ag/AgCl, вспомогательный платиновый электрод, в качестве рабочего электрода – скэффолд. Эксперимент проводился в растворе соли с концентрацией 1 мМ. Наименьший угол смачиваемости показал образец после трехкратного модифицирования – 36,4°±9,14°.

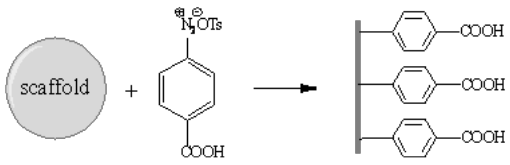


Схема 1. *Схема модификации поверхности скэффолдов с АДТ-COOH*

Как видно по полученным результатам, наименьший угол смачиваемости, т.е. улучшенная гидрофильность поверхности, наблюдалась у образцов после УФ- и электрохимической активации. Таким образом, исследование показало, что модификация поверхности АДТ-COOH значительно улучшает смачиваемость поверхности и позволяет рассматривать полученные образцы как перспективные материалы для дальнейших применений

Список литературы

1. *Koptioug A. et al. Additive manufacturing for medical and biomedical applications: advances and challenges // Materials science forum. Trans 2. Tech Publications, 2014.– Vol.783.– P.1286–1291.*
2. *Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Yang Min, Hwang Ho Yun, Kim Honyuk, and Chi Ki-Wan // Organic letters, 2008.– Vol.10.– №18.– P.3961–3964.*
3. *Rahmany M.B., Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: A review // Acta biomaterialia, 2013.– Vol.9.– №3.– P.5431–5437.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1-ОКСИДОПИРИДИНДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ

Н.С. Антонкин
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

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

Как известно, диазотирование 2- и 4-аминопиридинов, а также выделение таких солей диазония представляет существенные трудности из-за низкой устойчивости пиридин-2- и 4-диазоний иона, что во многом связано с электроноакцепторным влиянием азота цикла [1]. Однако, существуют методы, которые позволяют уменьшить это влияние, например, получение замещенных по атому азоту производных пиридина, в частности 1-оксид – и 1-метилпроизводных [2, 3, 4]. Некоторые работы показывают, что 1-оксидопиридин диазоний ионы относительно устойчивы как в растворе [2], так и в индивидуальном виде [6].

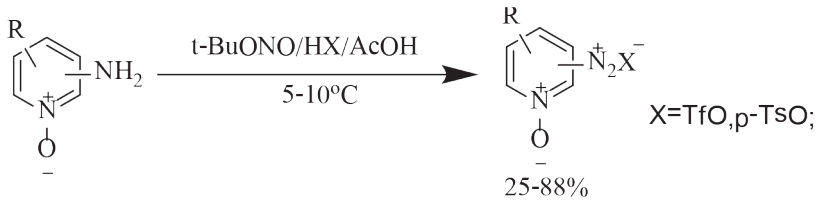


Схема 1.

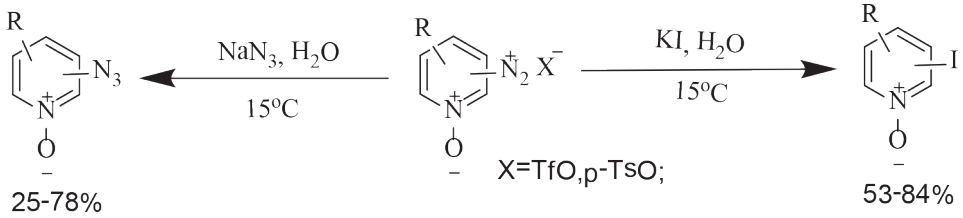


Схема 2.

Целью работы является синтез ряда 1-оксидопиридиндиазоний сульфонатов и исследование их физико-химических свойств.

Было продемонстрировано, что аминопиридин-1-оксиды превращаются в соответствующие 1-оксидопиридиндиазоний сульфонаты под действием системы TfOH(p-TsOH)/t-BuONO/AcOH (схема 1).

Полученные соли диазония были выделены в индивидуальном виде и исследованы современными физико-химическими методами.

Показано, что в присутствие нуклеофилов происходит дедиазотирование с превращением в соответствующие производные пиридин 1-оксида (схема 2).

Особый интерес для изучения представляют 1-оксидпиридин-2-диазоний сульфонаты в связи с известным равновесием [6] (схема 3). Нами

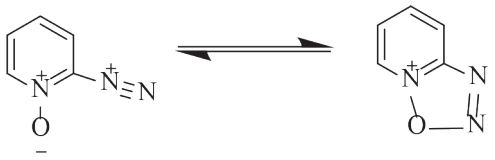


Схема 3.

было впервые продемонстрировано влияние противоиона на данное равновесие, что было подтверждено методом ЯМР на ядрах ^{1}H.

Таким образом, нами разработан метод получения 1-оксидопиридин-2-, -3- и -4-диазоний сульфонатов. Получены соответствующие азидо- и иодопиридин 1-оксиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-01097.

Список литературы

1. *Kalatzis E. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of α-and γ-amino-derivatives in dilute acid solutions // Journal of the Chemical Society B: Physical Organic, 1967.– P.273–277.*
2. *Kalatzis E., Mastrokalos C. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 4. Kinetics of the diazotisation of 2-and 4-aminopyridine 1-oxide // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1977.– №14.– P.1830–1835.*
3. *Kalatzis E., Mastrokalos C. Reaction of N-Heteroaromatic Bases with Nitrous-Acid. 8. Kinetics of the Diazotization of 1-Methyl-4-Aminopyridinium and 1-Methoxy-4-Aminopyridinium Perchlorate in Aqueous Perchloric-Acid //Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 1983.– Vol.1.– P.53–56.*
4. *Razus A. C. et al. Azulene-1-azopyridine 1'-oxides // Dyes and pigments, 2003.– Vol.57.– №3.– P.223–233.*
5. *Kalatzis E., Mastrokalos C. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 4. Kinetics of the diazotisation of 2-and 4-aminopyridine 1-oxide // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1977.– №14.– P.1830–1835.*
6. *Becker H.G.O., Böttcher H., Haufe H. 1, 2, 3, 5-Oxatriazolium-Salze Ein Beitrag zur Diazotierung von o-Amino-N-oxiden // Journal für Praktische Chemie, 1970.– Vol.312.– №3.– P.433–439.*

СИНТЕЗ 2-(АЛКИЛАМИНО)ЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ НАТРИЯ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА

И.Н. Ануарбекова
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. М.С. Муканова
АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, indikosha_1987@mail.ru

Среди широкого класса сероорганических соединений интерес исследователей привлекают производные дитиокарбаминовых кислот. Наличие в молекуле дитиокарбаматов двух атомов серы обусловливает их высокую биологическую активность. Широкое применение дитиокарбаматы находят в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, гербицидов и регуляторов роста растений. Так, используемые в сельском хозяйстве известные фунгициды – поликарбацин, цинеб, манкоцеб являются дитиокарбаминовыми производными этилендиамина [1]. В связи с этим этилендиамин является перспективным синтоном для создания новых химических средств защиты растений.

В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова проводятся исследования в области синтеза биологически активных веществ в ряду производных дитиокарбаминовых кислот. Синтезированы производные дитиокарбаматов, обладающих ростстимулирующей и флотационной активностью [2–4].

В продолжение наших исследований нами разработаны условия однореакторного синтеза новых дитиокарбаминовых производных на основе этилендиамина.

Синтез дитиокарбаматов 1,2 проводили взаимодействием эквимолярных количеств этилендиамина с алкилбромидами при температуре 50–60 °С с последующим взаимодействием с сероуглеродом при температуре 0–5 °С в присутствии гидроксида натрия в среде этилового спирта.

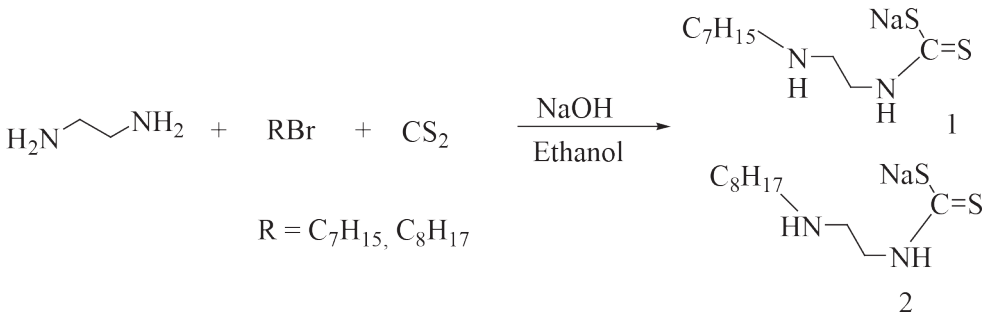
В результате синтезированы натриевые соли 2-(гептиламино)этил)дитиокарбамата и 2-(октиламино)этил)дитиокарба-мата 2 с выходами 60 и 63 %, соответственно.

Строение синтезированных дитиокарбаматов 1,2 установлено на основании анализа данных ИК-спектров и спектроскопии ЯМР ^{1}H.

В ИК-спектрах соединений 1,2 в области 3300–3500 см$^{-1}$ присутствуют полоса поглощения валентных колебаний NH группы. Полосы поглощения валентных колебаний C=S группы расположены в области 1420–1460 см$^{-1}$. Валентные колебания C-S связи проявляются в области 638–735 см$^{-1}$. В области 2887–2935 см$^{-1}$ проявляются полосы поглощения валентных колебаний C–H связей углеводородного радикала.

В спектрах ПМР дитиокарбаматов 1,2 сигнал протонов CH_3 групп проявляются в области 0,96–0,98 м.д. Протоны метиленовых групп резонируют в виде мультиплетов в области 1.1-2.6 м.д. Протоны NCH_2 групп резонируют в области 3,60–3,80 м.д. Сигнал в области 3,00 и 3,20 м.д. отнесены к протонам аминной и амидной NH групп.

В результате проведенных исследований установлено, что алкилирование и дитиокарбамилирование этилендиамина успешно протекает в условиях однореакторного синтеза с образованием 2-(алкиламино)этилдитиокарбаматов натрия.



R = C_7H_{15}, C_8H_{17}

Схема 1.

Список литературы

1. *Попов С.Я., Дорожкина Л.А., Калинин В.А. Основы химической защиты растений.– М.: Арт-Лион, 2003.– 208с.*
2. *Инновационный патент РК № 26587. Децил-овый эфир морфолилдитиокарбаминовой кислоты, обладающий пенообразующей способностью / Муканова М.С., Ержанов К.Б., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Муханова А.А. Опубл. 25.12.2012. БИ № 12.*
3. *Визер С.А., Акимбаева Н.О., Ержанов К.Б. Регуляторы роста растений, созданные в лаборатории химии физиологически активных соединений Института химических наук им. А.Б. Бектурова // Химический журнал Казахстана, 2016.– №4.– С.10–45.*
4. *Патент РК № 22965 N-(3-фенил-проп-2-ин-1-ил)-N-бутилдитиокарбамат натрия, обладающий корнеобразующей активностью / Ержанов К.Б., Акимбаева Н.О., Саурбаева Б.С., Ермагамбетов Р.Р., Олейченко С.Н., Кампитова Г.А. Опубл. 15.03.2012. БИ № 3.*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗИНОВ С 2-ГИДРОКСИМИНО-3-ОКСОБУТАНАЛЕМ

А.С. Ашихин

Научные руководители – к.х.н., доцент Е.С. Семиченко; к.х.н., доцент Т.А. Фроленко

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, imidazol5@yandex.ru

Ранее было показано, что 2-гидроксимино-3-оксобутаналь (1) вступает в реакцию с гидразином и фенилгидразином с образованием замещенных 4-нитрозо-1Н-пиразолов [1]. Нитрозопиразол также был получен из соединения (1) и адаматилгидразина [2]. Из функциональнозамещенных гидразинов ранее в реакцию с альдегидокетоном (1) вводились только бензоилгидразид и семикарбазид с образованием, соответственно, 2-гидроксимимино-3-оксобутилиденбензогидразида и семикарбазона 2-гидроксимино-3-оксобутаналя. Из последнего циклизацией получен 3-метил-4-нитрозо-1Н-пиразол-1-карбоксамид [3, 4].

До настоящего времени взаимодействия 4-метилбензоилгидразина с 2-гидроксимино-3-оксобутаналем не изучалось. Цель настоящей работы – исследование реакции 2-гидроксимино-3-оксобутаналя и 4-метилбензоилгидразина.

При добавлении к водному раствору 2-гидроксимино-3-оксобутаналя, полученного по методике [1] спиртового раствора эквимолярного количества 4-метилбензоилгидразина впервые синтезировали N'-(2-(гидроксиимино)-3-оксобутилиден)-4-метилбензогидразид (2).

Строение соединения (2) подтверждали данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии. В ЯМР ^{1}H спектре (DMSO-d_6) соединения (2) имеются синглетные сигналы протонов метильных групп с химическим сдвигом 2,38 м.д. и 2,41 м.д. Протоны бензольного ядра дают сигналы в области 7,34–7,87 м.д. Протон –NH группы дает уширенный синглет с химическим сдвигом 12,21 м.д. Сигнал протона =N–OH группы дает уширенный синглет с химическим сдвигом 13,22 м.д.

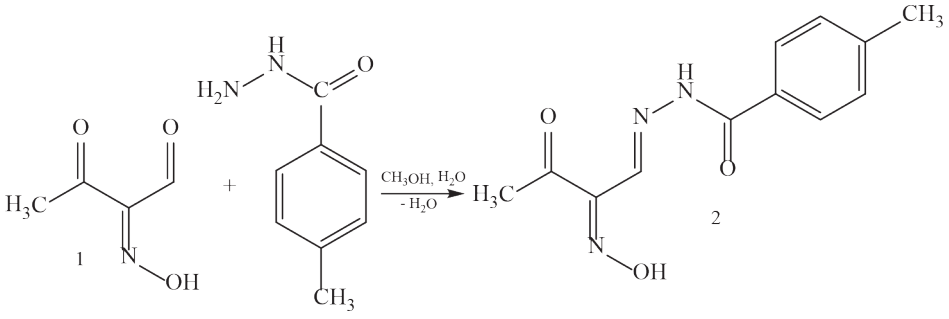


Схема 1.

Экспериментальная часть

N'-(2-(гидроксиимино)-3-оксобутилиден)-4-метилбензогидразид. К 4,5 мл водного раствора 2-гидроксимино-3-оксобутаналя, полученного по методике [1] из 1,32 г (10 ммоль) 4,4-диметоксибутан-2-она в 10 мл (10 ммоль) 1 нормальной соляной кислоты, затем при перемешивании прибавляли раствор 0,081 г (0,54 ммоль) 4-метилбензоилгидразина в 2 мл метанола. Через 30 мин. осадок отфильтровали. Выход продукта 0,121 г (93%), белый порошок, т.пл. 171-174°C. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2,38 с (3H, ArCH_3), 2,41 с (^{3}H, CH_3C=O), 7,34–7,87 м (4H, Наром.), 8,51 с (1H, N=CH), 12,21 уш.с (1H, NH), 13,22 уш.с (1H, NOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 21,3 (ArCH_3), 27,2 (CH_3C=O), 127,9 ($C^{2',6'}$), 129,0 ($C^{3',5'}$), 129,7 ($C^{1'}$), 137,0 (N=CH), 142,3 ($C^{4'}$), 151,0 (C=NOH), 163,4 (ArC=O), 195,5 (C=O).

Список литературы

1. *Семиченко Е.С., Фроленко Т.А., Роот Е.В., Субоч Г.А. // ЖОрХ, 2011.– Т.47, Вып.4.– С.615–616.*
2. *Семиченко Е.С., Субоч Г.А., Товбис М.С. Нитрозопроизводные азотсодержащих гетероциклических соединений.– Красноярск: СибГТУ, 2014.– 168с.– С.26.*
3. *Майорова В.П., Фроленко Т.А. // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки [Электронный ресурс]: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (17 мая 2018 г., Красноярск).– СибГУ им. М.Ф. Решетнева. Красноярск, 2018.– С.295.– Режим доступа: https://www.sibsau.ru/index.php/nauka-i-innovatsii/izdatelskaya-deyatelnost/materialy-nauchnykh-meropriyatij.*
4. *Авилович А.А., Майорова В.П. // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. ст. Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных (с международным участием) (15–16 мая 2015 г., Красноярск).– СибГТУ, 2015.– Т.2.– С.15–17.*

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ (I) И ТРИС(2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА

А.Ю. Баранов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.В. Артемьев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, andreibari@mail.ru

Люминесцентные материалы находят широкое применение во многих областях и современных технологиях [1], таких как: изготовление OLED устройств, детектирование биологически активных молекул, фотохимия. Последние десятилетия большое внимание привлекают комплексы Cu(I) ввиду их малой стоимости, сравнительно низкой токсичности и богатого структурного разнообразия.

В данной работе нами были синтезированы и исследованы новые люминесцентные комплексы на основе галогенидов меди (I) и трис(2-пиридил)фосфина. Для получения комплексов использовали как стандартный метод – проведение реакций в растворе, так и механохимический способ синтеза. В обоих случаях выходы комплексов количественные.

Структура синтезированных соединений установлена методами РСА, ЯМР, ИК и УФ-спектроскопии. Методами теории функционала плотности (TZP функционал) было изуче-

Таблица 1. Фотофизические характеристики комплексов $[Cu_2(Py_3P)_2Hal_2]$ при 300 К

Hal	λ_{max}, нм	Ф, %	τ, мкс	ΔE_{S-T}, (см$^{-1}$)	Фосфоресценция / ТАЗФ, (%)
Cl	525, 575	55	30	1530	60
Br	520, 570	43	40	1400	45
I	505, 545	38	90	1050	20

но их стереоэлектронное строение и проведена интерпретация наблюдаемых спектральных особенностей. Исследование фотофизических свойств соединений показало, что все три соединения обладают многополосной фотолюминесценцией, обусловленной одновременным наличием фосфоресценции и термоактивированной замедленной флюорес-ценции (ТАЗФ). В ряду $[Cu_2(Py_3P)_2Cl_2]$, $[Cu_2(Py_3P)_2Br_2]$, $[Cu_2(Py_3P)_2I_2]$ наблюдается гипсохромный сдвиг максимума полос эмиссии, снижение квантового выхода люминесценции и увеличение времен ее затухания (табл. 1). Однако, наиболее важным является то, что изменение природы галогена в данных комплексах позволяет модулировать соотношение ТАЗФ и фосфореценции при комнатной температуре.

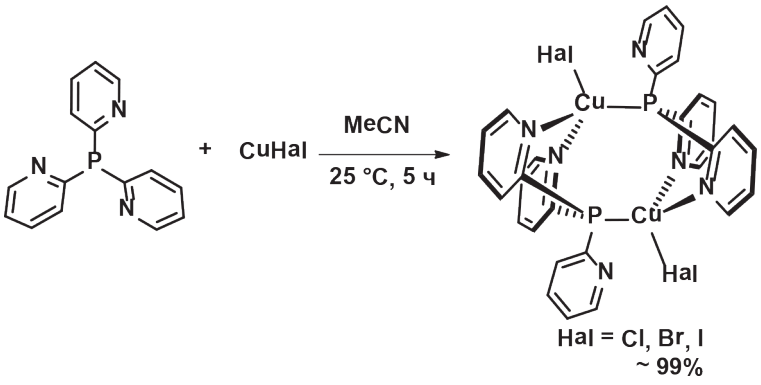


Схема 1.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10086).

Список литературы

1. *Tsuge K.; Chishina Y.; Hashiguchi H.; Sasaki Y.; Kato M.; Ishizaka S.; Kitamura N. // Coord. Chem. Rev., 2016.– Vol.306.– P.636−651.*

НОВЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАНОВ

Н.П. Бурлуцкий
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

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

Карбоновые кислоты представляют интерес как исходные соединения для получения сложных эфиров, амидов, галогенангидридов и других продуктов органического синтеза. Некоторые из пиразолсодержащих карбоновых кислот проявляют биологическую активность [1].

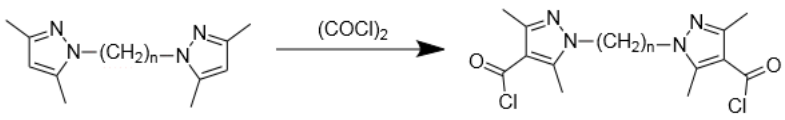
Гетероциклические соединения могут выступать как акцепторы ионов металлов, то есть как хелатирующие лиганды. В частности, N-гетероциклическими лигандами являются бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканы и их производные.

Данная работа посвящена получению новых пиразолсодержащих карбоновых кислот, ранее не описанных в научной литературе.

В качестве исходных соединений для получения карбоновых кислот использовались бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканы (производные бутана, пентана и гексана), полученные по методике, описанной в статье [2].

Для получения новых карбоновых кислот была разработана методика, основой которой послужил материал из научной статьи [3]. Хлорангидриды образуются по реакции с дихлорангидридом щавелевой кислоты (оксалилхлоридом):

Далее избыток метилового спирта нужно отогнать и прилить избыток дистиллированной воды до выпадения белого осадка карбоновой



где n = 4, 5, 6. Хлорангидриды превращаются в кислоты по реакции

Схема 1.

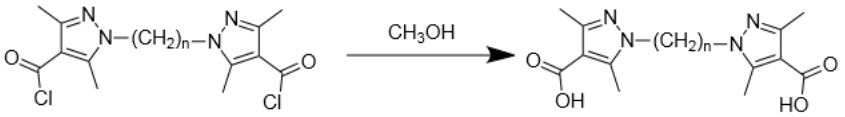


Схема 2.

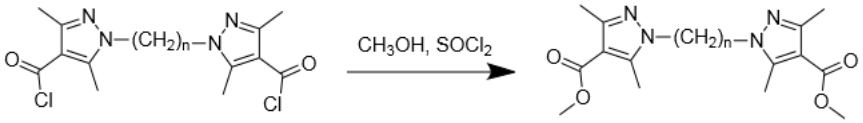


Схема 3.

кислоты, который отделяется от раствора на фильтре Шотта с последующей промывкой дистиллированной водой.

Попытка перевести дихлорангидриды в дикарбоновые кислоты водой без предварительного смешения с метиловым спиртом приводит к частичному декарбоксилированию продуктов до монокарбоновых кислот и даже до исходных веществ.

Для контроля процесса использовался анализ методом ГХ-МС. Для анализа пробу из реакционной массы необходимо превратить в сложный эфир:

Установлено, что реакция протекает полностью за 33 часа.

Таким образом были получены новые вещества: бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)бутан-4,4'-дикарбоновая кислота, бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пентан-4,4'-дикарбоновая кислота и бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)гексан-4,4'-дикарбоновая кислота.

Растворимость данных карбоновых кислот в диметилсульфоксиде позволяет изучить их структуру методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса. В воде, хлороформе и бензоле они не растворяются.

Провести анализ самих кислот методом ГХ-МС не представляется возможным. Для этого образцы кислот подвергаются этерификации с метиловым спиртом и тионилхлоридом по описанной выше реакции. Информация о масс-спектрах эфиров представлена ниже. Диметиловый эфир бис(3,5-диметилпиразол-1-ил) бутан-4,4'-дикарбоновой кислоты: 362 (молекулярный ион), 207, 195, 181, 167, 154, 123 (преобладающие ионы). Диметиловый эфир бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пентан-4,4'-дикарбоновой кислоты: 376 (молекулярный ион), 223, 209, 195, 181, 167, 154, 123 (преобладающие ионы). Диметиловый эфир бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)гексан-4,4'-дикарбоновой кислоты: 390 (молекулярный ион), 359, 237, 223, 207, 195, 181, 167, 154, 123 (преобладающие ионы).

Список литературы

1. *Jing Li, Fangping Wu, Xingguo Liu, Yake Zou, Huixiong Chen, Zheng Li, Lei Zhang. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2017.– Vol.140.– P.20–30.*
2. *Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. // European Journal of Organic Chemistry, 2007.– Vol.30.– P.5112–5116.*
3. *Потапов А.С., Домина Г.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д., Петренко Т.В. // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.318.– №3.– С.126–130.*

ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.А. Бычкова, И.А. Миронова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Я. Юсубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avan.95@bk.ru

В последнее время виден большой интерес к соединениям на основе поливалентного иода (СПИ) в органической химии, так как данные соединения обладают мягкими и селективными окислительными свойствам. Это подтверждает количество статей в журналах, рецензируемых базами Web of Science и Scopus. Соединения поливалентного иода имеют свойства, подобные переходным металлам, но применение первых в различных окислительных превращениях экологически более благоприятно. Они участвуют в различных реакциях окисления, такие как окисление спиртов, кетонов и других органических соединений. Окислительная циклизация альдоксимов является важным химическим превращением, приводящим к образованию гетероциклических соединений с кислородом и азотом в кольце, которые являются важными синтонами в биологически активных веществах [1].

Наиболее известными представителями СПИ являются IBX (2-иодоксибензойная кислота) и DMP (реактив Десс-Мартина), однако, они обладают некоторыми существенными недостатками, поэтому поиск новых окислительных реагентов, обладающих высокой активностью, селективностью и соответствующих принципам «зеленой» химии, является весьма актуальным. [2–5].

Нами была разработана новая методика синтеза водорастворимой 2-иодозилбензолсульфокислоты с использованием йодной кислоты (схема 1).

Окисление протекало при 60 °C и после 2 часов нагревания образовывалось соединение иода (III) – IBS-H. Так же нами был получен трифторметансульфонат гидрокси(2-сульфофенил)иодония (схема 2), с помощью которого альдоксимы и его производные легко циклизуются в бензопирано-2-изоксазолы (схема 3).

Бензопирано-2-изоксазолы были получены с хорошими либо отличными выходами в мягких условиях, при этом не требовалась их дополнительная очистка.

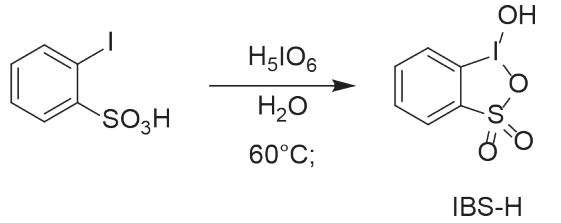


Схема 1. *Получение IBS-H*

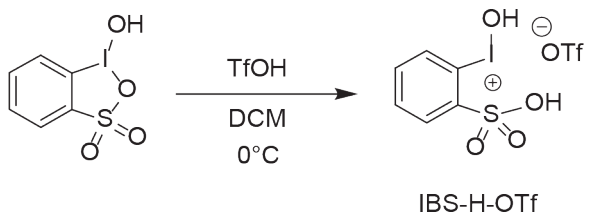


Схема 2. *Получение IBS-OTf*

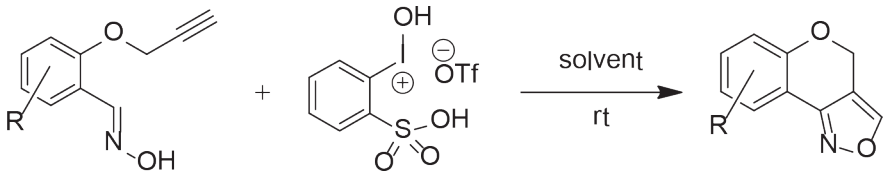


Схема 3. *Циклизация альдоксимов и его производных*

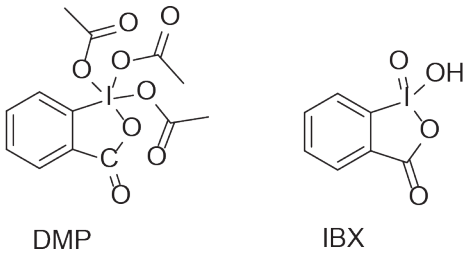


Рис. 1. *Соединения поливалентного иода*

Список литературы

1. *Uyanik M., Ishihara K. // Chem. Comm., 2009.– №16.– P.2086–2099.*
2. *Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– P.468.*
3. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. // Chem. Rev., 2016.– Vol.116.– P.3328–3435.*
4. *Dess D.B., Wilson S.R., Martin J.C. // JACS., 1993.– Vol.115.– P.2488−2495.*
5. *Chatterjee N., Pandit P., Halder S., Patra A., & Maiti D.K. // JOC., 2008.– Vol.73(19).– P.7775–7778.*

СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 4-(АРИЛИОДОНИЙ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ

К.А. Васильева, В.К. Легкодер
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

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

Стабильные внутримолекулярные диарилиодониевые соли вызывают интерес как соединения, обладающие рядом уникальных свойств и возможностью использования в дальнейших синтезах [1, 2].

В том числе и диарилиодониевые бензолсульфонаты могут представлять интерес как вещества, обладающие высокой селективностью в реакциях нуклеофильного присоединения. А также, для получения различных производных бензолсульфокислоты, которые трудно получить прямым синтезом [3].

Диарилиодониевые бензолсульфонаты – это устойчивые к влаге и воздуху соли, не токсичные, не требующие специальных условий хранения. Структура данных солей представлена на рисунке 1 и включает в себя два арильных компонента, один из которых содержит сульфогруппу, и положительно заряженный атом иода.

Целью данной работы являлось получения новых диарилиодониевых солей 4-(арилиодоний)бензолсульфонатов с использованием окислительной системы Oxone® и серной кислоты.

Схема получения показана на рисунке 2.

Синтез диарилиодониевых бензолсульфосолей включает в себя несколько стадий. Первая – сульфирование иодбензола, вторая – это стадия окисления иода до 3-х валентного состояния и последовательная реакция нуклеофильного присоединения арильного компонента. Проведение данного синтеза возможно как с выделением иодбензол сульфокислоты, так и с исключением данной процедуры, добавляя последовательно Oxone® и арилирующий агент в реакционную смесь.

Одно из преимуществ данного класса соединений – отсутствие дополнительного введения противоиона при их выделении из реакционной смеси, так как эту роль выполняет сульфогруппа. Таким образом, продукт выделяется простым добавлением воды. При этом диарилиодоний бензолсульфонаты растворимы только в полярных органических растворителях и нерастворимы в воде.

В качестве арильных компонентов были использованы следующие вещества:

R=Cl=27% R=$(CH_3)_3$=5%
R=CH_3=7% R=$CH(CH_3)_2$=63%

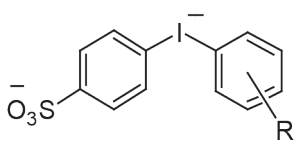


Рис. 1. *Общая структура диарилиодониевых бензолсульфонатов*

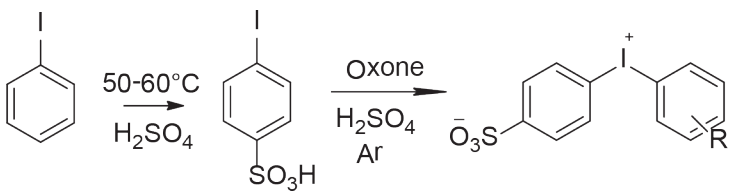


Рис. 2. *Схема получения диарилиодоний бензолсульфонатов*

Все образцы были подвергнуты ЯМР ^{1}H анализу, который подтвердил структуру полученных солей. И в настоящий момент проводится дальнейшие исследования структуры данного класса соединений.

Список литературы

1. *DesMarteau D.D., Pennington W.T., Montanari V., Thomas B.H. Iodonium zwitterions // Journal of fluorine chemistry, 2003.– 122.– 1.– 57–61.*
2. *Mei H., DesMarteau D.D. Bis (diaryliodonium) perfluorosulfonimide zwitterions as potential photo acid generators // Journal of Fluorine Chemistry, 2014.– 160.– 12–15.*
3. *Солдатова Н.С. Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей, иодиларенов и их производных: автореф. дис. ... к.х.н. / Н.С. Солдатова.– Томск: НИ ТПУ, 2018.– 22с.*

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА НА ОСНОВЕ 2-(2-ИОДПИРИДИЛ)-БЕНЗИМИДАЗОЛА

Ю.А. Власенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vyua_16@mail.ru

На сегодняшний день соединения поливалентного иода (СПИ) широко используются в органическом синтезе в качестве реагентов для различных селективных превращений сложных органических молекул благодаря своей экологической устойчивости и коммерческой доступности [1].

В то время как СПИ исследованы достаточно хорошо, в том числе и гетероциклические, производные поливалентного иода (III) со связью I-N изучены гораздо в меньшей степени, чем СПИ, содержащие связь I-O [1–2]. В частности, координация донорного атома кислорода с поливалентным иодониевым центром является

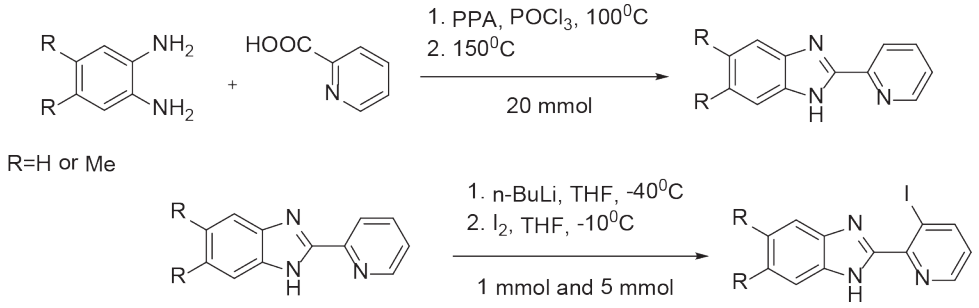


Схема 1.

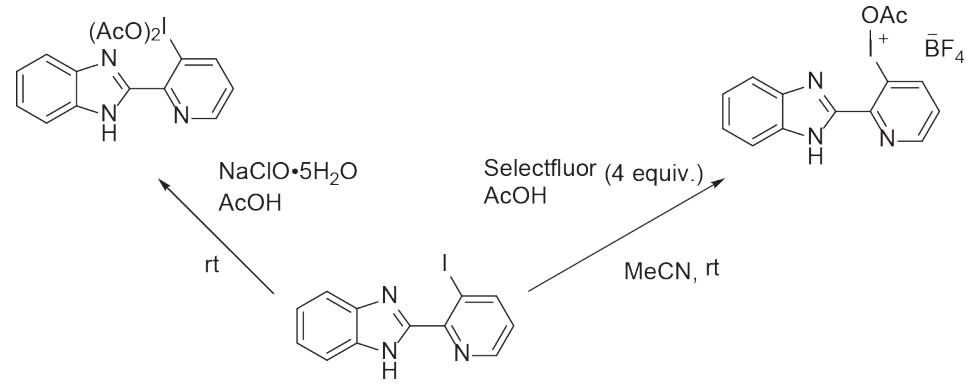


Схема 2.

общепринятой стратегией, в то время как подобная координация донорного азота встречается значительно реже [3–5].

В то же время, органические соединения, содержащие в своей структуре атом азота, являются отличными лигандами для переходных металлов. Переходные металлы в сочетании с производными поливалентного иода могут проявлять синергетический эффект, и быть более эффективными катализаторами для различных органических превращений [6].

2-(2-иодпиридил)-бензимидазол является весьма притягательным субстратом для получения СПИ, содержащих связь I-N, а также отличным лигандом для переходных металлов. Нам удалось разработать метод получения 2-(2-иодпиридил)-бензимидазолов, и показать возможность масштабирования методики получения.

Далее нами были разработаны методы получения производных поливалентного иода (III), содержащие в своей структуре связь между азотом и иодом, на основе 2-(2-иодпиридил)-бензимидазола.

Таким образом, нами были разработаны методы синтеза 2-(2-иодпиридил)-бензимидазолов и СПИ на их основе, которые являются весьма перспективными субстратами для реакций комплексообразования, и исследования реакционной способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 19-43-703004.

Список литературы

1. *Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev., 2008.– 108.– 5299.*
2. *Yoshimura A.; Zhdankin V.V. Chem. Rev., 2016.– 116.– 3328.*
3. *Aertker K., Rama R.J., Opalach J., Muniz K., Adv. Synth. Catal., 2017.– 359.– 1290.*
4. *Vlasenko Y.A., Postnikov P.S., Trusova M.E., Shafir A., Zhdankin V.V., Yoshimura A., Yusubov M.S., J. Org. Chem., 2018.– 83.– 12056.*
5. *Boelke A., Lork E., Nachtsheim B.J., Chem. Eur. J., 2018.– 24.– 18653.*
6. *Koller R., Stanek K., Stolz D., Aardoom R., Niedermann K., Togni A. Angew. Chem. Int. Ed., 2009.– 48.– 4332.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОТРИАЗОЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

С.В. Воробьев
Научный руководитель – д.х.н. В.Н. Кошелев

Российский Государственный Университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65, vorstepan@yandex.ru

Бензотриазол и его производные широко используются в качестве ингибиторов коррозии, УФ-стабилизаторов, как полупродукты в органическом синтезе и в производстве лекарственных средств [1, 2]. Фенолы известны своей способностью ингибировать процессы окисления и применяются в пищевой, нефтехимической и фармацевтической промышленности как антиоксиданты, позволяющие продлить срок эксплуатации товаров [3, 4]. Кроме того, доказано, что накопление в организме свободных радикалов приводит к оксидативному стрессу, который является причиной возникновения различных заболеваний, таких как диабет и рак. Есть данные об успешном применении фенольных соединений в комплексной терапии опухолевых заболеваний [5]. Таким образом, синтез новых производных фенолов, содержащих бензотриазольный фрагмент, является актуальной задачей органической химии.

В литературе есть данные о получении ряда производных фенолов, преимущественно, алкилфенолов, содержащих фрагмент бензотриазола, соединенный с ароматическим кольцом через CH_2-группу [6]. Нами были получены новые соединения, представляющие собой производные алкилфенолов – 2,4-ди-трет-бутилфенола, 2,3,5-триметилфенола, тимола, м- и п-крезолов. Алкилирующие реагенты – 1-гидроксиметил- и 1-хлорметилбензотриазол – были получены по известным методикам [7]. Применение описанного нами ранее [8] способа получения замещенных фенолов приводило к образованию продуктов с крайне низким выходом (менее пяти процентов). Применение системы, предложенной в работе [6] позволило увеличить выход

целевых соединений до 40–60%. Нами было показано, что сокращение времени реакции с 72 часов до десяти также приводит к увеличению выхода, а в случае 2,3,5-триметилфенола – и к уменьшению количества побочных продуктов.

Состав всех полученных веществ установлен с помощью элементного анализа, структуры синтезированных соединений доказаны методами ИК-Фурье спектроскопии, ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР-спектроскопии, для ряда веществ также был произведен рентгенодифракционный анализ. Прогноз острой токсичности для полученных соединений, выполненный с помощью программы «Pass-online» показал их безопасность (четвертый и пятый классы опасности). Интересно отметить, что, по сравнению с полученными нами ранее соединениями [8], содержащими в качестве гетероциклического фрагмента лактамы, в производных бензотриазола сигнал метиленового мостика – CH_2-группы – смещен в область слабого поля.

Список литературы

1. *Finšgar M., Milošev I. // Corrosion Science, 2010.– Vol.52.– P.2737–2749.*
2. *Fent K., Chewa G., Li J., Gomez E. // Science of the Total Environment, 2014.– Vol.482–483.– P.125–136.*
3. *Iverson F. // Cancer letters, 1995.– Vol.93.– №1.– P.49–54.*
4. *Koshelev V.N., Ivanova L.V., Alasadi R.T.Kh., Primerova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol, 2017.– Vol.60.– №3.– P.43–47.*
5. *Kim S.-G., Lee S.-W., Park Y.-W., Jeong J.-H., Choi J.-Y. // Oncology Reports, 2011.– Vol.26.– P.1527–1532.*
6. *Katritzky A.R., Lan X., Lam J.N. // Chem. Ber., 1991.– Vol.124.– P.1809–1817.*
7. *Liu W., Zhu K., Teat S.J., Dey G., Shen Z., Wang L., O'Carroll D. M., Li J. // J. Am. Chem. Soc., 2017.– Vol.139.– P.9281–9290.*
8. *Воробьев С.В., Примерова О.В., Кошелев В.Н., Иванова Л.В. // Бутлеровские сообщения, 2018.– Т.55.– С.124–132.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ БУТАДИИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин, М.Е. Трусова
Научный руководитель – д.х.н. М.Е. Трусова

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

Полимеры, содержащие в качестве структурных звеньев стабильные органические радикалы, имеют широкий спектр применения [1, 2]. Одним из методов получения полимеров является топохимическая полимеризация. Особое внимание привлекает топохимическая полимеризация бутадиинов, поскольку они позволяют получить регулярную, высокоупорядоченную структуру полимера [3]. Нами было предположено, что использование 1,3-бутадиин-содержащего вердазильного радикала для проведения топохимической полимеризации позволит получить полимер с высоким спин-спиновым взаимодействием.

Целью данной работы является проведение топохимической полимеризации бутадииновых производных на основе 6-оксовердазильных радикалов и изучение их физико-химических свойств.

Нами была выбрана стратегия постадийного синтеза терминального бутадиинового 6-оксовердазильного радикала. В качестве исходного субстрата использовали 4-бромбензальдегид 1. Согласно известному протоколу был получен

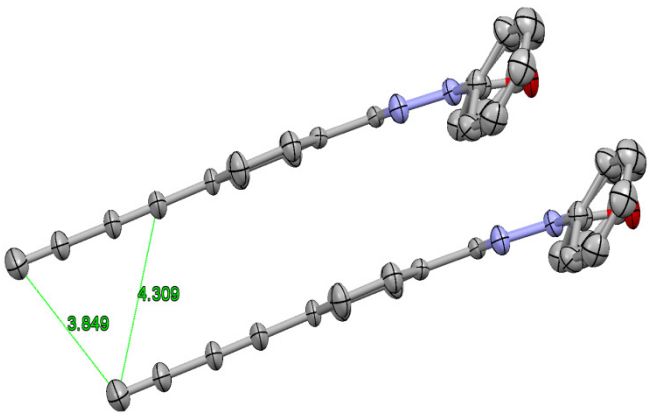


Рис. 1. *Структура полученного соединения 8*

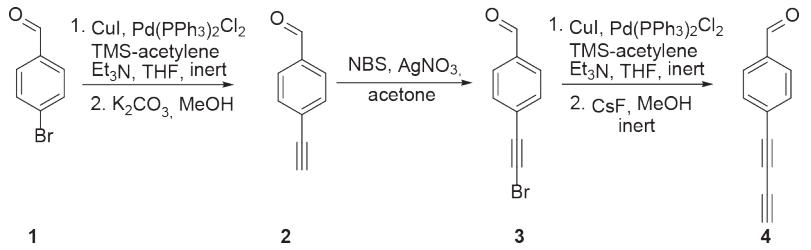


Схема 1. *Получение 4-(1,3-бутадиин)-1-формил-бензола*

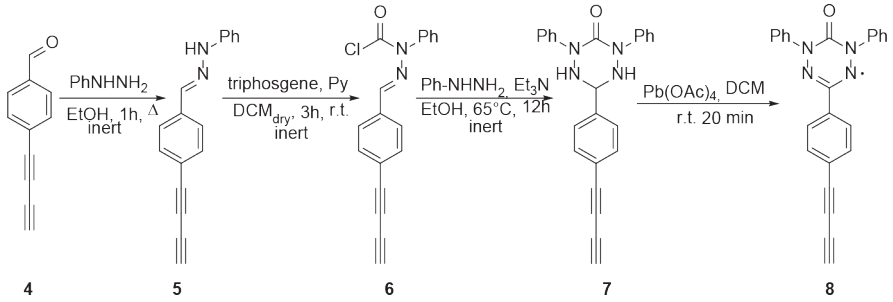


Схема 2. *Получение терминального бутадиинового вердазильного радикала*

4-(1,3-бутадиин)-1-формил-бензол 4 с хорошим выходом [4].

На следующей стадии соединение 4 вводилось в реакцию конденсации с фенилгидразином, в результате чего был получен гидразон 5. Далее соединение 6 получали с помощью реакции хлоркарбамоилирования трифосгеном в присутствии пиридина, затем формировали цикл за счет второй молекулы гидразина с образованием тетразинан-3-она 7. Полученное соединение 7 окисляли тетраацетатом свинца (IV) в вердазильный радикал 8.

Далее был проведен рентгеноструктурный анализ для изучения параметров упаковки. Монокристаллы были получены по методу медленного испарения хлористого метилена из смеси CH_2Cl_2 – гептан.

Межслоевое расстояние 3,8 Å соответствует требуемой величине (4,9 Å), а взаимное смещение двух молекул друг относительно друга (4,3 Å) превышает необходимое значение (3,4 Å) [3], вследствие чего расстояние между реакционными центрами велико, что затруднит проведение топохимической полимеризации. В связи с этим в дальнейшем необходимо подобрать условия выращивания монокристаллов.

Работа выполнена при поддержке госзадания «Наука» 4.5924.2017/Б4 (3.1760.РЗБ 2017).

Список литературы

1. *Chae I.S., Koyano, M., Sukegawa, T., Oyaizu, K., Nishide, H. // Journal of Materials Chemistry A., 2013.– Vol.1.– №34.– P.9608–9611.*
2. *Yonekuta Y., Susuki, K., Oyaizu, K., Honda, K., Nishide, H. // Journal of the American Chemical Society, 2007.– Vol.129.– №46.– P.14128–14129.*
3. *Lauher J.W., Fowler F.W., Goroff N.S. // Accounts of chemical research, 2008.– Vol.41.– №9.– P.1215–1229.*
4. *Singha R., Ray J.K. // RSC Advances, 2014.– Vol.4.– №83.– P.44052–44055.*

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОНОСИТЕЛЕЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА «ЦИКЛОФОСФАМИД»

Н.Ж. Газизова, Т.С. Жумагалиева, Е.М. Тажбаев

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, gazizovanz@gmail.com

На сегодняшний день одной из актуальных задач медицины и фармации является оптимизация свойств и биодоступности современных лекарственных средств. Это достигается получением полимер-иммобилизованных комплексов лекарственных препаратов на основе биосовместимых природных и синтетических полимеров. Данная система конструируется с использованием технологического приема, обеспечивающего оптимальные условия транспорта биологически активных веществ в орган-мишень. В связи с этим, нашей задачей являлось исследование возможности создания новой наносомальной формы противоопухолевого препарата «Циклофосфамид» на основе природного полимера – полимолочной кислоты. Для инкапсулирования циклофосфамида в наночастицы полимолочной кислоты использовался метод наноосаждения, называемый также методом смещением растворителя и разработанный Фесси и др. [1]. Он является одним из наиболее простых способов получения наносфер. Этот способ включает нанопреципитацию предварительно сформированного полимера из органического раствора, в котором его удерживают путем диффузии органического растворителя в водной среде в присутствии поверхностно-активного вещества. Из-за того, что для образования наночастиц не требуется никакого внешнего ввода энергии (например, не требуется гомогенизации, или ультразвуковой обработки), наноосаждение можно рассматривать как мягкую и быстропроизводимую процедуру с небольшими требованиями к оборудованию и низкими энергетическими затратами. В отличие от диффузии эмульсии/растворителя, поверхностно-активные вещества могут и не требоваться, которые могут влиять на характеристики поверхности или вызывать токсические эффекты [1, 2].

В качестве органического растворителя был выбран диметилсульфоксид (ДМСО). Растворимость полимеров в ДМСО выше, чем в хлороформе, а также данный растворитель смешиваем с внешней фазой, в нашем случае с дистиллированной водой. Это приводит к наиболее быстрой диффузии двух фаз и образованию наноразмерных частиц. А в качестве ПАВ использовали Tween 80 концентрации 0,5 %; такое количество Твина достаточно для получения небольших наночастиц полимолочной кислоты и позволяет удалить избыток ПАВ центрифугированием и промыванием [3].

Средние размеры частиц и полидисперсность наночастиц полимолочной кислоты, загруженных лекарственным средством, по оценкам рассеяния лазерного излучения составил 150–200 нм с относительно узким распределением частиц по размерам для всех композиций (значения PDI 0,170–0,390), что указывает на перспективность метода наноосаждения для иммобилизации лекарственного препарата «Циклофосфамид» в наночастицы полимолочной кислоты.

Выход наночастиц относительно стабилен во всех десяти соотношениях и составил 43–65 %. Степень связывания лекарства с полимером в первых четырех соотношениях от 1 : 1 до 1 : 4 довольно низкая, это обуславливается недостаточным количеством полимера к лекарству, вследствие чего происходит потеря лекарства в водную среду. Наиболее максимальное значение степени связывания и степени загрузки достигнуты при использовании соотношений полимера к лекарству 1 : 9 и 1 : 10.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами получены следующие результаты: синтезированы наночастицы полимолочной кислоты, иммобилизованные циклофосфамидом методом наноосаждения с удовлетворительными физико-химическими характеристиками. Степень связывания противоопухолевого препарата «Циклофосфамид» с полимером достигла 80 %, а степень загрузки составила 13,5 %.

Список литературы

1 *H. Fessi, F. Puisieux, J.-P. Devissaguet, N. Ammoury, and S. Benita// Int. J. Pharm, 1989.– 55:R1–R4.*

2 *C. Vauthier, E. Fattal, and D. Labarre. Biomaterial Handbook-Advanced Applications of Basic Sciences and Bioengineering.– New York: Marcel Dekker, 2004.– P.563–598.*

3 *Giannavola C., Bucolo C. Maltese A., Paolino D.,Vandelli M.A., Puglisi G., Lee V.H., Fresta M. // Pharm. Res., 2003.– 20.– 584–590.*

СИНТЕЗ НОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ЛУПАНОВОГО РЯДА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПО ЦИКЛУ А

М.А. Громова

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Ю.В. Харитонов

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, timoshenko_m_a@mail.ru

Бетулиновая кислота проявляет высокую противоопухолевую и противовирусную активности. Модификацией данного соединения по атомам углерода C(2), C(3), C(17) и C(28) синтезированы значительно более активные цитотоксические агенты чем исходный тритерпеноид. Не менее перспективным направлением является структурная модификация по атому углерода C(2) цикла A. Описаны производные лупановых тритерпеноидов по положению C(2), обладающие более высокой антипролиферативной активностью в отношении опухолевых клеток человека относительно бетулоновой кислоты [1]. В настоящей работе нами представлены результаты исследования по разработке способов получения новых производных бетулиновой кислоты по атомам углерода C(2) и C(3) с потенциально значимыми свойствами для медицины.

Синтез C(2)-аминометильных производных бетулиновой кислоты выполнен в две стадии, включающих реакцию Манниха эфира бетулоновой кислоты 1 и последующее восстановление образующегося β-аминометилкарбонильного соединения. Реакцию Манниха проводили с использованием метилениминиевой соли, генерируемой in situ из бис(аминодиалкил)метана и хлористого ацетила в дихлорметане. Восстановление кетона осуществляли боргидридом натрия в смеси метанола с хлористым метиленом. Преобладающим региоизомером во всех случаях был продукт C(2)α–аминометилирования 2.

3β-Метокси-3α-фенилэтинилпроизводное эфира бетулиновой кислоты 5 при обработке эфиратом трехфтористого бора давало 3α-фенилэтинил-3-дезокси-2,3-дигидроаллобетулин 7; в присутствии хлорида золота и трифлата серебра получали продукт Δ2,3-элиминирования 6. В синтезе алкинильного производного бетулиновой кислоты 5 проводили взаимодействие тритерпеноида 1 с фенилацетиленидом лития, затем полученный спирт 4 метилировали йодистым метилом в ацетонитриле в присутствии гидрида натрия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект № 17-43-543235) и гранта РНФ (проект № 18-13-00361).

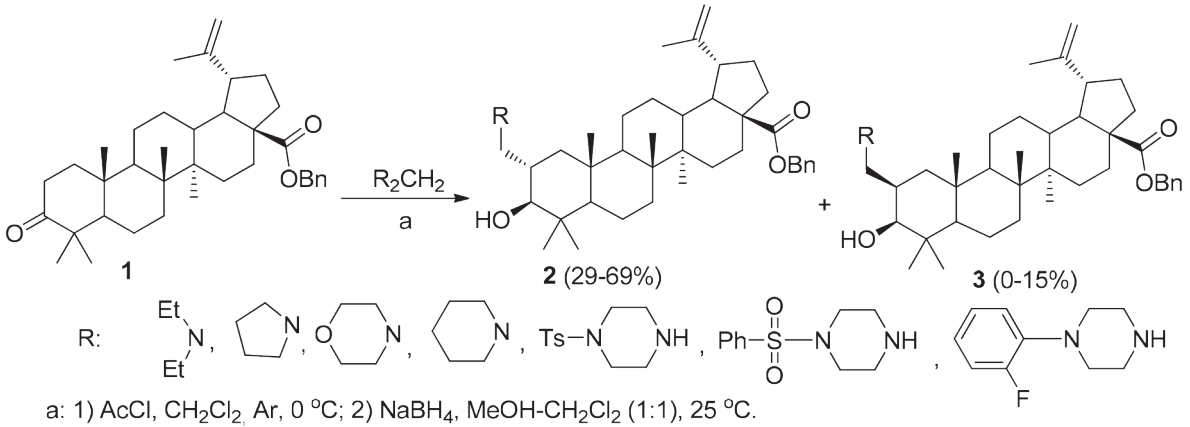
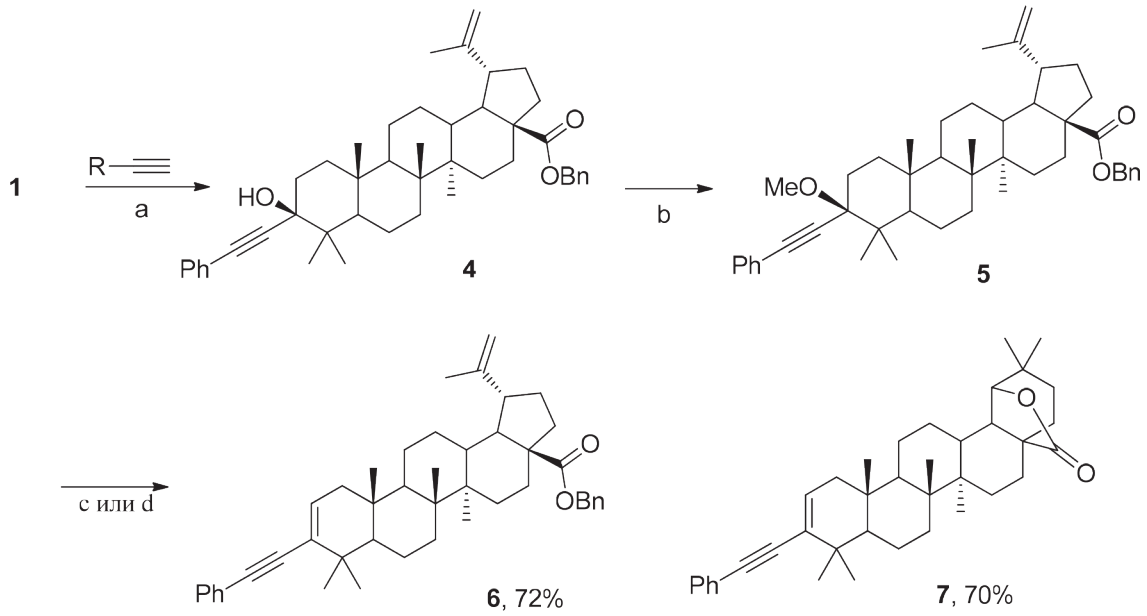


Схема 1.



a: BuLi, ТГФ, -78 °C; b: NaH, MeI, MeCN, Ar, кип. 14 ч.; c: BF_3*OEt_2, CH_2Cl_2, 0 °C; d: $AuCl_3$, AgOTf, толуол, Ar, 25 °C.

Схема 2.

Список литературы

1. *You Y.-J. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2003.– Vol.13.– P.3137–3140.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТ С НАНОЧАСТИЦАМИ Si/SiO_2, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

А.А. Грушевская, С.В. Юнакова, А.В. Ли
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.И. Изаак

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

Кремний относится к числу эссенциальных элементов для высших животных и человека. Исследования взаимодействий между биомолекуами и наночастицами оксида кремния вызывают научный интерес в таких областях, как химия пребиотиков, бионанотехноло-гии, адресная доставка лекарств.

В то же время постоянно появляются новые кремниевые материалы, структура и свойства которых являются уникальным. Так, методом лазерной абляции были синтезированы наночастицы размером 5–10 нм, ядро которых состоит из элементного кремния, а оболочка – из его оксида (рис. 1) [1]. Преимуществом данного материала является высокая чистота и наличие элементного кремния, что предполагает возможность окислительно-восстановительных реакций. Поэтому исследование его взаимодействия с элементами живых систем является актуальным. В данной работе исследовано взаимодействие аминокислот различного типа с наночастицами Si/SiO_2, синтезированными методом лазерной абляции.

Аминокислоты имеют основные амино-группы, кислые кар-боксильные группы и группы, характерные для конкретных моле-кул. В зависимости от величины pH амино- и карбоксильные группы могут протонироваться и депротонироваться: $NH_2 \leftrightarrow NH_3^+$, $COOH \leftrightarrow COO^-$, при этом заряд молекулы в может меняться от положительного до отрицательного. В качестве аминокислот в данной работе исследовались L-аргинин, L-лизин, L-пролин и L-метионин, отличающиеся как количеством аминогрупп, так и составом основ-ной цепи.

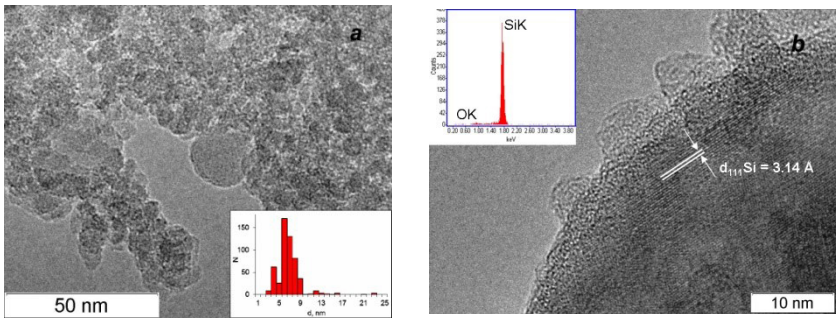


Рис. 1. *ПЭМ-изображение и элементный состав наночастиц Si/SiO_2, синтезированных методом лазерной абляции*

В качестве метода исследования использовались ИК- спектроскопия. Получение спектров проводилось в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. В 50 мл водной дисперсии нано-частиц, содержащей 100 мг/л твердой фазы, вносился порошок аминокислоты в количестве 0,01 г.

Далее смесь выдерживалась в течение 10 суток до установления сорбционного и химического равновесия. Твердая фаза отделялась ультрацентрифугированием и высушивалась на поверхности кристалла НПВО-приставки, после чего проводились измерения на ИК-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher). На рис. 2 приведены ИК-спектры образцов.

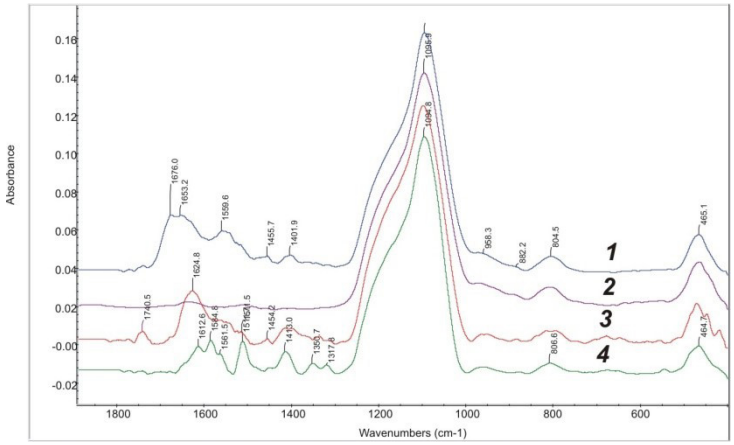


Рис. 2. *Фрагменты ИК-спектров образцов, содержащих аргинин – 1, лизин – 2, пролин – 3, метионин – 4*

Видно, что помимо основных полос, принадлежащих SiO_2: 1095, 969, 805, 465 $см^{-1}$ для всех образцов, кроме содержащего лизин, в спектрах присутствуют характерные сигналы от амино- и карбоксильных групп аминокислот в области 1300–1800 $см^{-1}$, что говорит о том, что они сорбируются на поверхности частиц. Кроме того, было отмечено, что в дисперсиях, содержащих аргинин и лизин, наблюдается обесцвечивание, связанное с окислением элементного кремния. Вероятно, это связано с растворением защитной оксидной оболочки и окислением кремния водой, либо гидроксид-ионами.

Список литературы

1. *Svetlichnyi V.A., Izaak T.I., Lapin I.N., Martynova D.O., Ston-kus O.A., Stadnichenko A.I., Boronin A.I. //Advanced Powder Technology, 2015.– 26.– P.478–486.*

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ТРИТЕРПЕНОИДА БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕЗЫ КИРГИЗСКОЙ *Betula kirghisorum*, ЭНДЕМИЧНОГО РАСТЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

О.В. Демец

Научные руководители – д.х.н., в.н.с. А.А. Бакибаев; к.х.н., доцент Р.З.Касенов

Карагандинский государственный технический университет
100027, Казахстан, г. Караганда, Бульвар Мира 56, sweetc7@mail.ru

На территории Каркаралинского государственного национального природного парка, расположенного на территории Карагандинской области Республики Казахстан, в ноябре 2018 года было собрано сырье березы киргизской.

Из березы киргизской методом экстракции с последующей перекристаллизацией из изопропилового спирта был выделен бетулин. В качестве сырья использовали внешнюю часть коры березы (бересту) *Betula kirghisorum*. Бересту измельчали до частиц размером 5–8 мм, сушили при 100 °С до постоянного веса.

Экстракцию проводили по известной методике [1] В круглодонную колбу объемом 2 литра, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 400 грамм сырья. В колбу приливали 300 мл 20 % раствора гидроксида натрия и 750 мл изопропилового спирта. Затем реакционную смесь кипятили на водяной бане в течение 5 часов при интенсивном перемешивании. После кипечения реакционную массу быстро отфильтровывали от остатков негидролизованной бересты на воронке Бюхнера. В фильтрате образовался кремовый хлопьевидный осадок. Фильтрат охладили и перенесли на бумажный фильтр. Осадок, не прошедший через фильтровальную бумаге, высушили. Получили порошок желтого цвета.

Перекристаллизацию продукта проводили в изопропиловом спирте. В термостойкий стакан помещали полученный желтый порошок, приливали изопропиловый спирт и кипятили в течение 10 мин. до полного растворения осадка. Горячий раствор перенесли на бумажный фильтр. Полученный фильтрат охлаждали и оставили на 12 часов для кристаллизации. Выпавший хлопьевидный осадок отфильтровали, высушили до постоянного веса. Перекристаллизацию продукта проводили до получения белого аморфного вещества несколько раз.

Бетулин идентифицировали методом ТСХ на пластинах Silufol и анализировали с использованием методов ИК-спектрокопии, ВЭЖХ. В качестве стандарта использовали образец бетулина, предоставленный учеными Томского государственного университета РФ.

Регистрацию ИК – спектров проводили на Фурье – спектрометре марки ФСМ – 1201, в диапазоне длин волн 500–4000 $см^{-1}$ в таблетках бромида калия (рис. 1).

С помощью характеристических частот полос поглощения было определено наличие в молекуле различных групп атомов и связей, характерных для молекулы бетулина [2].

ВЭЖХ исследование вещества проводилось с помощью жидкостного хроматографа

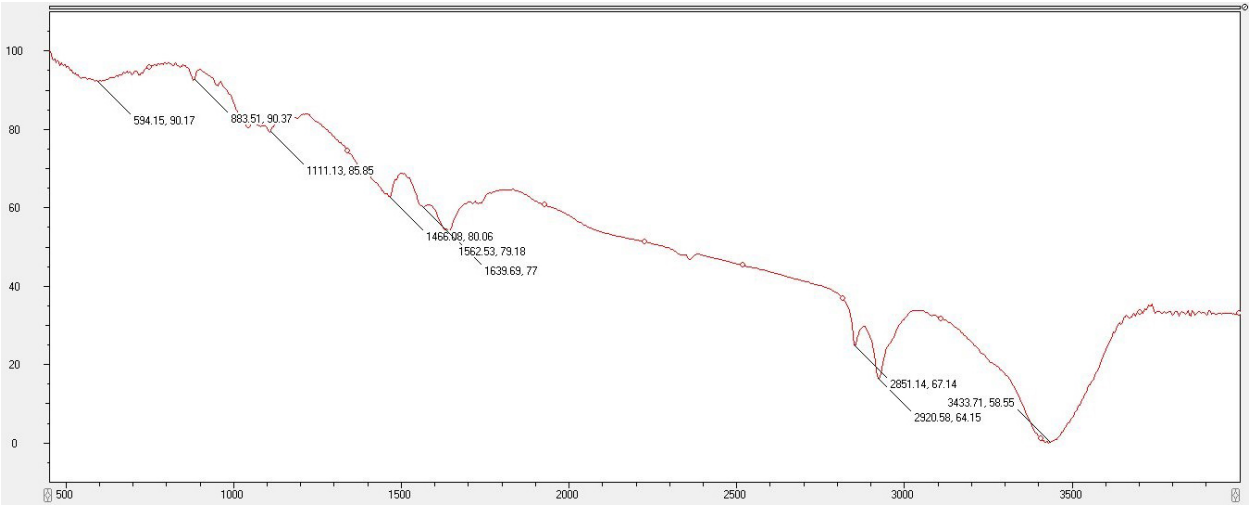


Рис. 1. *ИК – спектр образца вещества*

Shimadzu LC-20 Prominence. Температура плавления, определенная на приборе Stuart SMP 10, составила 243 °С.

Из березы киргизской бетулин выделен впервые.

Список литературы

1. *Левданский В.А., Левданский А.В. Экстракция бетулина алифатическими спиртами С3–С4 из бересты березы, гидролизованной в водном растворе щелочи // Химия растительного сырья, 2014.– №1.– С.131–137.*
2. *Толстиков Г.А. Х Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития, 2005.– №13.– С.1–13.*

СИНТЕЗ АРИЛСУЛЬФОНАТОВ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИЮ ДИАЗОТИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

К.Д. Ерин, А.Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н.М. Кижнера, Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kde2@tpu.ru

Сульфонатные группы – п-толуолсульфонатная (тозилатная) и трифторметансульфонатная (трифлатная) являются хорошими уходящими группами и относительно легко могут быть заменены на другие функциональные группы, что широко используется для проведения реакций нуклеофильного присоединения и Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания [1, 2].

Одним из самых распространенных методов синтеза арилсульфонатов , в частности арилтрифлатов, является их получение реакцией фенолов с ангидридом сульфокислоты в присутствии основания [3].

Для проведения данного исследования за основу была взята работа M. Barbero и соавторов [4], где арилтрифлаты были получены разложением солей диазония в присутствии трифторметансульфокислоты.

Таким образом, целью данной работы является разработка метода получения ряда арилсульфонатов из стабильных солей диазония в присутствии сульфокислот.

На данный момент были получены п-бромфенил трифторметансульфонаты (3a) из п-бромфенилдиазоний-п-толуолсульфоната (2a), п-ромфенилдиазоний-трифторметансульфоната (2b) и п-бромфенилдиазоний-камфоросульфоната (2c) с выходами 67%, 81,5% и 70% соответственно (схема 1).

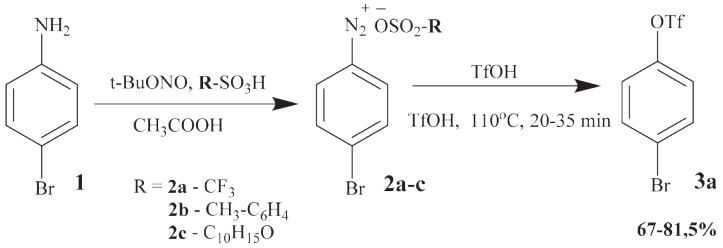


Схема 1.

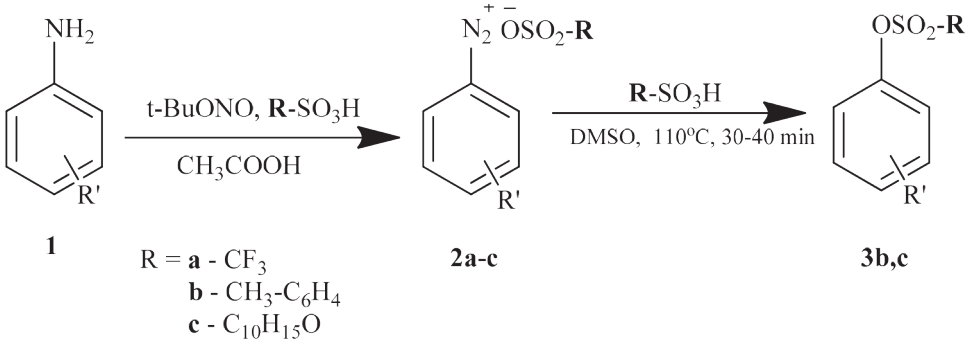


Схема 2.

Так же мы провели подбор оптимальных температурных условий получения целевого продукта. В ряду температур (60 °С, 90 °С, 110 °С) наилучший выход был достигнут при 110 °С.

Полученное соединение (3а) доказано современными физико-химическими методами анализа.

Далее мы модернизировали методику получения арилтрифторметансульфонатов без выделения полученой соли диазония, однако при этом выходы сократились до 60 %.

В дальнейшем предполагается улучшить методику получения арилтрифторметансульфонатов и расширить ряд полученных соединений. Помимо этого планируется получить соответствующие арилсульфонаты п-толуолсульфокислоты и каформфорсульфоновой кислоты из расширенного ряда анилинов через реакцию диазотирования (схема 2).

Таким образом, мы предлагаем удобную методику получения арилтрифторметансульфонатов без использования агресивных ангидридов сульфокислот, при этом сократив время реакции и расход трифторметансульфокислоты.

Список литературы

1. *Hammoud H., Schmitt M., Bihel F., Antheaume C., Bourguignon J.-J. // J. Org. Chem., 2012.– 77.– 1.– P.417–423.*
2. *Pschierer J., Plenio H. // Eur. J. Org. Chem., 2010.– 29.– P.2934–2937.*
3. *Baraznenok I.L., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // Tetrahedron Lett., 2000.– 56.– P.3077–3119.*
4. *Barbero M., Degani M., Dughera S., Fochi R., Perracino P. // Synthesis., 1999.– P.90–93.*

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРААЛКИЛЬНУЮ ГРУППУ

Е.А. Жидкова
Научный руководитель – д.х.н. М.Е. Трусова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Zhidkovakatya18@gmail.com

Ароматические соли арилдиазония привлекают внимание своими уникальными, специфическими свойствами многих ученых. К достоинствам АСД можно отнести – простоту синтеза, взрывобезопасность, не токсичность, биологическую совместимость. Комплекс данных свойств позволяет использовать соли арилдиазония в качестве инновационных систем доставки лекарственных препаратов. Прививку АСД на различных поверхностях проводят путем электрохимического восстановления. Выбор такой методики лечения позволяет обойти любые механизмы резистентности, которые были разработаны клетками организма.

Поиск альтернативных способов доставки лекарственных препаратов приводит к поиску веществ, способных абсорбировать, удерживать и с нужной скоростью высвобождать активных вещества.

В данной работе представлен синтез ароматических солей диазония, в структуру которых входит тетраалкильная группа. Тетраалкильная группа выступает в роли хемосорбционной группы. На сегодняшний момент получен 4-(N,N-триэтиламино)-бензилдиазоний тозилат. Схема получение представлена на схеме 1.

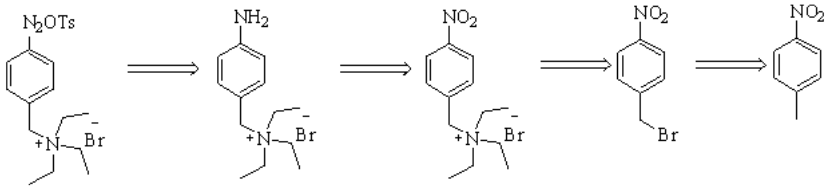


Схема 1.

Таким образом, в очередной раз показана актуальность ароматических солей диазония в тонком органическом синтезе. Так же показана возможность синтеза соли, содержащей хемосорбционный радикал.

Список литературы

1. *Jean Pinson and Fetah Podvorica // The Royal Society of Chemistry., 2005.– Vol.34.– P.429–439.*
2. *Antonio Di Martino, Marina E. Trusova, Pavel S. Postnikov // Journal of Drug Delivery Science and Technology 47, 2018.– 67–76.*

ПОДХОДЫ К НОВЫМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СИНТЕТИЧЕСКИМ АНАЛОГАМ КУРКУМИНА

С.С. Жумакова, Д.О. Макашева, Ж.А. Кошетова
Научный руководитель – д.х.н., г.н.с., профессор В.К. Ю

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, symba_t@mail.ru

Куркумин [1] является основным куркуминоидом, входящим в состав корня куркумы, и известной биологической активностью, такой как антиоксидантная, антидиабетическая, противовоспалительная и противораковая. Среди ранее синтезированных в ИХН N-алкоксиалкил-3,5-дифенилиденпиперидин-4-онов [2] найдены соединения со спазмолитическим действием, сопоставимым с но-шпой, а также стабилизирующим клеточную мембрануактивностью, превосходящей димедрол, при этом их токсичность оказалась ниже токсичности эталонных препаратов. Кроме того, введение фтора в молекулу БАВ также благоприятно отражается на биоэффективности [3, 4]. Поэтому оправдан направленный поиск новых препаратов в ряду куркуминов как моделей/мишеней соединений с вариационной структурой.

Для поиска новых потенциально биологически активных соединений и изучения влияния природы ароматических фрагментов на фармакологическую активность реакцией Кляйзена-Шмидта синтезированы N-алкоксиалкил-3,5-бис(F-арилиден)пиперидин-4-оны (6–11). Конденсация Клезена-Шмидта является одной из реакций, которая может быть использована для синтеза аналогов куркумина.

В роли метиленовой компоненты использованы 1-(3-этокси-пропил)- (1) и 1-(3-бутоксипропил)пиперидин-4-оны (2), а в качестве карбонильной компоненты – различные ароматические альдегиды: орто- (3), мета- (4) и пара-F-бензальдегиды (5).

Реакцию осуществляли в этиловом спирте в присутствии щелочного агента при соотношении пиперидон : F-бензальдегид 1 : 2. Синтезированные 3,5-ди(F-арилиден)пиперидин-4-оны (6–11) представляют собой кристаллические вещества, в ИК спектрах которых идентифицированы полосы поглощения карбонильной группы при 1647–1679 $см^{-1}$ а также сопряженных с ней C=C-связей при 1581–1618 $см^{-1}$ и валентный колебаная ароматического кольца (1420–1507 $см^{-1}$), валентные колебания C–H связей (3049–3073 $см^{-1}$). Свидетельством уплощения пиперидинового цикла диенонов и формирования симм-цис конформации явилось интенсивность полос поглощения C=C-связи, значительно пре-

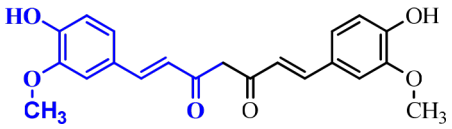
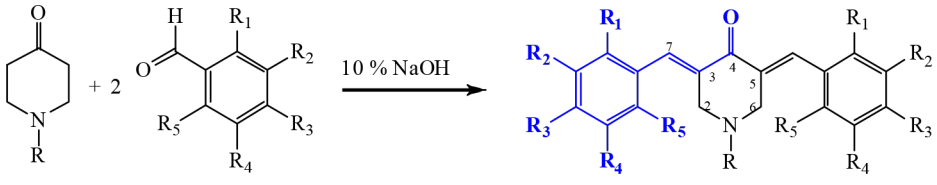


Схема 1.



1, 2 3-5 6-11

R=$CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ (1, 6-8), $CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ (2, 9-11);

R_1=F , R_2=R_3=R_4=R_5=H (3, 6, 9); R_2=F , R_1=R_3=R_4=R_5=H (4, 7, 10).
R_3=F , R_1=R_2=R_4=R_5=H (5, 8, 11);

Схема 2.

вышающая интенсивность полос карбонильной группы.

В спектрах ЯМР ^{1}H 3,5-диарилиденпиперидин-4-онов (8–11) имеются синглеты β-метиленовых групп при $C_{2,6}$ в области 3,77–3,96 м.д. интенсивностью в четыре протона, синглет H_7-при 7,74–8,00 м.д., а также сигналы ароматических протонов проявляются в ароматической зоне при 6,97–7,38 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы атомов углерода с удвоенной интенсивностью, за исключением C_4=O группы (186,8–187,3 м.д.) и алкоксиалкильных заместителей. Углеродные ядра пиперидинового цикла наблюдаются при, 54,59 ($C_{2,6}$) и 129,7–135,38 ($C_{3,5}$) м.д., ав низкопольной части спектра при 132,0–136,6 м.д. проявляется дублет углерода C_7. Исследования проводились при финансовой поддержке МОН РК, грант AP05131486.

Список литературы

1. *Eryanti Y., Hendra R., Herlina T., Zamri A., Supratman U. // Synthesis of curcuminanalogue, N-H and N-benzil-4-piperidone and their cytotoxic activity // Procedia Chem., 2015.– 17.– P.224–229.*
2. *Пралиев К.Д., Ю В.К., Искакова Т.К. // Молекулярный дизайн некоторых полиазагетероциклов // Хим. журн. Казахстана, 2004.– №4.– С.5–31.*
3. *Rathore R.S., Karthikeyan N.S., Alekhya Y., Sathiyanarayanan K., Aravinda P.G. // The role of weak intermolecular C–H...F interactions in supramolecular assembly: Structural investigations on 3,5-dibenzylidene-piperidin-4-one and database analysis // J.Chem.Sci., 2011.– 123.– №4.– P.403–409.*
4. *Ю В.К., Турабаева Л., Махатова А., Ахмесадык О., Малмакова А.Е., Тен А.Ю., Пралиев К.Д. // Биологически активные фторорганические соединения // Известия Научно-Технического Общества «Кахак», 2017.– №4(59).– С.4–19.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

С. Жусупов, А.С. Олжабаева
Научные руководители – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева; к.х.н., доцент Е.В. Минаева
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, frost-bayt@mail.ru

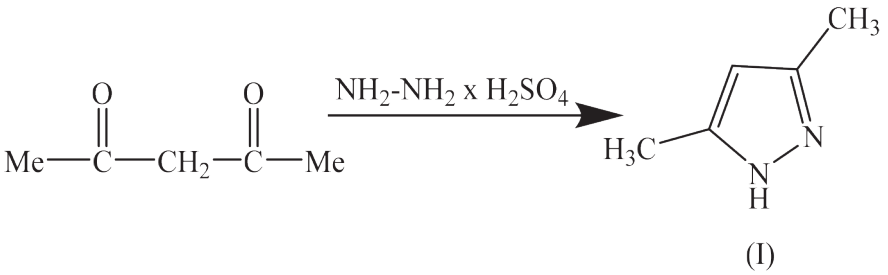
Органическая химия фосфора до настоящего времени продолжает привлекать внимание исследований, что связано с широким использованием фосфорорганических соединений в самых разнообразных областях науки и жизнедеятельности человека, в таких как, биология (особенно биохимия, физиология, токсикология, фитопатология, энтомология), медицина, защита растений и животных от вредителей, болезней, сорняков, в производстве полимерных материалов, негорючих и химически стойких смол, применяемых в производстве особо чистых веществ, и других областях технологий.

Пиразол и его производные принадлежат к тем гетероциклам, которые играют значительную роль во многих процессах жизнедеятельности позвоночных животных [1, с.71]. Производные пиразола входят в состав многих соединений, обладающих высокой биологической активностью. Некоторые из них, содержащие фторированные группировки, находят применение в качестве лекарственных препаратов и пестицидов [1, с.190].

Продолжая исследования в данном направлении в этом отношении нам представлялось интересным провести исследования с легкодоступным 3,5-диметилпиразолом, который был синтезирован по классической схеме на основе ацетилацетона и гидразин-сульфата.

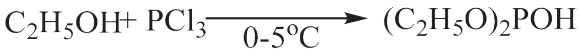
Согласно структуре (I) содержит свободное 4-ое положение, которое может подвергаться химической модификации, в нашем случае галогенированию.

Присутствие атома брома значительно повышает возможности химической модификации на основе достаточно высокой подвижности атома брома. Это, очевидно, связано с реализацией реакции нуклеофильного кольца, которая достаточно легко протекает в случае положения уходящего нуклеофила в положении 4. Однако надичие двух метильных групп значительно снижает подвижность брома, т.к. наблюдается



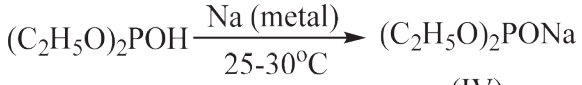
(I)

Схема 1.

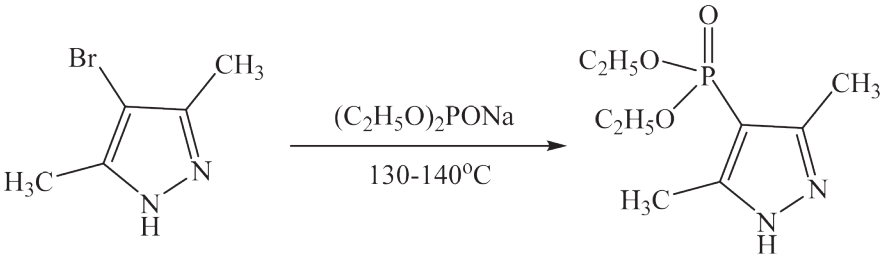


(III)

Схема 2.



(IV)



(II) (V)

Схема 3.

увеличение электронной плотности пиразольного кольца за счет +I-эффекта метильных групп.

Нами был использован новый метод синтеза диэтилфосфита, использовали безводный поташ, для нейтрализации выделяющегося хлороводорода. Во время реакции температуру поддерживали в пределах 5–10 °С.

Известно, что диэтилфосфит (III) находится в таутомерном равновесии между фосфитной и фосфонатной формами и является слабым нуклеофилом. Для повышения нуклеофильности (III) был переведен в натриевую соль действием металлического натрия в среде сухого бензола. Реакция завершается после суточного стояния при комнатной температуре.

Таким образом, модификация молекулы пиразола (II) путем фосфорилирования потенциально позволяет повысить биологическую активность. В результате проведенной функционализации нами было получено соответствующее фосфорилированное производное пиразола. Несомненно, полученный продукт представляет значительный практический интерес, так как подобного рода соединения потенциально могут обладать широким спектром как биологически активных свойств, так и возможностью дальнейшей химической модификации, что позволит получать еще более интересные и перспективные в различных отношениях соединения.

Список литературы

1. *Гончаров А.И., Корнилов М.Ю. Справочник по химии. Изд. 2. Киев, издательское объединение «Вища школа», 1978.– 308с.*
2. *Осянин В.А. Современные методы и стратегия органического синтеза: учеб. пособ. / Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014.– 46с.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПСЕВДОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА (III) НА ОСНОВЕ АРИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

К.М. Изосимова
Научный руководитель – аспирант И.А. Миронова

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

Химия поливалентного иода это перспективная область для изучения. Ученые со всего мира интересуются этими соединениями. Соединения поливалентного иода активно используются в органическом синтезе в качестве селективных, экологически безопасных для окружающей среды окислителей. Они чаще всего используются в превращениях, в которых раньше было необходимо участие соединений тяжелых металлов, например, палладия. Наиболее известными реагентами поливалентного иода являются 2-иодоксибензойная кислота (IBX), реактив Десс-Мартина (DMP), 2-иодоксибензолсульфокислота (IBS) и т.д.

Бензиодоксолы – одни из важнейших гетероциклических производных трехвалентного иода в органическом синтезе. В частности, основными окисляющими реагентами на его основе являются IBX, DMP. Арины принимают участие во множестве важных химических превращений. Это крайне нестабильные интермедиаты, которые могут образовываться из разных прекурсоров. Поливалентные соединения иода, являются такими прекурсорами аринов из-за исключительно высокой лабильности уходящей группы. Классические прекурсоры аринов можно получить при высоких температурах, или же при взаимодействии с сильными основаниями, так или иначе, в жестких условиях [1]. Развитие новых прекурсоров аринов, которые могли бы активироваться в нейтральных условиях при комнатной температуре, является важной и сложной задачей.

Целью нашей работы является получение псевдоциклических реагентов поливалентного иода (III) и исследование их реакционной способности в присутствии воды.

В ходе исследования были получены псевдоциклические реагенты поливалентного иода (III).

В ходе исследования была изучена реакционная способность (2-бороно-3-фторфенил)(фенил)иодоний трифторметансульфоната в Ен-тип реакциях в присутствии воды при комнатной температуре (схема 2).

Синтезирован ряд псевдоциклических арилбензиодоксоборолов с различными заместителями и исследована их реакционная способность в реакциях с алициклическими соединениями (Ен-тип). Показано, что, увеличивая эквивалентное количество непредельного соединения по отношению к арилбензиодоксоборолу, преимущественно происходит моно-ен-присоединение, но при росте количества реагирующего арилбензиодоксоборола образуется диарилпроизодное как основной продукт.

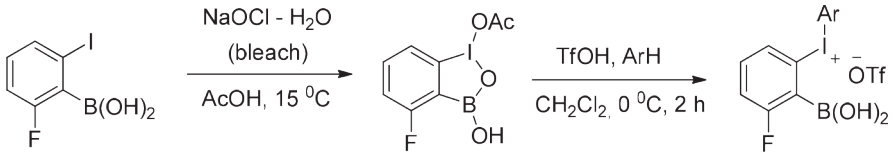


Схема 1. *Получение псевдоциклических реагентов поливалентного иода (III)*

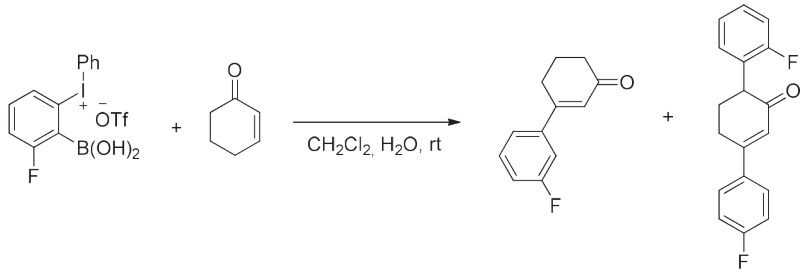


Схема 2. *Получение 3'-фтор-2,3,4,5-тетрагидро-1,1'-бифенил*

Список литературы

1. *Yoshimura A. et al. // Inorg. Chem., 2011.– 50.– 11263–116742.*
2. *Yoshimura A. et al. // Chem. Eur. J., 2017.– 23.– 16738–16742.*

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА N-ЭТОКСИЭТИЛПИПЕРИДИНА

У.Б. Исаева[1,2]

Научные руководители – д.фарм.н., профессор У.М. Датхаев[1]; д.х.н., в.н.с. Г.С. Ахметова[2]

[1]АО «Национальный медицинский университет»
050012, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би 88

[2]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, ulyajan_1603@mail.ru

Современный период развития органической химии демонстрирует не только потенциал органического синтеза, но и его значение для развития как химии в целом, так и многих связанных с ней областей науки и практики, в частности, обеспечения человечества лекарствами. Благодаря высокой физиологической активности азациклaнов, в частности, производных пиперидина, эти исследования приобретают статус одной из актуальных задач современной химии, биологии и медицины.

Вещества, обладающие антибактериальной активностью, представляют огромную ценность медицины. Вследствие феномена антибиотикорезистентности перед современной медициной стоит важная задача выявления и создания новых препаратов с антибактериальной активностью. Антибиотикорезистентность- явление устойчивости штамма возбудителей инфекции к действию одного или нескольких антибактериальных препаратов, снижение чувствительности (устойчивость, невосприимчивость) культуры микроорганизмов к действию антибактериального вещества. Устойчивость к антибиотикам может развиваться в результате естественного отбора посредством случайных мутаций или благодаря воздействию антибиотика. Микроорганизмы способны переносить генетическую информацию устойчивости к антибиотикам путём горизонтального переноса генов. В связи с этим одной из актуальных задач органической химии является поиск новых соединений, обладающих антимикробным и вирулицидным действием.

В рамках настоящего исследования с целью выяснения влияния введения фармакофорных фрагментов циклопропана и пара, мета-, ортофторфенильных фрагментов на биологическую активность на основе 1-(2-этоксиэтил)-4-фенилэтинил-4-гидроксипиперидина проведено ацилирование хлорангидридом циклопропанкарбоновой кислоты и 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-гидроксипиперидина (казкаиновый спирт) хлорангидридами пара-, мета-, ортофторбензойных кислот с образованием гидрохлоридов сложных эфиров циклопропанкарбоновой и соответствующих фторбензойных кислот.

Гидрохлориды сложных эфиров получены с хорошими выходами и являются устойчивыми кристаллическими веществами с четкой темпе-

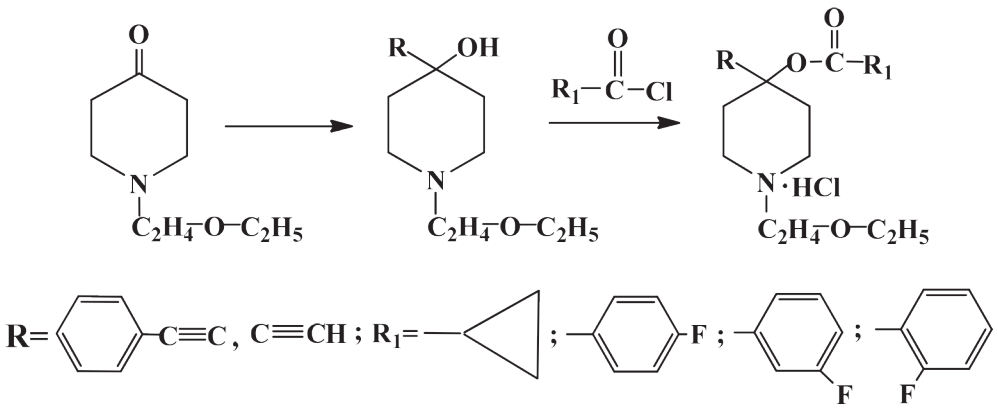


Схема 1.

ратурой плавления. Оптимальными растворителями для проведения реакции являются абсолютный бензол и диоксан, ацилирующие агенты взяты в небольшом избытке.

Идентификацию продуктов реакции проводили на основании данных тонкослойной хроматографии, ИК, ЯМР спектроскопии.

Среди синтезированных соединений фторбензойные эфиры проявили в разной степени противомикробную активность.

Фторбензойные эфиры 1-(2-этоксиэтил)-4этинил-4-гидроксипиперидина (казкаинового спирта) проявили антимикробную активность в эксперименте in vitro, в частности, мета- и орто-фторбензоаты проявляют умеренно-выраженную антибактериальную активность в отношении грамположительного тест-штамма *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis*, а орто-фторбензоат обладает также антимикробной активностью в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans*.

Таким образом из вышеизложенного следует, что введение фторфениловых фрагментов в структуру казкаина приводит к проявлению антимикробной активности.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ГИДРАЗОНОВ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г.Ж. Карипова

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией О.А. Нуркенов

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, gulja_1708@mail.ru

Продолжая исследования по модификации гидразида изоникотиновой кислоты (ГИНК) [1, 2], представлялось интересным получить на его основе гидразоны, содержащие фармакофорные группировки. Так, N-арилиденгидразоны (1–3) были синтезированы конденсацией гидразида изоникотиновой кислоты с функционально-замещенными ароматическими альдегидами. Реакцию конденсации осуществляли путем нагревания эквимольных количеств альдегида и ГИНК-а в среде этилового спирта при 60–70 °С в течение 3–5 часов.

Состав и строение соединений (1–3) подтверждены ИК-, ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^{1}H–^{1}H) и HMQC (^{1}H–^{13}C).

С целью доказательства пространственного строения производ-ных N-арилиденгидразонов (1–3) было проведено рентгеноструктур-ное исследование монокристалла N-(4-диэтиламино) бензилиден-изоникотиногидразида (1) (рисунок).

С целью изучения биологической активности синтезированных соединений (1–3) был проведен биоскрининг на наличие антирадикальной активности в отношении радикала дифенилпикрил-гидразила (ДФПГ-радикал, DPPH). Значения величины антиради-кальной активности исследуемых объектов представлены в таблице.

Из таблицы видно, что соединение N-(3-этокси-4-гидрокси-бензилиден)изоникотиногидразид (2) снижает оптическую плотность исходного раствора ДФПГ-радикала на 30,2 %.

Во второй серии экспериментов мы изучили способность соединение (2) в различных концентрациях (от 5,0 до 100 μM) взаимодейство-

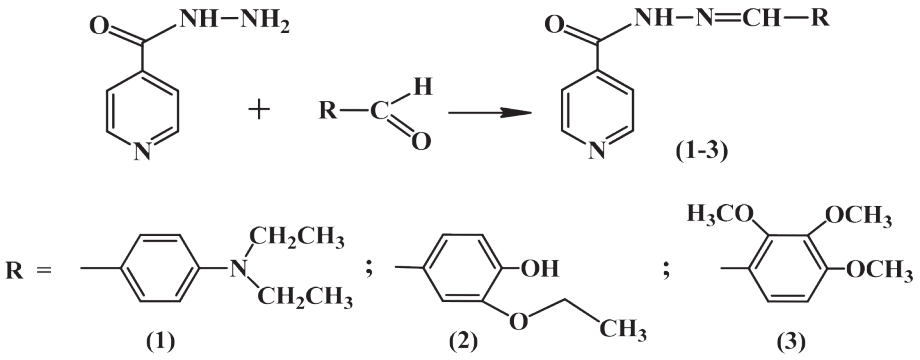


Схема 1. *Состав и строение соединений (**1–3**) подтверждены ИК-, ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^{1}H–^{1}H) и HMQC (^{1}H–^{13}C)*

Таблица 1. Значения оптической плотности раствора 100 μM ДФПГ-радикала после 10-минутной инкубации с испытуемым веществом в финальной концентрации 50 μM

№ соед.	Соединение	Оптическая плотность, отн. ед.	Величина снижения оптической плотности исходного раствора ДФПГ-радикала, в % от контроля
(1)	N-(4-диэтиламино)бензилиден-изоникотиногидразид	0,954	2,4
(2)	N-(3-этокси-4-гидроксибензи-лиден)изоникотиногидразид	0,682	**30,2**
(3)	N'-(2,3,4-триметоксибензилиден)-изоникотиногидразид	0,957	2,0

вать с ДФПГ-радикалом.

В результате исследований установлено, что соединение N-(3-этокси-4-гидроксибензилиден) изоникотиногидразид (2) проявил антирадикальную активность в условиях данной тест-системы, для которого была определена концентрация, способная на 50% снижать оптическую плотность 100 μM раствора ДФПГ-радикала. Для соединения (2) IC_{50}(DPPH) оказалась равной 103.0 μM, а значит является перспективным для дальнейших исследований. Остальные соединения не проявили антирадикальной активности в условиях данной тест-системы.

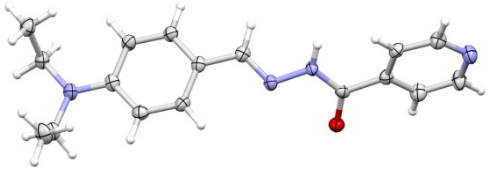


Рис. 1. *Молекулярная структура монокристалла N-(4-(диэтиламино)бензилиден)изоникотиногидр азида (**1**)*

Список литературы

1. *Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Фазылов С.Д., Газалиев А.М. N-Ацилгидразиды и их производные.– Караганда: Гласир, 2017.– 144с.*
2. *Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Газалиев А.М., Сатпаева Ж.Б., Амерханова Ш.К., Карипова Г.Ж. // Доклады НАН РК., 2017.– Т.1.– №311.– С.68–78.*

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЬДОКСИМОВ С УЧАСТИЕМ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА (III)

И.А. Карташов

Научный руководитель – аспирант Миронова И.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kartashov_95@mail.ru

Химия поливалентного иода привлекает огромное внимание исследователей во всем мире. Доказывает это, тот факт, что по запросу «hypervalent iodine» в базе данных SciFinder было найдено 13647 ссылок, начиная с 2000 г.

Соединения поливалентного иода (СПИ) имеют широкое применение в органическом синтезе в качестве селективных окислителей и «зеленых» реагентов. Среди известных СПИ (III) наиболее популярны такие, как финилидозодиацетат (ФИА, DIB, PIDA), реагент Козера, иодозобензойная кислота (IBA) и т.п. [1].

Изоксазолы и изоксазолины являются важными соединениями, поскольку обладают широким спектром биологической активности, например, могут выступать в качестве антимикробных и противовоспалительных агентов. Изоксазолы и изоксазолины имеют применение в качестве красителей, электроизоляционных масел и высокотемпературных смазок [2].

Ранее было показано, что альдоксимы в присутствии ФИА способны циклизоваться в бензопирано-2-изоксазолин с высокими выходами [3].

Целью работы является оптимизация вну-

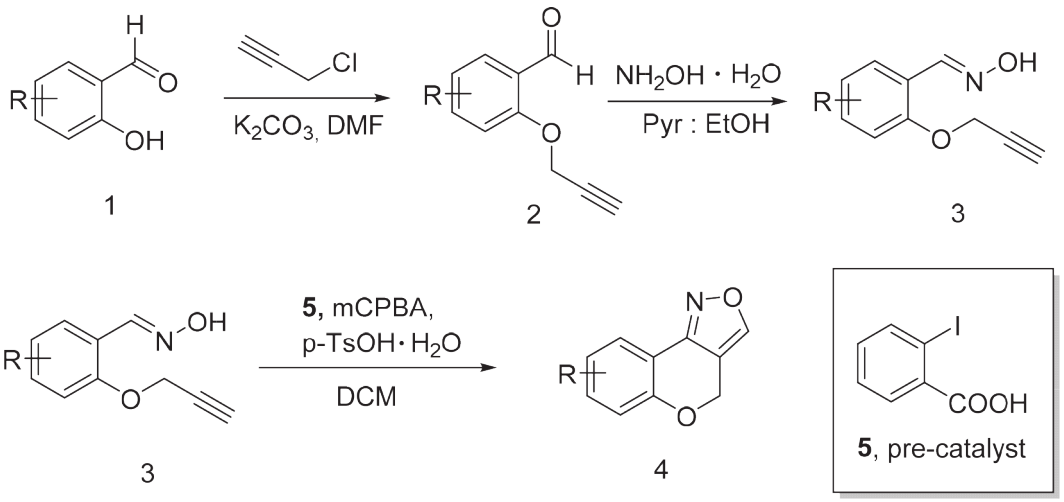


Схема 1. *Схема получения производных бензопирано-2-изоксазола*

тримолекулярной каталитической циклизации альдоксимов с участием поливалентного иода (III).

В ходе исследований нами предложен метод синтеза бензопирано-2-изоксазолов и бензопирано-2-изоксазолинов из соответствующих альдоксимов в условиях органокатализа с участием соединения поливалентного иода (III), генерируемого *in situ* (схема 1):

Нами были получены различные производные бензопирано-2-изоксазола и бензопирано-2-изоксазолина с хорошими выходами. Полученные соединения были охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа.

В дальнейшем мы планируем провести сравнение реакционной способности регентов поливалентного иода (III) с результатами, полученными нами в условиях органокатализа в данных химических превращениях.

Список литературы

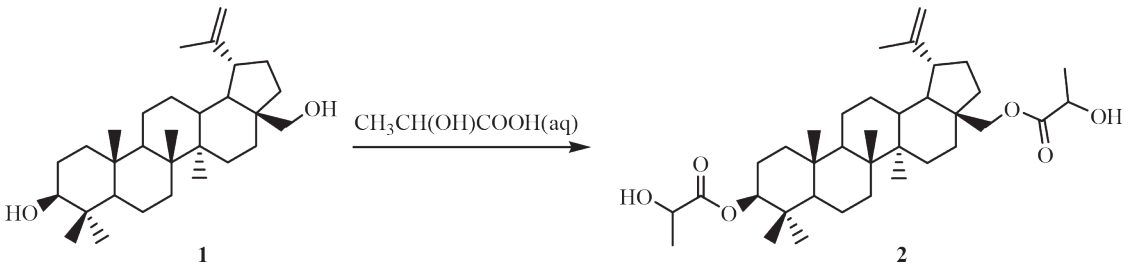
1. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. // Chem. Rev., 2016.– 116.– 5.– 3328–3435.*
2. *Das B. et al. // Synthesis, 2005.– 10.– 1572–1574.*
3. *Roy B., De R.N. // Monatsh. Chem., 2010.– 141.– 7.– 763–771.*

НОВЫЕ РЕАКЦИИ БЕТУЛИНА С ОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

К.М-Ж. Кимбаев
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kaysar123@mail.ru

Последние три десятилетия активной исследовательской работы дали основания приблизить сроки применения препаратов на основе тритерпеноидов лупанового ряда, к которым относится бетулин и его производные, для лечения ряда заболеваний [1].

Бетулин обладает широким спектром биологической активности (антиоксидантная, противомикробная и др.), а также является предшественником большого количества соединений с ценными фармакологическими свойствами. В настоящее время продолжаются интенсивные исследования в области трансформации бетулина и его производных с целью получения новых соединений с полезными медико-биологическими свойствами [2]. Повышенное внимание уделяется методам получения и изучению свойств ацильных производных бетулина, как правило, лучше растворимых в жидкостях и имеющих более выраженный терапевтический эффект по



1 2

Схема 1.

сравнению с самим бетулином. Так, установлено, что 3,28-О-диникотинат, бисгемисукцинат, бисгемифиалат бетулина проявляют гепатопротекторную и анти-ВИЧ-активность [3]. Ацилированные продукты бетулина получают действием на бетулин хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот. Следует подчеркнуть, что, несмотря на большое количество литературных данных о трансформациях лупановых производных, примеры ацилирования бетулина окси-кислотами не найдены. Представители оксикарбоновых кислот обладают ценными свойствами, например, молочная кислота – противовоспалительным эффектом и является естественными компонентом организма. Следовательно, введение фрагмента оксикислот в остов бетулина представляется высокоперспективной задачей, решение которой может привести к разработке методов синтеза физиологически полезных соединений.

Основным объектом исследования данной работы был выбран бетулин, а реагентом для проведения реакции ацилирования – водная 80%-ная молочная кислота.

Известно, что молочная кислота склонна к полимеризации и является мономером полимолочной кислоты. Большой интерес к полимолочной кислоте обусловлен ее строением и уникальными свойствами, как биосовместимость и биодеградация. На основе L-молочной кислоты изготавливаются имплантаты, способные легко разлагаться и поглощаться организмом под действием ферментов. Также полимолочная кислота занимает наиболее существенную долю рынка биоразлагаемых полимеров [4].

Поэтому, для достижения цели настоящей работы – успешного проведения синтеза 3,28-дилактата бетулина на основе О-ацилирования бетулина молочной кислотой, необходимо было преодолеть ряд трудностей, связанных с предотвращением полимеризации молочной кислоты и процессов гидролиза продукта. А именно: подобрать оптимальные условия проведения синтеза, обеспечив удаление воды из реакционной массы.

В ходе работы нами было установлено, что бетулин (1) с избытком молочной кислоты при нагревании реакционной массы до 90–100 °С в открытом сосуде в течение 4 часов образует 3,28-дилактат бетулина (2) с выходом 60%.

Структура впервые синтезированного соединения (2) доказана с использованием физико-химических методов анализа: ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии.

Обобщая результаты исследований, нами приведен первый удачный пример реакции бетулина с α-оксикарбоновой кислотой, а именно: осуществлено О-ацилирование бетулина молочной кислотой в отсутствие каких-либо добавок. Разработана простая методика получения 3,28-дилактата бетулина, перспективного для исследования его биологической активности и для потенциального применения в качестве компонента в составе биоразлагаемых полимеров.

Список литературы

1. *Когай Т.И. // Журн. Сибирск. федер. универ-та, 2008.– 2.– 1.– 200–205.*
2. *Лаев С.С., Салахутдинов Н.Ф. Препаративная химия терпеноидов.– Новосибирск: Академиздат, 2016.– С.23–24.*
3. *Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Калачева Г.С. и др. // Журн. Сибирск. федер. университета, 2008.– Т.1.– С.151–165.*
4. *Тер-Акопов С.Г., Гусев А.А., Балыбин Д.В. // Журн. Вестник ТГУ, 2013.– Т.18.– С.2940–2945.*

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ N-АРИЛБЕНЗОЛКАРБОКСИМИДАМИДОВ

Д.А. Колесник, М.Ф. Чернышов
Научный руководитель – к.фарм.н., доцент Е.В. Куваева
Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет
197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова 14А, denis.kolesnik@spcpu.ru

На сегодняшний день известно, что органические молекулы, принадлежащие к классу «амидины», обладают достаточно широким спектром биологической активности (например, антимикробной, антикоагулянтной, противовоспалительной, анальгезирующей). Амино-иминный фрагмент (рис. 1) присутствует в структуре разных лекарственных средств, например, ксилометазолина, трамазолина, фенокаина и многих других. Стоит отметить, что способы синтеза

N-арилбензолкарбоксимидамидов, которые можно почерпнуть из литературных данных, не имеют систематического характера. Данный факт указывает на наличие большого пробела в изучении этой интересной группы соединений, тем более, что они используются для получения гетероциклических структур, таких, например, как имидазолы и гидроксипроизводные 1,3-диазина. Поэтому разработка новых и технологичных методов синтеза

N-арилбензолкарбоксимидамидов является актуальным вопросом на сегодняшний день [1].

Нами был предложен доступный и технологически простой метод синтеза N-арилбензолкарбоксимидамидов путём спекания комплекса бензонитрила : алюминия хлорида (1 : 1) с ариламинами, имеющими разные заместители в арильном фрагменте, при температуре 180 °C в течение 30 минут. На первой стадии, вероятно, идёт образование комплекса катализатора с бензонитрилом. Это приводит к увеличению электрофильности атома углерода нитрильной группы, что, в свою очередь, облегчает его атаку ариламином, выступающим в роли нуклеофильного реагента (рис. 2).

С помощью данного метода был получен ряд N-арилбензолкарбоксимидамидов, имею-



Рис. 1. *Общая формула амидинов*

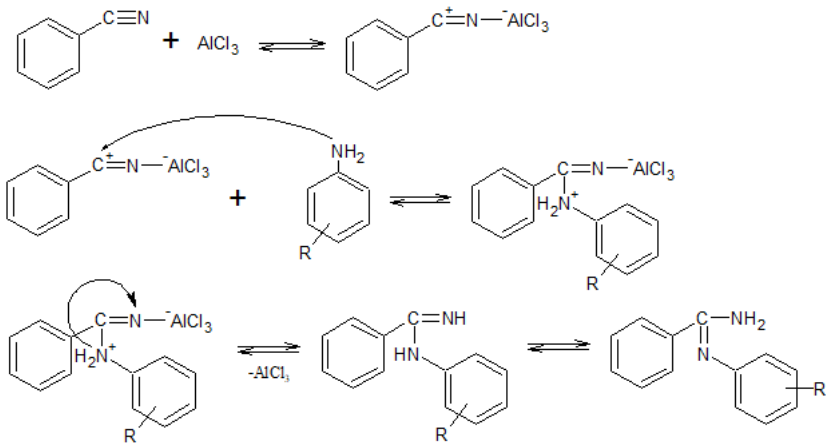
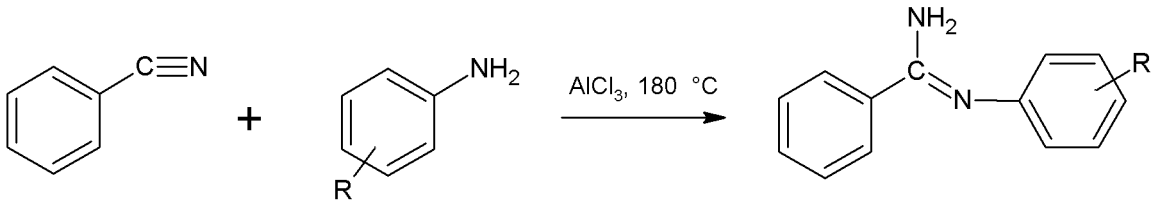


Рис. 2. *Предположительный ход синтеза*



R = бензо[c] (а); 4–SO_2NH_2 (б); 4–COOH (в); 2,4-диCl (г)

Рис. 3. *Схема синтеза ряда N-арилбензолкарбоксимидамидов*

щих разные заместители в арильном фрагменте, с хорошими выходами (рис. 3). Выделение готовых продуктов реакции осуществляли методом кислотно-основного переосаждения. Для амфотерных N-арилбензолкарбоксимидамидов (б, в) контролировали при этом pH-среды в пределах 9, так как при pH < 7 происходит их растворение за счёт основных свойств амидинового фрагмента, при pH от 7 до 8 вместе с продуктами соосаждается гидроксид алюминия, а при pH > 9 происходит их растворение за счёт наличия в их молекулах кислотных центров (NH-кислотного центра и OH-кислотного центра соответственно). При pH = 9 соединения (б, в) максимально выпадают в осадок. Контроль за ходом синтеза, чистотой и индивидуальностью полученных продуктов осуществляли с помощью метода хроматографии в тонком слое сорбента (ТСХ) на пластинках типа «Sorbfil». Выход продуктов составил 50–70 %.

Таким образом, показано, что предложенный метод синтеза полностью оправдан и подтверждён на практике. В дополнении, отмечены особенности выделения амфотерных N-арилбензолкарбоксимидамидов.

Список литературы

1. *Куваева Е.В., Колесник Д.А., Ксенофонтова Г.В., Семакова Т.Л., Яковлев И.П. // Разработка и регистрация лекарственных средств, 2017.– №4.– С.140–143.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 1,1-ДИФЕНИЛЭТАНОВ ИЗ ПЕРФТОРЭТИЛБЕНЗОЛА С ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ SbF_5

В.В. Комаров[1,2]
Научный руководитель – д.х.н. Т.В. Меженкова[2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20

[2]Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, morg3nscht3rn@gmail.com

Ранее в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН в ходе изучения закономерностей катионоидных скелетных превращений полифтораренов было найдено, что при нагревании перфтор-1,1-дифенилэтана с пятифтористой сурьмой образуется перфтор-9-метилфлуорен [1]. Для расширения применения обнаруженной реакции представляет интерес изучить возможность циклизации во флуорены полифтор-1,1-дифенилэтанов, содержащих атом водорода в орто-, мета- или пара-положении одной из полифторфенильных групп. С целью получения таких полифтор-1,1-дифенилэтанов нами изучено взаимодействие перфторэтилбензола (1) с тетрафтор¬бензолами в среде пятифтористой сурьмы.

Показано, что в результате реакции этилбензола 1 с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (2 a), 1,2,3,5-тетрафторбензолом (2 b) или 1,2,4,5-тетрафторбензолом (2 c) в присутствии избытка SbF_5 с последующей обработкой реактивом Ола (HF-Py), затем водой образуются 1 пентафторфенил-1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-тетрафторэтан (3 a), 1 пентафторфенил-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)-тетрафторэтан (3 b) или 1 пентафторфенил-1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)тетрафторэтан (3 c) соответственно, а при водной обработке реакционной смеси

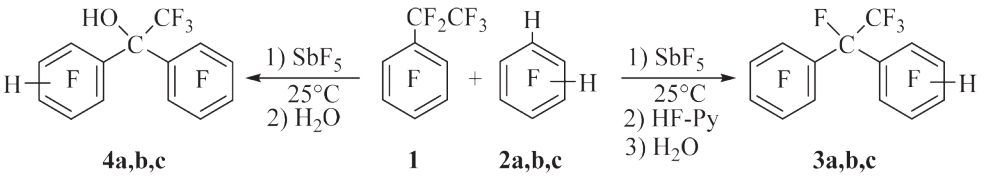


Рис. 1. *Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами*

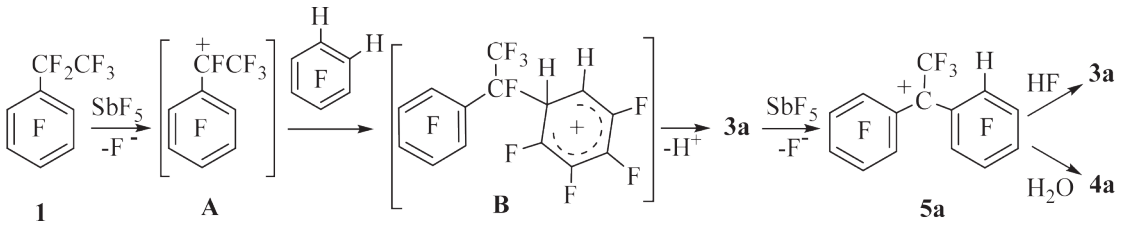


Рис. 2. *Механизм реакции*

получены соответствующие 1 пентафторфенил-1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)- (4 a), 1 пентафторфенил-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)- (4 b) или 1 пентафторфенил-1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)- (4 c) -трифторэтан-1-олы (рис. 1).

Механизм реакции этилбензола 1 с тетрафторбензолами можно представить на примере тетрафторбензола 2a следующим образом. Этилбензол 1 в среде SbF_5 дает перфтор-1-метилбензильный катион A, который атакует тетрафторбензол 2a с образованием σ-комплекса B. Элиминирование протона из этого комплекса приводит к дифенилэтану 3a. Последний под действием SbF_5 превращается в 1-пентафторфенил-1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)эт-1-ильный катион (5 a), который при гашении фтористым водородом дает снова дифенилэтан 3a, а при гидролизе – дифенилэтанол 4a (рис. 2).

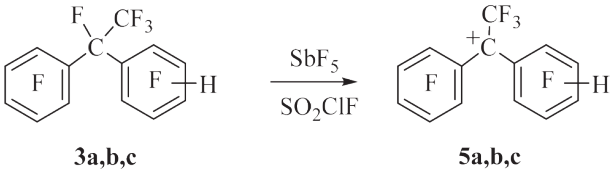


Рис. 3. *Генерирование 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)эт-1-ильных катионов*

Отдельно показано, что при растворении дифенилэтанов 3 a,b,c в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF генерируются 1-пентафтор-фенил-1-(тетрафторфенил)эт-1-ильные катионы 5 a,b,c (рис. 3). Строение катионов 5 a,b,c установлено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F.

Соединения 3 a,b,c и 4 a,b,c получены впервые и охарактеризованы на основании совокупности спектральных и аналитических данных.

Список литературы

1. *Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Y.V. Formation of polyfluorofluorenes in the reactions of perfluoro-1,1-diphenylalkanes with antimony pentafluoride // Journal of Fluorine Chemistry, 2018.– Vol.207.– P.59–66.– doi: 10.1016/j.jfluchem.2017.12.018.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ОЛЕУМЕ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

И.В. Кондраков, Е.Ю. Кондракова, И.В. Бабайцева, А.В. Тришина
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.А. Дегтярев

Тамбовский государственный технический университет
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская 106, kondr_elena_82@mail.ru

Олеум находит широкое применение в промышленности при производстве серной кислоты, красителей, минеральных удобрений, взрывчатых и многих других веществ. В органической химии является сульфирующим, окисляющим или водоотнимающим реагентом.

Цель работы заключается в исследовании термодинамических характеристик олеума методом теории функционала плотности. На основе энтальпий и энтропий реакций рассчитываем энергию Гиббса для определения с наибольшей вероятностью формы сульфирующего агента. Метод теории функционала плотности широко используется в компьютерной химии и показывает удовлетворительные результаты.

В жидком олеуме возможно существование триоксида серы в разных формах: мономер, димер, тример и полимерные цепочки [1]

Таблица 1. Энергия Гиббса реакции димеризации и тримеризации

	ΔG, кДж/моль	
	в вакууме	в растворителе
$2SO_3 \leftrightarrow S_2O_6$	61,86	79,59
$3SO_3 \leftrightarrow S_3O_9$	126,72	160,05

Оптимизацию геометрии будем проводить методом DFT/B3LYP5/aug-cc-pVDZ [2, 3, 4]. Расчеты будем выполнять в программном комплексе Firefly [5].

Для того, чтобы оценить относительные концентрации моно-, ди- и тримерной форм триоксида серы, рассчитаем термодинамические характеристики реакций димеризации и тримеризации (табл. 1) при 298 К. Растворителем является 100 % серная кислота.

Переход из вакуума к раствору осуществлялся путем учета энергий сольватации, рассчитанных по модели COSMO [6] и приведенных в таблице 2.

Энергии Гиббса реакций ди- и тримеризации положительны и имеют достаточно большое значение, и если исходить только из условия термодинамического равновесия в газовой фазе и растворе будет наблюдаться только мономер триоксида серы. Однако исследования [1] говорят, что при комнатной температуре в жидком триоксиде серы наблюдаются линии спектра комбинационного рассеяния, соответствующие как мономеру, так и тримеру. При увеличении температуры до 100 °C остается только мономер. Это может быть связано как с отличием поведения триоксида серы в растворителе SO_3, так и с достаточно высоким активационным барьером перехода $SO_3 \leftrightarrow S_3O_9$. Также возможно, что к сдвигу термодинамического равновесия приведет учет специфической сольватации, которая в данной работе не учитывалась.

Таблица 2. Энергия сольватации реагентов

	Энергия сольватации, кДж/моль
SO_3	–50,58
S_2O_6	–83,43
S_3O_9	–118,41

Список литературы

1. *Gillespie J., Robinson E. // Canadian Journal of Chemistry, 2011.– 39.– 10.1139/v61.– 291.– 2189–2200.*
2. *Lee C., Yang W., Parr R.G. // Physical Review B., 1988.– Vol.37.– №2.– 785–789.*
3. *Dunning T.H. Jr. // J. Chem. Phys., 1989.– 90.– 1007.*
4. *Woon D.E., Dunning T.H. Jr. // J. Chem. Phys., 1993.– 98.– 1358.*
5. *Granovsky A.A., Firefly version 8 [Electronic resource]: Introduction to the Firefly. URL: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html (access date: 14.02.2019).*
6. *Klamt A. , Schüümann G. // J. Chem. Soc. Perkin Transactions, 1993.– 2.– 799–805.*

СИНТЕЗ И ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРОЕНИЯ N-АЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ 4-НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗОНИТРОЗОМЕТОКСИАЦЕТИЛАЦЕТОНА

П.В. Кульнева

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Любяшкин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, pol-akulka@mail.ru

Пиразол относится к классу пятичленных гетероциклов с двумя соседними атомами азота в качестве гетероатомов. Его производные используются в качестве лекарственных препаратов, красителей, инсектецидов [1]. Поскольку многие лекарственные препараты и красители содержат пиразольное ядро, этот класс соединений широко изучался [2] и исследования продолжаются [3].

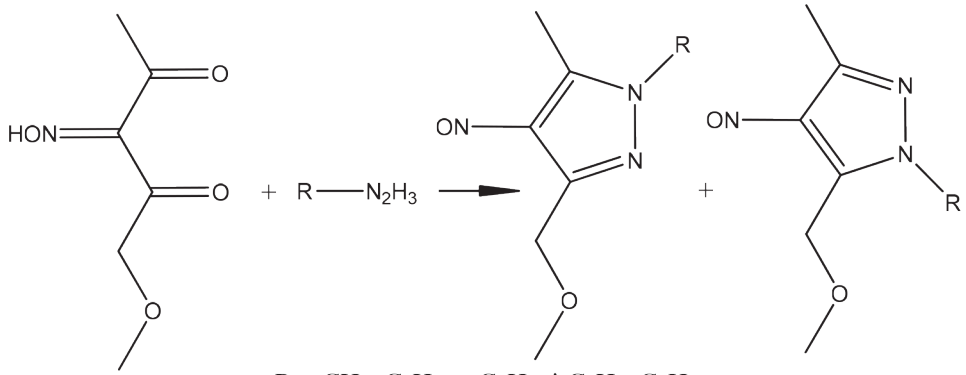
В результате проделанной работы был получен ряд N-замещённых 4-нитрозопиразолов на основе 1-метоксипентан-2,3,4-трион-3-оксима, а также доказано их строение с помощью спектральных методов анализа.

Таблица 1. Результаты циклоконденсации изонитрозодикетона с алкилгидразинами

№	R	Суммарный выход, %	Выход изомера №1, %	Выход изомера №2, %
1	CH_3	74,54	21,91	52,63
2	C_2H_5	65,72	20,41	45,31
3	н-C_3H_7	55,52	8,75	46,77
4	i-C_3H_7	59,8	8,9	50,9
5	C_6H_5	27,155	11,78	15,375

Таблица 2. Результаты ЯМР ^{1}H спектроскопии

№	R	Сигналы протонов изомера №1	Сигналы протонов изомера №2
1	CH_3	2,18 (3H, CH_3, с); 3,38 (3H, OCH_3, с); 3,88 (3H, CH_3, с); 5,20 (2H, CH_2, с)	2,86 (3H, CH_3, с), 3,27 (3H, OCH_3, с); 3,83 (3H, CH_3, с); 4,35 (2H, CH_2, с)
2	C_2H_5	1,39–1,42 (3H, CH_3, т); 2,18 (3H, CH_3, с), 4,20–4,23 (2H, CH_2, м), 5,22 (2H, CH_2, с)	1,37–1,39 (3H, CH_3, т), 2,90 (3H, CH_3, с), 3,28 (3H, OCH_3, с), 4,16–4,20 (2H, CH_2, м), 4,35 (2H, CH_2, с)
3	н-C_3H_7	–	0,88–0,91 (3H, CH_3, т), 1,81–1,84 (2H, CH_2, м), 2,89 (3H, CH_3, с), 3,27 (3H, OCH_3, с), 4,11–4,13 (2H, CH_2, т), 4,35 (3H, CH_3, с)
4	i-C_3H_7	–	1,42–1,43 (6H, $2CH_3$, д), 2,92 (3H, CH_3, с), 3,28 (3H, OCH_3, с), 4,33 (2H, CH_2, с), 4,71–4,73 (H, CH, м)
5	C_6H_5	2,27 (3H, CH_3, с), 3,36 (3H, OCH_3, с), 5,16 (2H, CH_2, с), 5,57–5,75 ($5H_{Ph}$, CH_{Ph}, м)	2,95 (3H, CH_3, с), 3,33 (3H, OCH_3, с), 4,46 (2H, CH_2, с), 7,58–7,71 ($5H_{Ph}$, CH_{Ph}, м)



R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, C_6H_5

Рис. 1. *Получение N-алкилзамещённых 4-нитрозопиразолов*

Для получения 1-алкилзамещённых нитрозопиразолов использовали реакцию циклоароматизации алкилгидразинов с изонитрозометоксиацетилацетоном (рис. 1).

Водные растворы изонитрозодикетона и N-замещённого гидразина смешивали в эквимолярном соотношении при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивали определённое количество времени, ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии в системе этилацетат-толуол (1 : 2). Продукт конденсации выделяли экстракцией диэтиловым эфиром, который упаривали и очищали на хроматографической колонке. При разделении продуктов реакции на хроматографической колонке для каждого из соединений были выделены изомерные 1-алкил-3(5)-метил-5(3)-метоксиметил-4-нитрозопиразолы. Результаты синтеза приведены в табл. 1.

Для каждой пары веществ были записаны спектры ЯМР ^{1}H. Спектры записаны в ДМСО-d6, в качестве стандарта взят тетраметилсилан. Результаты спектроскопии представлены в табл. 2.

Список литературы

1. *Иванский И.В. Химия гетероциклических соединений: Учеб. пособие для ун-тов.– М.: Высш. шк., 1978.– С.175–177.*
2. *Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения.– М.: Мир, 1961.– Т.5.– 499с.*
3. *А.А. Зайцев, И.Л. Далингер, С.А. Шевелев, Успехи химии, 2009.– 78.– 643.*

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛОЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОФОСФОНАТОВ

А.Б. Қалдыбаева[1], А. Дулатбаев[2], А.Е. Малмакова[3]
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.К. Ю

[1]Казахский государственный женский педагогический университет
050000, Казахстан, г. Алматы, ул.Айтеке би 99, altin_28.94@mail.ru

[2]Казахстанско-Британский технический университет
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе-би 59

[3]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106

α-Аминофосфонатная часть является универсальным и новым фармакофором из-за широкого спектра биологической активности, проявляемой соединениями, несущими эту структурную единицу. Также α-аминофосфонаты считаются важным классом соединений, поскольку они – структурные аналоги соответствующих α-аминокислот, а также гетероциклических фосфонатов [1] и ω-аминофосфонатов [2] с несколькими биологическими активностями. Их применение имеет большое значение в сельском хозяйстве в качестве регуляторов растений, гербицидов [3], пестицидов и в медицине в качестве противораковых агентов [4], ферментных ингибиторов [5], пептидных имитаций [6], антибиотиков и фармакологических агентов [7].

Для синтеза α-аминофосфонатов разработано большое количество синтетических методов. Из них реакция Кабачиника-Филса [8, 9] является одним из наиболее универсальных путей образования углерод-фосфорных связей. Эта трехкомпонентная «one-pot» реакция амина, карбонильного соединения (альдегида или кетона) и гидрофосфорильного соединения, доказала свою большую синтетическую значимость и потенциал как один из простейших подходов к различным α-минофосфонатам, но при этом мало внимание уделено синтезу α-аминофосфонатов, несущих фтор. Учитывая, что фтор обладает особыми биомиметическими, электроотрицательными, блокирующими и липофильными эффектами, после введения его в органические соединения может произойти глубокие и неожиданные изменения в биологической активности новых соединений. А имидазол является структурным фрагментом гистамина, пуриновых оснований, ряда лекарственных средств (дибазол, метапрот, ксилометазолин и др.) [10, 11].

С целью изучения физико-химических, спектральных и биологических свойств синтезированы новые производные аминофосфонатов с имидазолопропильным заместителем в условиях «one-pot» реакции Кабачника-Филдса – при температуре кипения бензола нагреванием смеси 1-(3-аминопропил)имидазола, диалкилфосфита и п-, м- или о-фторбензальдегидов.

Полученные аминофосфонаты перекристаллизованы из гексана, выход – 19–62 %. Структуры синтезированных соединений подтверждены элементным анализом и спектральными данными таких, как ИКС и спектроскопии ЯМР.

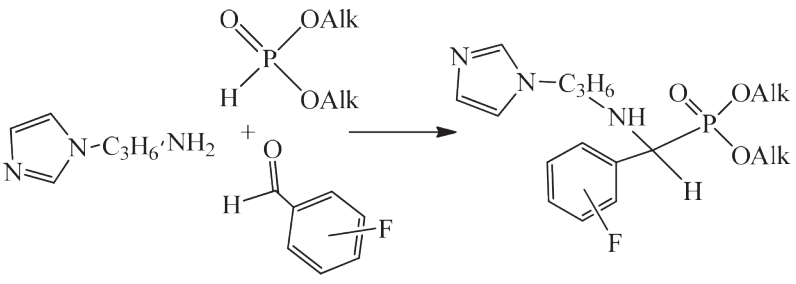


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, в рамках грантового финансирования AP05131025.

Список литературы

1. *Moonen K., Laureyn I., Stevens C.V. // Chem. Rev., 2004.– 104.– P.6177–6216.*
2. *Laureyn I., Stevens C.V., Soroka M., Malys P. // Arkivoc., 2003.– 102.– (iv).*
3. *Kafarski P., Lejczak B., Mastalerz P. // Chem. Abstr., 1985.– 103.– 174532.*
4. *Kafarski P., Lejczak B. // Curr. Med. Chem. Anticancer Agents, 2001.– Vol.1.– №3.– P.301–312.*
5. *Allen M.C., Fuhrer W., Tuck B., Wade R., Wood J.M. // J. Med. Chem., 1989.– 32.– 1652p.*
6. *Kafarski P., Lejczak B. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem., 1991.– 115.– 63193.*
7. *Atherton F.R., Hassall C.H., Lambert R.W. // J. Med. Chem., 1986.– 29.– 29p.*
8. *Kabachinik M.I., Medve T.I. // Dokl. Akad. Nauk SSSR.1952. 83. 689. Chem. Abstr., 1953.– 47.– 2724b.*
9. *Fields E.K. // J. Am. Chem. Soc., 1952.– 74.– 1528.*
10. *Wahbi Y. et al. // Eur. J. Med. Chem., 1994.– 29.– P.701–706.*
11. *De Vita D. et al. // Eur. J. Med. Chem., 2012.– 49.– P.334–342.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФУМАРАТА ВИСМУТА (III)

Е.Е. Лунёва[1,2]
Научный руководитель – м.н.с. К.В. Мищенко[2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, yevgeniyalunyova@gmail.com

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Фумаровая кислота – одна из основных дикарбоновых кислот, которая наряду с яблочной и янтарной является интермедиатом в цикле Кребса и используется для выработки клеточной энергии, поэтому ее действие на организм обладает высокой физиологичностью. В медицине эфиры фумаровой кислоты и ее смешанные соли известны очень давно, а их эффективность и безопасность доказана при лечении псориаза или рассеянного склероза. Соли фумаровой кислоты, такие как фумарат магния, кальция, железа или натрия используются в качестве заместительной терапии для восстановления уровня недостающих микроэлементов в организме, а также антигипоксического компонента инфузионных сред для поддержания и коррекции энергетического обмена в клетке. Висмутовые соединения поначалу использовались для лечения кожных заболеваний. Лечение диспепсии субнитратом висмута впервые было описано в 1786 г. Некоторые соли висмута с 80-х годов интенсивно используется в гастроэнтерологии по всему миру для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта и совсем недавно против инфекции *Helicobacter pylori* [1]. Из них наиболее известные это коллоидные субцитрат, субсалицилат, субнитрат висмута, а также ранитидин висмут цитрат. В связи с этим фумарат висмута наравне с солями других карбоновых кислот может рассматриваться в качестве потенциальной лекарственной субстанции.

Поскольку фумаровая кислота плохо растворима в воде, то исследование состава образующихся твердых соединений висмута целесообразно проводить из хлорнокислых растворов при добавлении к ним твердой фумаровой кислоты. В отличие от растворов других минеральных кислот, хлорнокислые растворы висмута не образуют комплексов с перхлорат-ионами при разбавлении их водой. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния концентрации фумарат-ионов и температуры процесса на степень осаждения висмута из хлорнокислых растворов и состав образующихся продуктов. Так, проведенные исследования по осаждению висмута из хлорнокислых растворов при температуре 60 °С добавлением к ним фумаровой кислоты показали, что при молярном отношении висмута к фумарат-ионам (n) равном 2 степень осаждения R висмута (III) равна 99,6 %. По данным рентгенофазового анализа образец, полученный при температуре 23 °С

и времени обработки 1 ч. представляет собой смесь фумаровой кислоты и фумарата висмута. При промывке полученного осадка дистиллированной водой нагретой до температуры 60 °С в соотношении 1 : 20 по массе, рентгенограмма соответствует монофазному продукту – фумарату висмута состава $(BiO)_2C_4H_2O_4$ (ω_{Bi} = 73,7 масс. %).

Электронно-микроскопические снимки свежеосажденного фумарата висмута свидетельствуют, что образец, полученный при температуре 23 °С, это сферические частицы размером 10–15 мкм, состоящие из более мелких пластинок с удельной поверхностью равной 8,7 м^2/г. Образец, полученный при 60 °С, это сферические частицы размером 2–4 мкм состоящие из платинок толщиной менее 0,1 мкм и удельной поверхностью 9,9 м^2/г. С помощью метода малоуглового рассеяния лазерного излучения проведен гранулометрический анализ порошков. Установлено, что 62,6% частиц, полученных при 60 °С, собираются в агрегаты размером 19–43 мкм, а 54,2% частиц полученных при 23 °С имеют размер 8,3–18 мкм. Термический анализ фумарата висмута в атмосфере Ar/O_2 (80/20%) показал, что разложение его происходит ступенчато с экзоэффектом и при температуре 310 °С. На масс-спектрах также регистрируется выделение CO_2 и H_2O. Конечным продуктом реакции разложения в атмосфере с кислородом является α-оксид висмута. Изменение массы на кривой ТГ согласуется с теоретически рассчитанным ($\Delta m_{пр}$ = 17,5 %).

Таким образом, получены изотермы осаждения фумарата висмута из раствора хлорной кислоты. Определены условия синтеза фумарата висмута состава $(BiO)_2C_4H_2O_4$. Получены и исследованы составы твердых продуктов реакции, а также их морфологические характеристики при соотношении $n(Bi^{3+}/C_4H_2O_4^{2-}) = 0{,}25–10$ и температурах 23 и 60 °С. Установлено, что фумарат висмута представляет собой сферические частицы, состоящие из пластинчатых кристаллов. Показана возможность получения фумарата висмута имеющего потенциальное применение в медицине наравне с другими солями висмута.

Список литературы

1. *Chen Zh, Zhou Q, Ge R // Biometals, 2012.– Vol.25.– P.95–102.*

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Л.А. Лычковский
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, leonid1998arp@gmail.com

Природные биологически активные вещества представляют большую ценность для исследований. Это особенно значимо, если имеется обширная сырьевая база, и разработаны эффективные способы извлечения веществ из природного сырья. Кроме того, химическая модификация таких соединений позволяет получать производные, обладающие более выраженными физиологическими свойствами.

Так, тритерпеноиды лупанового ряда сочетают в себе сразу несколько преимуществ: высокую доступность сырья, простоту получения и биологическую активность. В частности, бетулин и его оксо-производные (кислоты и альдегиды) обладают противовирусной и противоопухолевой активностью [1]. Это делает их наиболее перспективными объектами для проведения исследований в области химической модификации. Большое внимание уделяется исследованиям, связанным с получением различных азотсодержащих соединений на основе бетулина и его производных. Такие соединения способны обладать антинеопластическим, гепатопротекторным и другими полезными свойствами [2, 3].

При этом, несмотря на большое разнообразие сведений о реакциях оксо-производных бетулина с азотсодержащими реагентами [4], в литературе был найден всего один пример превращения бетулонового альдегида в присутствии первичного амина [5]. Вследствие этого, исследование новых реакций бетулонового альдегида с первичными аминами, имеющими фар-

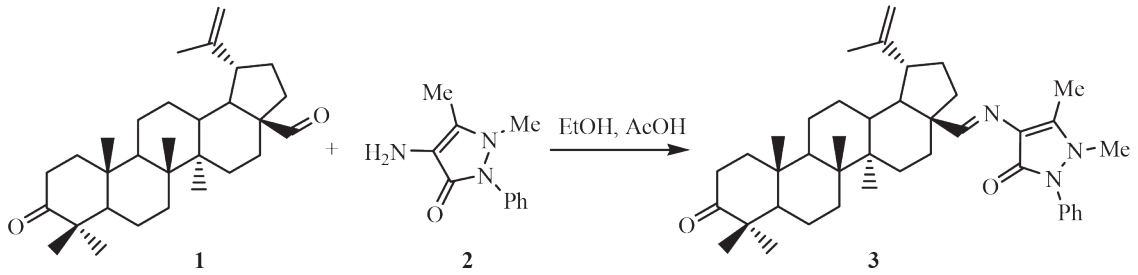


Схема 1. *Взаимодействие бетулонового альдегида и 4-аминоантипирина*

макофорные фрагменты, является актуальной и перспективной задачей.

В качестве объекта для проведения химической модификации был выбран бетулоновый альдегид – 3-оксолуп-20(29)-ен-28-аль, имеющий противовирусные свойства [1]. В качестве реагента для введения фармакофорной группы был предложен 4-аминоантипирин – 4-амино-2,3-диметил-1-фенил-1,2-дигидропиразол-5-он, поскольку известно, что структура антипирина является ключевой для многих лекарственных препаратов: феназона, анальгина, амидопирина, йодантипирина.

Цель данной работы – исследование реакции оксо-производного бетулина – бетулонового альдегида – с 4-аминоантипирином.

В ходе работы было установлено, что бетулоновый альдегид (1) взаимодействует с 4-аминоантипирином (2) в этаноле в присутствии добавок уксусной кислоты с преимущественным образованием азометина по 28-положению бетулонового остова – 3-оксолуп-20(29)-ен-28-(2′,3′-диметил-1′-фенил-5′-оксо-1′,2′-дигидропиразол-4′-ил)альдимина (3).

Структура впервые полученного соединения (3) подтверждена данными физико-химических методов анализа: ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии, а также результатами тонкослойной хроматографии.

Таким образом, впервые на основе конденсации бетулонового альдегида с 4-аминоантипирином предложен селективный метод синтеза азометина (3) с фармакофорным антипириновым фрагментом. Полученное соединение (3) представляет интерес как потенциальный носитель биологически полезных свойств.

Список литературы

1. *Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. и др. // Химия в интересах уст. разв., 2005.– Т.13.– №1.– С.1–30.*
2. *Жукова Н.А., Толстикова Т.Г., Сорокина И.В. и др. Сборник материалов Международной конференции «Новые информ. техн. в медицине, биологии, фармакологии и экологии».– М.: ООО «Институт новых информационных технологий», 2015.– С.251–263.*
3. *Слепухина А.А., Пустыльняк В.О., Антимонова А.Н. и др. // Вестник Новосиб. гос. университета. Серия: биология, клиническая медицина, 2011.– Т.9.– №1.– С.21–29.*
4. *Лаев С.С., Салахутдинов Н.Ф. Препаративная химия тритерпеноидов 3.– Новосибирск: Академиздат, 2016.– 363с.*
5. *Курбатов Е.С., Коструб В.В., Курбатов С.В. // Химия растительного сырья, 2011.– №3.– С.81–83.*

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ В ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМАХ ЭТАНОЛ–ЭТИЛПРОПАНОАТ–ХЛОРИД ХОЛИНА–ГЛИЦЕРИН, ПРОПАНОЛ–ПРОПИЛПРОПАНОАТ–ХЛОРИД ХОЛИНА–ГЛИЦЕРИН, БУТАНОЛ–БУТИЛПРОПАНОАТ–ХЛОРИД ХОЛИНА–ГЛИЦЕРИН

Д.А. Любичев
Научный руководитель – к.х.н., ассистент А.А. Самаров

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9, spbu@spbu.ru

В настоящее время перед химической промышленностью остро стоит проблема влияния различных технологических процессов на окружающую среду. В частности, ведется поиск органических растворителей ввиду их высокой токсичности и высокой летучести, что является причиной выбросов опасных веществ в атмосферу. Одним из предложенных решений стало использование ионных жидкостей в качестве растворителей. Ионные жидкости — это расплавы органических солей, находящиеся в жидком состоянии в широком интервале температур, в ряду случаев ниже комнатной температуры [1]. В зависимости от катиона выделяют три основных вида органических ионных жидкостей: имидазолиевые, пирролидиниевые и фосфониевые [2]. С другой стороны, ионные жидкости не могут быть объединены в группу нетоксичных растворителей, так как их свойства значительно варьируются в зависимости от катиона и аниона, из которых образована ионная жидкость. Следующим шагом в разработке ионных жидкостей стали «глубокие эвтектические растворители» (от англ. deep eutectic solvents – DES), предложенные Эбботом и др. в 2003 г. [3]. DES – это смесь из двух или более веществ, температура плавления которой меньше, чем у каждого из компонентов в отдельности. Формирование DES обуславливается наличием водородных связей между донором и акцептором водородной связи (как правило, в качестве акцептора используется хлорид холина) [4].

В данной работе был использован глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина и глицерина (в качестве донора водородной связи) был использован для разделения азеотропных смесей трёх спиртов (этанола, пропанола и бутанола) и соответствующих сложных эфиров пропановой кислоты. Составы сосуществующих органической фазы и фазы DES были определены при температурах 293,15 К, 313,15 К и атмосферном давлении. Количественный анализ проводился методом ЯМР-спектроскопии. Эффективность извлечения спиртов была оценена с помощью коэффициентов распределения и значениями селективности для данных спиртов.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект № 1633-60128 mol_a_dk). Экспериментальная работа проводилась на оборудовании РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Н.В. Шведене, Д.В. Чернышёв, Т.И. Плетнёв // Рос. хим. ж., 2008.– Т.LII.– №2.– С.80–92.*
2. *Н.П. Тарасова, Ю.В. Сметанников, А.А. Занин // Усп. химии, 2010.– Вып.79(6).– С.516–531.*
3. *Abbott A.P., Capper G. et al. // Chem. Commun., 2003.– P.70–71.*
4. *Francisco M., Van Den Bruinhorst A., Kroon M.C. // Angew. Chem. Int. Ed., 2013.– 52.– P.3074–3085.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ И ПРОГНОЗ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСЕН–ВОДА–ЦИКЛОГЕКСАНОН–НМП

М.А. Маевский, А.Ю. Смирнов
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносов
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, rector@mirea.ru

Циклогексанон является важным сырьем основного органического и нефтехимического синтеза. Большая часть его является полупродуктом в процессе получения капролактама, из которого, в свою очередь, получают полиамиды нейлона-6 и нейлона-66 [1].

В связи с увеличением спроса на циклогексанон, существует необходимость в разработке новых методов его получения. Одним из перспективных способов является одностадийное окисление циклогексена до циклогексанона [2]. Актуален вопрос выбора растворителя, в среде которого возможно проведение реакции и присутствие которого в смеси не усложнит процесс выделения целевого компонента. В рамках настоящей работы рассматривается н-метилпирролидон (НМП), отвечающий требованиям, предъявляемым к растворителю, и проводится оценка возможности разделения реакционной смеси циклогексен (ЦГен) – вода (В) – циклогексанон (ЦГон) – НМП. Методом исследования является математическое моделирование в программном комплексе AspenPlus V.9.0.

Параметры бинарного взаимодействия, оцененные на основе доступных экспериментальных данных, позволяют воспроизводить особенности фазового поведения системы с относительной ошибкой, не превышающей 5%. Структура фазовой диаграммы приведена на рисунке (а): система содержит одну область дистилляции (неустойчивый узел – азеотроп ЦГен – В и устойчивый – НМП) (таблица 1).

Растворитель и целевой продукт (ЦГон) образуют бинарную зеотропную смесь с высоким значением относительной летучести. Затонирована на диаграмме область двухфазного расслаивания.

В качестве исходной (F^0) рассматривается смесь состава: $x_{ЦГен}=0{,}15$; $x_{В}=0{,}15$; $x_{ЦГон}=0{,}4$; $x_{НМП}=0{,}3$ %мол. Особенность структуры фазовой диаграммы позволяет на первом этапе использовать второе заданное разделение (в кубе колонны выделяется НМП вместе с каталитической системой), в дистилляте при этом выделяется тройная расслаивающаяся смесь ЦГен–В–ЦГон, для разделения которой можно использовать метод, основанный на сочетании ректификации и расслаивания (схема (б) рисунка). Значительная разница в температурах кипения пар компонентов ЦГен–В и ЦГон–НМП

Таблица 1. Баланс индексов особых точек

Особая точка	ЦГен	В	ЦГон	НМП	ЦГен-В	Цгон-В
Тип	$N^{неуст}$	CN	CN	$N^{уст}$	CN	CN
Индекс	–1	0	0	+1	0	0

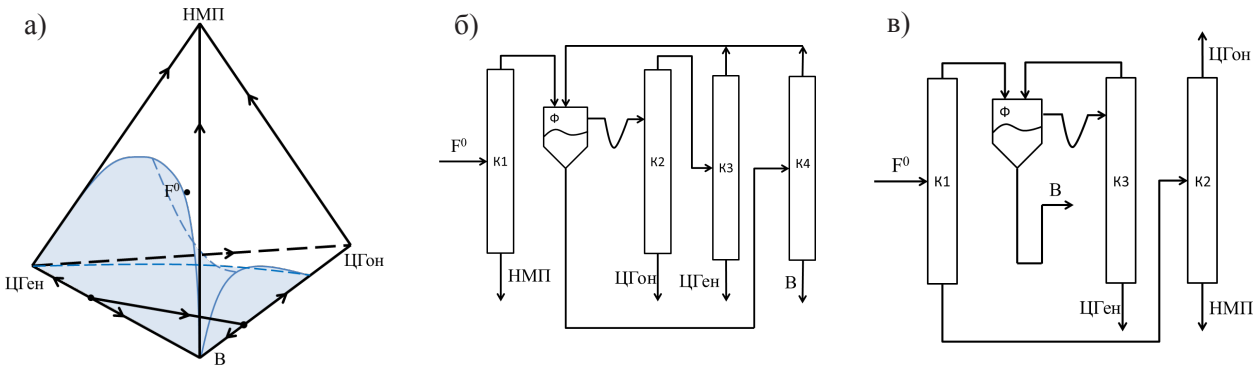


Рис. 1. *Фазовая диаграмма и схемы разделения смеси циклогексен (ЦГен) – вода (В) – циклогексанон (ЦГон) – н-метилпирролидон (НМП)*

также позволяет использовать промежуточное разделение (схема (в)), причем целевой продукт будет выделяться в дистилляте, что положительным образом скажется на его чистоте. Поток дистиллята первой колонны, содержащий ЦГен и В может быть возвращен на стадию химического превращения или разделен с с использованием сепаратора и ректификационной колонны.

Работы выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-19-10632.

Список литературы

1. *Kirk R.E., Othmer D.F. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th edition). Inc. John Wiley and Sons, 2001.– Vol.7.– P.425–428.*
2. *Темкин О.Н., Фролкова А.В., Захарова Д.С., Брук Л.Г., и др. Влияние состава бинарного растворителя $CH_3CN–H_2O$ на кинетику окисления циклогексена п-бензохиноном в растворах катионных комплексов палладия (II) // Тонкие химические технологии, 2015.– Т.10.– №3.– С.77–84.*

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

К.Р. Марупова, Е.В. Ужегова
Научный руководитель – к.х.н., ст. преподаватель А.А. Троян

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

В последнее время огромный интерес среди реагентов органического синтеза вызывают соединения поливалентного йода, поскольку они обладают рядом удивительных свойств, а также могут участвовать во множестве процессов [1, 2].

Соединения поливалентного йода являются хорошими окислителями и экологически чистыми реагентами. На их основе можно получить металлоорганические каркасы (MOFs), представляющие собой кристаллические полимеры, состоящие из ионов металлов, которые связаны органическими мостиками (лигандами). Благодаря высокой пористости и подвижности эти структуры используются для адсорбции газов, а также они обладают каталитически важными функциями, что дает возможность применять их в качестве катализаторов гетерогенных процессов [3].

Однако ограничением активного применения соединений поливалентного йода являются малодоступность и то, что их синтез протекает в несколько стадий с использованием органических растворителей, требующих дополнительных способов выделения и восстановления. Поэтому актуальным является поиск простых методов синтеза новых реагентов [4].

Целью данной работы было исследование возможности получения соединений поливалентного йода на основе терефталевой кислоты, изучению их свойств и возможностей практического применения.

Терефталевая кислота представляет собой чистый белый порошок, который используется в качестве исходного вещества для получения полиэтилентерефталата, расходуемого для изготовления пластиковых ёмкостей (бутылок), и других различных соединений.

Экспериментальная часть исследования состояла в проведении цепочки превращений, представленных на рисунке. Проводя ряд реакций (по предложенной методике), мы из терефталевой кислоты получали 2-йодтерефталевую кислоту, необходимую для синтеза соединения

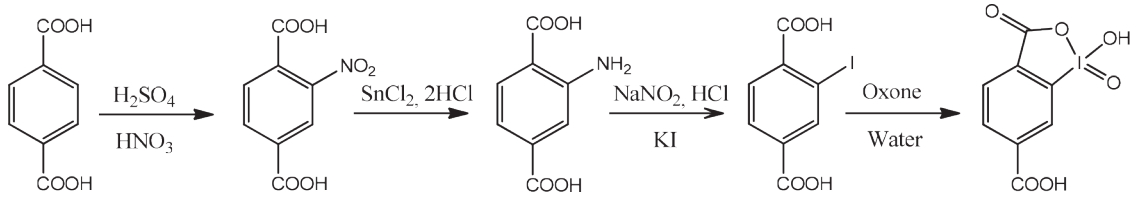


Рис. 1. *Схема реакций получения 4-карбокси-2-йодозилбензойной кислоты*

поливалентного йода. Выход продукта составил 73 %. Экспериментальная $T_{пл}$ = 299 °C, что соответствует литературным данным.

Последний этап заключался в окислении 2-йодтерефталевой кислоты экологически безопасным веществом Oxone в воде. В результате образовалась 4-карбокси-2-йодозилбензойная кислота (соединение поливалентного йода) с $T_{пл}$ = 260 °C. Выход продукта составил 68 %.

Все вещества, полученные на стадиях цепочки превращений исследовали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, приведенная цепочка превращений позволяет получить соединение поливалентного йода, которое в дальнейшем послужит исходным реагентом для синтеза MOFs, играющих важную роль в различных областях химии.

Список литературы

1. *Yusubov M.S., Zhdankin V.V. Curr. Org. Synth., 2012.– Vol.9.– P.247–272.*
2. *Zhdankin V.V., Stang P.J. Chemistry of polyvalent iodine. // Chem. Rev., 2008.– Vol.108.– P.5299–5358.*
3. *Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future // Chem. Soc. Rev., 2008.– Vol.37.– P.191–214.*
4. *Функ Т.В. Автореф. дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2009.– 21с.*

СИНТЕЗ ЖЁСТКИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА

Р.Д. Марченко
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rdm1@tpu.ru

Имидазол является одним из важнейших компонентов биологически активных соединений. Так, он входит в состав протеиногенной аминокислоты гистидина и медиатора гистамина. Имидазольный цикл способен к образованию водородных связей, что зачастую обеспечивает связывание с белками и молекулами лекарственных препаратов. Это обуславливает высокий потенциал производных имидазола в качестве биологически активных агентов [1]. Соли имидазола утрачивают способность к образованию водородных связей, однако могут координироваться электростатически. Данные соединения используются для выделения ионов металлов из водных растворов, растворения углеводородов, покрытия наночастиц металлов и синтеза полимеров с биологической активностью [2]. Ионные жидкости на основе имидазолия, N-гетероциклические карбены и каркасные полимеры с имидазолом обладают потенциалом в сорбции CO_2 и фотохимическом восстановлении [3].

В настоящей работе представлен синтез бис(имидазолил)адамантана при различных температурах и основаниях. Мольное соотношение 1,3-дибромадамантана, имидазола и основания в реакции составило 1 : 3 : 3 соответственно.

В ходе оптимизации реакции апробирован ряд условий синтеза, в которых варьировались

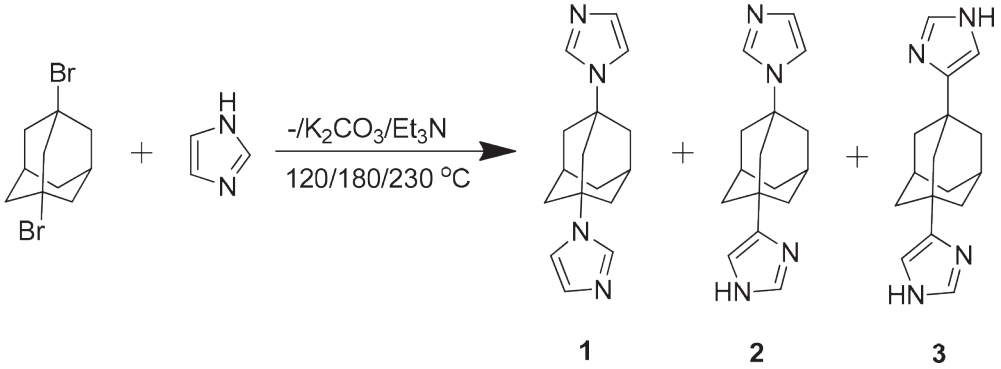


Схема 1.

Таблица 1.

Условия	120 °C	180 °C	230 °C
Без основания	–	–	$Adm(OH)_2$, Im_2Adm
K_2CO_3	–	–	**ImAdmOH**, Im_2Adm
$(CH_3CH_2)_3N$	–	ImAdmBr, **Im_2Adm**	Im_2Adm, **Im_2AdmEt**, Im_2AdmEt_2

Adm – адамантан, Im – имидазол, Et – CH_3CH_2

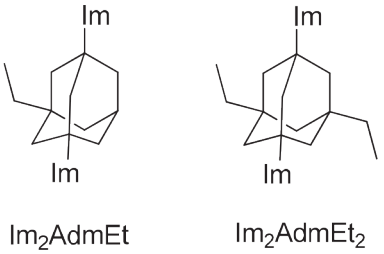


Схема 2.

температура, наличие и природа основания. Предполагаемые эффекты от использования оснований – облегчение депротонирования азольного цикла, а также выведение из реакции образующегося бромоводорода. В таблице приведены продукты реакции по данным ГХ/МС, соединения с большими выходами выделены.

Наибольшее относительное количество целевого соединения достигнуто при 180 °C в триэтиламине. Это объясняется отчасти тем, что основание является растворителем, облегчающим массоперенос в реакции. В данных условиях 1 является минорным продуктом, 2 и 3 образуются в гораздо больших количествах. С ростом температуры равновесие смещается в сторону образования продукта С-замещения. Реакция в присутствии триэтиламина при 230 °C привела к неожиданному результату в виде образования предположительно 1,3,5-ди(имидазолил)этиладамантана и 1,3,5,7-ди(имидазолил)диэтиладамантана.

Таким образом, в работе выявлены условия для получения бис(имидазолил)адамантана, а также его этильных производных.

Список литературы

1. *Davood A., Alipour E., Shafiee A. // Turkish Journal of Chemistry, 2008.– Vol.32.– P.389–395;*
2. *Anderson E., Long T. // Polymer, 2010.– Vol.51.– P.2447–2454;*
3. *Wang S., Wang X. // Angewandte Chemie International Edition, 2016.– Vol.55.– P.2308–2320.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА

И.А. Миронова
Научный руководитель – д.х.н., с.н.с., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iam6@tpu.ru

В настоящее время химия поливалентного иода является быстро растущей областью современной органической химии [1]. Только за последние 20 лет было опубликовано свыше 11 тысяч статей и около 500 обзорных статей по химии поливалентного иода. Соединения гипервалентного иода все чаще применяются в органокатализе и различных окислительных превращениях взамен дорогостоящих и экологически неблагоприятных соединений переходных металлов, что является чрезвычайно важным для «зеленой химии» [2]. Поэтому поиск эффективных реагентов, в той же мере и новых реакций с их участием, является крайне перспективным и важным как для фундаментальной, так и для прикладной науки.

Наше внимание привлекли водорастворимые реагенты поливалентного иода, в частности, 2-иодоксибензолсульфокислота (IBS). Впервые синтезировали данный реагент в 2006 году прямым окислением 2-иодбензолсульфокислоты либо гидролизом эфира 2-иодилбензолсульфокислоты, однако, выделить продукт в индивидуальном виде без неорганических примесей не представлялось возможным, поскольку IBS обладает прекрасной растворимостью в воде и

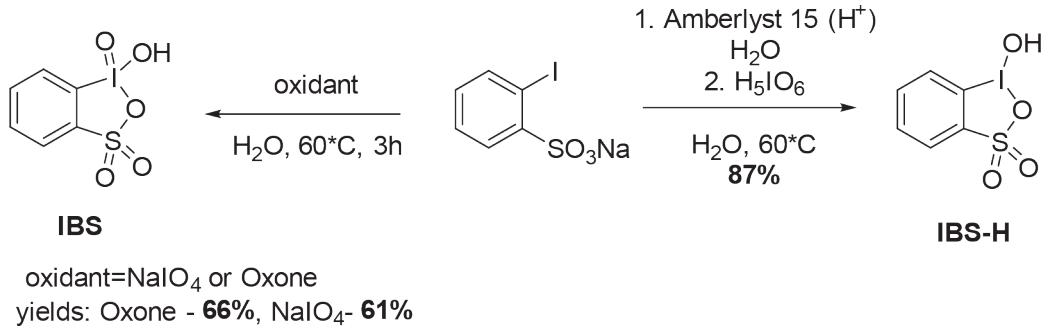


Схема 1. *Синтез 2-иодоксибензолсульфокислоты (IBS) и 2-иодозилбензолсульфокислоты (IBS-H)*

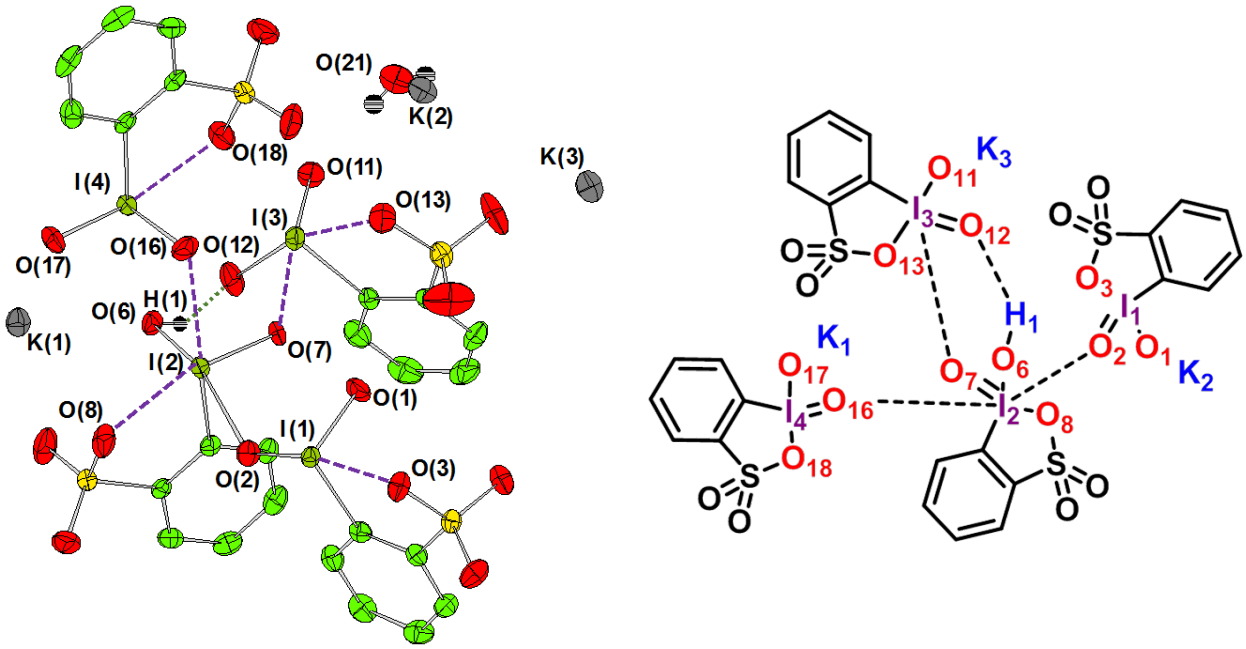


Рис. 1. *Рентгеноструктурный анализ и представление структуры в ChemDraw*

высокой реакционной способностью по отношению к органическим растворителям [3–4].

Мы исследовали окисление 2-иодбензолсульфокислоты и ее натриевой соли используя Oxone, периодат натрия и иодную кислоту (схема 1).

Нами было показано, что в нейтральных условиях образуется соединение иода (V), в то время как в кислых условиях среды – соединение иода (III) – 2-иодозилбензолсульфокислота (IBS-H), которая ранее была описана в работе [3].

Нам впервые удалось выделить целевой продукт – 2-иодоксибензолсульфокислоту – в индивидуальном виде, что позволило провести рентгеноструктурный анализ (рисунок 1) [5].

Дальнейшая работа предполагает исследование реакционной способности IBS и IBS-H в различных окислительных превращениях. Более того, данные соединения могут служить исходными соединениями для синтеза интересных реагентов, способных легко функционализировать органические молекулы.

Список литературы

1. *Yoshimura A. et al. // Chem. Eur. J., 2018.– 24.– 1.*
2. *Sun C.-L. et al. // Chem. Rev., 2014.– 114.– 18.– 9219.*
3. *Koposov A.Y. et al. // Eur. JOC, 2006.– 4791.*
4. *Uyanik M. et al. // JACS, 2009.– 131.– 25.*
5. *Mironova I.A. et al. // Beilstein JOC, 2018.– 14.– 1854.*

РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЛАМИДА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

М.Ю. Москалик, В.В. Астахова, А.С. Ганин
Научный руководитель – д.х.н, профессор Б.А. Шаинян

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1, ganin@irioch.irk.ru

Химия производных трифторметансульфонамида (трифламида, $CF_3SO_2NH_2$) представляет собой особый интерес вследствие сильного влияния электронноакцепторной трифторметансульфонильной группы. Были изучены реакции производных трифламида: N-аллилтрифламида, N,N-диаллилтрифламида и N-фенилтрифламида в условиях окислительного присоединения в системе t-BuOCl+NaI.

При взаимодействии трифламида 1 с N-аллилтрифламидом 2 единственным продуктом данной реакции было соединение 3. Продукт образуется с количественным выходом.

Реакция трифламида 1 с N,N-диаллитрифламидом 4 в той же системе приводит к соединениям как линейного (5, 6), так и циклического строения (7, 8). Строение продуктов 7 и 8 было доказано методом РСА [1].

Реакцию N-фенилтрифламида 9 со стиролом 10, п-хлорстиролом 11 и винилциклогексаном 12 проводили при охлаждении до –30 °С. Продуктов прямого иодсульфонамидирования или гетероциклизации с амидом 9 не образуется. Вместо этого были выделены продукты электрофильного ароматического иодирования амида 9 – N-(4-иодфенил)трифторметансульфонамид 13 и N-(2,4-дииодфенил)трифторметансульфонамид 14, а также продукты иодсульфонамидирования алкенов 10, 11 и 12 с предварительно иодированным амидом 13 – N-[2-иод-1-арилэтил]-N-(4-иодфенил)-трифламиды 15, 16 или N-[2-иод-2(с-гексил)этил]-N-(4-иодфенил)-трифламид 17 и 2-иодгидрины 18, 19 (в реакциях с алкенами 10 и 12) или их изоэлектронный аналог 1-хлор-4-(1-хлор-2-иодэтил)бензол 20 (в реакции с п-хлорстиролом 11). Строение продуктов 13 и 16 было доказано методом РСА [2].

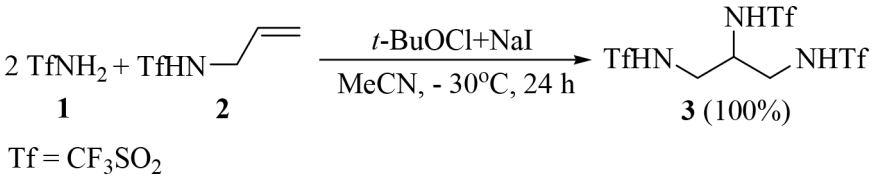


Схема 1.

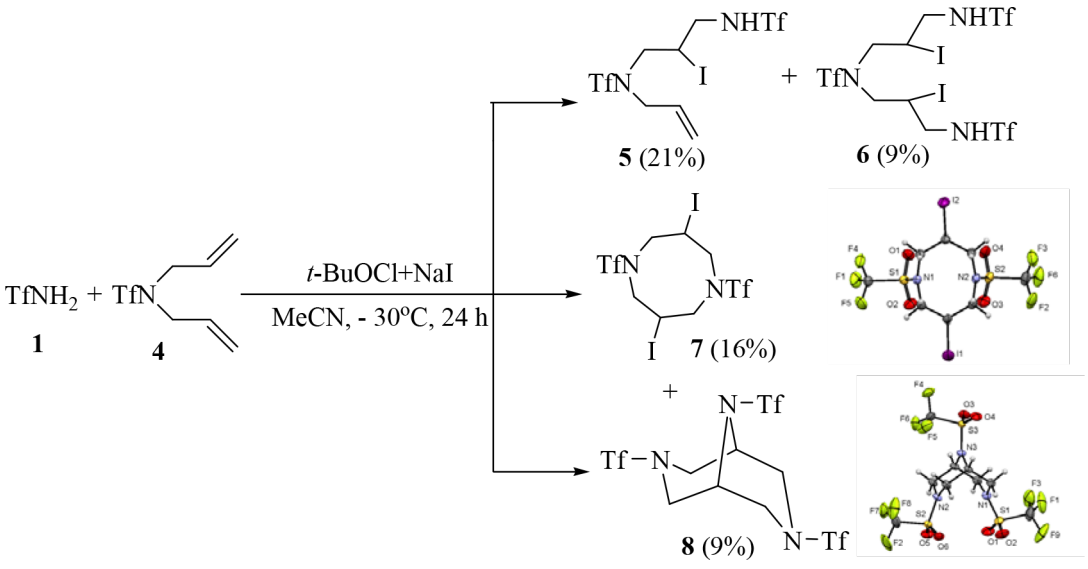
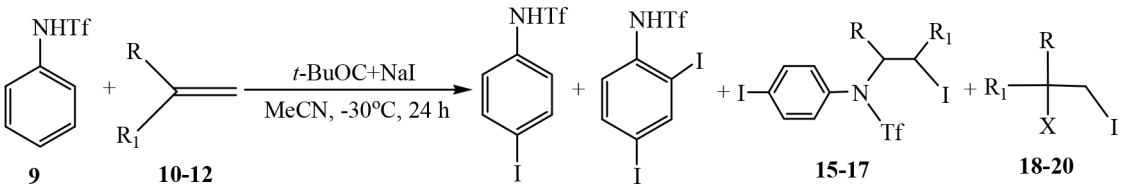


Схема 2.



9 **10-12** **13** **14** **15-17** **18-20**

R = Ph, R_1 = H [**10**, **15**, **18** (X = OH)];
R = *p*-ClC_6H_4, R_1 = H [**11**, **16**, **20** (X =Cl)];
R = H, R_1 = *c*-C_6H_{11} [**12**, **17**, **19** (X = OH)]

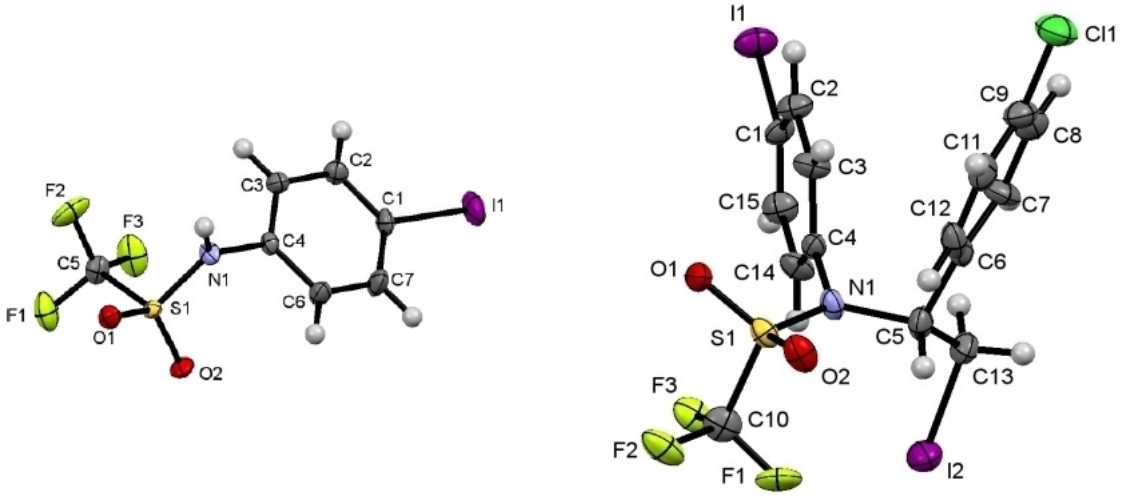


Схема 3.

Список литературы

1. *Shainyan B.A., Astakhova V.V., Ganin A.S., Moskalik M.Yu., Sterkhova I.V. // RSC Advances, 2017.– Vol.7.– P.38951–38955.*
2. *Astakhova V.V., Moskalik M.Yu., Ganin A.S., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // ChemistrySelect, 2018.– Vol.3.– №21.– P.5960–5964.*

СИНТЕЗ ПИРИДИЛКАМФОРОСУЛЬФОНАТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ХОРОШЕЙ УХОДЯЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Н.Б. Мусалиев, А.Н. Санжиев
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

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

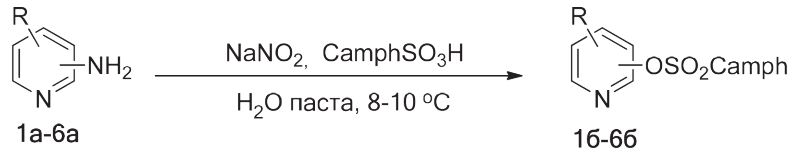
Сульфонаты являются слабыми основаниями и хорошими уходящими группами в реакциях нуклеофильного замещения. Сульфонатные группы - п-толуолсульфонатная (тозилатная), трифторметансульфонатная (трифлатная) имеют низкую нуклеофильностью, и легко могут быть заменены на другие функциональные группы [1, 2].

Одним из представителей сульфонатов является камофросульфнаты, которые интересны своими оптическими свойствами и возможной биологической активностью. Гетероароматические сульфонаты являются более ценными с практической точки зрения, так как их структура входит в большое число биологически активных веществ.

Ранее в НОЦ имени Н. М. Кижнера были разработаны эффективные методы синтеза сульфопиридилов через диазотирование в присутствии TfOH/p-TsOH [3–5].

Целью данной работы было синтезировать пиридилкамфоросульфонаты с умеренными выходами и исследовать их физико-химические свойства.

Мы впервые показали, что аминопиридины (1a–6a) под действием системы $NaNO_2$/камфо-



1а-6а 1б-6б

1а - 3-PyOSO$_2$Camph (84%)
2а - 4-PyOSO$_2$Camph (62%)
3а - 2-PyOSO$_2$Camph (66%)
4а - 5-Cl-2-PyOSO$_2$Camph (50%)
5а - 5-NO$_2$-PyOSO$_2$Camph (48%)
6а - 6-Me-PyOSO$_2$Camph (63%)

1б - 3-PyOSO$_2$Camph (84%)
2б - 4-PyOSO$_2$Camph (62%)
3б - 2-PyOSO$_2$Camph (66%)
4б - 5-Cl-2-PyOSO$_2$Camph (50%)
5б - 5-NO$_2$-PyOSO$_2$Camph (48%)
6б - 6-Me-PyOSO$_2$Camph (63%)

Схема 1.

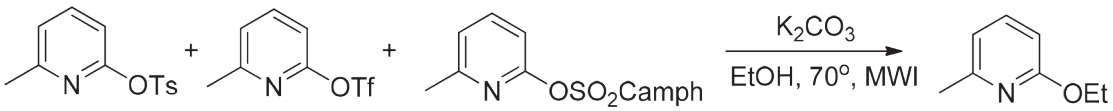


Схема 2.

росульфокислота в водной пасте успешно превращаются в соответствующие пиридилкамфоросульфонаты (1б–6б) (схема 1).

Структура полученных соединений (1б–6б) подтверждена современными физико-химическими методами.

Впервые обнаружено, что пиридилкамфоросульфонат (6б) проявляет лучшую уходящую способность в реакции нуклеофильного замещения в системе EtOH/K_2CO_3 в условиях микроволнового облучения (схема 2).

Методом конкурирующих реакций нам удалось выяснить что среди сульфонатных групп, камфорсульфонатная обладает более высокой реакционноспособностью, так как пиридилкамфоросульфонат исчезает из смеси субстратов после 10 минут реакции (данные ГХ-ПИД).

Таким образом, мы предлагаем эффективный, экологически безопасный метод синтеза ранее неизвестных пиридилкамфоросульфонатов. Обнаруженная высокая реакционная способность пиридилкамфоросульфонатов в сравнении с тирфлатов и тозилатов в реакции S_N делает их ценными полупродуктами для получения высоко функционализированных соединений пиридинового скелета.

Список литературы

1. *Hammoud H., Schmitt M., Bihel F., Antheaume C., Bourguignon J.-J. // J. Org. Chem., 2012.– 77.– 1.– P.417–423.*
2. *Pschierer J., Plenio H. // Eur. J. Org. Chem., 2010.– 29.– P.2934–2937.*
3. *Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // Tetrahedron Letters, 2011.– 52.– 1.– P.85–87.*
4. *Krasnokutskaya E.A., Kasanova A.Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. // Terahedron Lett., 2014.– 55.– P.3771–3773.*
5. *Kasanova A.Zh., Krasnokutskaya E.A., Beisembei P.S., Filimonov V.D. // Synthesis, 2016.– 48.– 2.– P.256–262.*

МОДИФИКАЦИИ ГАЛОДИФА АМИНОКИСЛОТАМИ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИЮ АЦИЛИРОВАНИЯ

Е.С. Обернихина, В.В. Штрыкова
Научный руководитель – к.х.н., ассистент В.Ю. Куксёнок

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

Бензгидрильные производные мочевины – перспективный класс биологически активных веществ. Ярким примером является оригинальный препарат галодиф 1 (мета-хлорбензгидрилмочевина), разработанный в Научно-образовательном центре Н.М. Кижнера Томского политехнического университета, и обладающий противосудорожным действием и антиалкогольной активностью [1].

Препарат галодиф практически не растворим в воде. Однако известно, что биодоступность фармпрепаратов зависит от их способности растворяться в воде [2], поэтому актуальной задачей является модификация структуры галодифа введением в его молекулу фрагментов, способных придать структуре водорастворимые свойства.

Так, перспективным направлением может быть синтез ацильных производных галодифа с L-аминокислотами. Аминокислоты обладают хорошей водорастворимостью, способны образовывать соли, а также являются нетоксичными веществами, свойственными человеческому организму. Поэтому их конъюгаты с галодифом потенциально могут стать новым поколением противосудорожных средств, растворимых в водных растворах.

Таким образом, целью нашего исследования являлась разработка методов модификации галодифа аминокислотами через реакцию ацилирования.

В данной работе была апробирована возможность N-ацилирования галодифа глицином. Выбор аминокислоты обусловлен не только её доступностью, но и проявляемой биологической активностью, которая могла бы усилить биоактивность препарата. Глицин представляет собой нейромедиатор тормозного типа действия, играющий важную роль в работе центральной нервной системы, улучшает метаболизм мозга, уменьшает токсическое действие алкоголя [3].

Первым этапом работы стало получение ацилирующего агента 2 из глицина. Для этого после проведения BOC-защиты аминогруппы глицина его обрабатывали хлористым тионилом с получением хлорангидрида 2.

Далее нами впервые был предложен метод введения аминокислотного остатка в структуру бензгидрилмочевин через реакцию ацилирования на примере антиконвульсанта галодифа. Ацилирование соединения 1 хлорангидридом BOC-глицина проводилось в присутствии триэтиламина в дихлорметане, в условиях пониженной температуры (1 час при –15 °C), после чего реакционная масса выдерживалась при комнатной температуре до полной конверсии субстрата. В результате был получен продукт с выходом 50 %.

Структура полученного соединения была доказана методом ЯМР-спектроскопии.

В продолжение работы после снятия BOC-защиты планируется исследование растворимости полученного продукта в водных растворах.

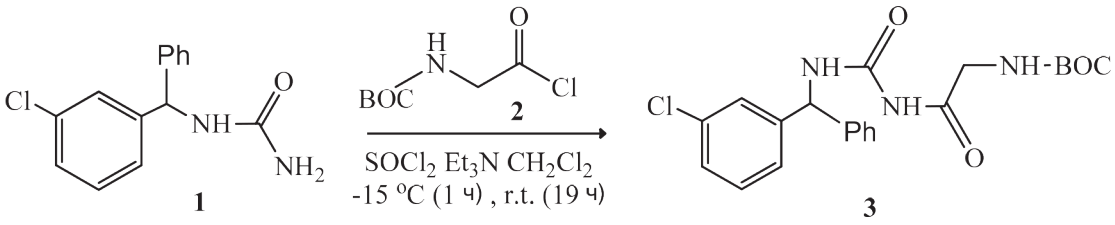


Рис. 1. *Ацилирование галодифа хлорангидридом BOC-глицина*

Список литературы

1. *John B. // Drug Discovery and Therapy World Congress., 2014.– P.2.*
2. *Новожеева Т.П., Горшкова В.К., Смагина М.И., Фатеева С.Н., Алугишвили З.З., Олейник Н.Б., Ахмеджанов Р.Р. Фармакологические свойства галодифа и перспективы его клинического применения.– Бюллетень сибирской медицины, 2006.– Приложение 2.– с.2.*
3. *Аксенова Э.Н. Фармацевтическая химия. Э.Н. Аксенова, О.П. Андрианова, А.П. Арзамасцев. Учебное пособие.– Изд-во: ГЭОТАР-Медиа, 2008.– С.640.*
4. *Якубке Х.Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. Перевод с немецкого канд. хим. наук Н.П. Запеваловой и канд. хим. наук Е.Е. Максимова под редакцией д-ра хим. наук, проф. Ю.В. Митина.– М.: «Мир». 1985.– С.30.*

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИИМИДЫ С ПЕНДАНТНЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ 9Н-ТИОКСАНТЕН-9-ОНА И ЕГО S-ОКСИДА: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Д.С. Одинцов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л.А. Шундрин

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, odintsov@nioch.nsc.ru

Разработка технологий энергонезависимых электронных запоминающих устройств резистивного типа на основе органических полимеров является одним из самых перспективных направлений органической электроники в последние годы. Основная проблема создания таких устройств заключается в поиске оптимальных электроактивных полимерных структур с пендантными группами разного строения, определяющих потенциалы переключений ячеек памяти. Физические свойства пендантных групп должны соответствовать следующим критериям: обратимость по отношению к переносу электрона, низкий вольтаж ON/OFF (логически «1»/«0») переключений и термостабильность.

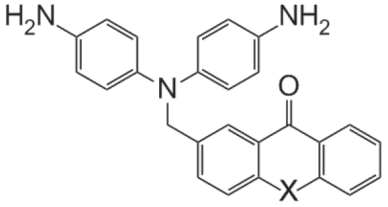
С этой целью синтезированы 2-{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9Н-тио-ксантен-9-он и2-{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9Н-тио-ксантен-9-онсульфон (1a,b, рис. 1), представляющие собой мономеры для получения соответствующих полиимидов

Методом циклической вольтамперометрии(ЦВА) показано, что электрохимическое восстановление(ЭХВ) 1a,b в ДМФА и ацетонитриле представляет собой обратимый перенос одного (для 1a) или двух (для 1b, EE-процесс) электронов. Потенциалы ЭХВ 1a**,** 1b близки к соответствующим потенциалам исходных 2-метил-9Н-тиоксантен-9-онов[1] и не зависят от наличия диаминодифениламинового фрагмента.

Методом ЭПР, совмещенным со стационарным электролизом, показано, что при ЭХВ 1a,b на потенциале первого пика наблюдаются спектры ЭПР соответствующих анион-радикалов с полной локализацией неспаренного электрона на 9Н-тиоксантен-9-оновом и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидном фрагментах.

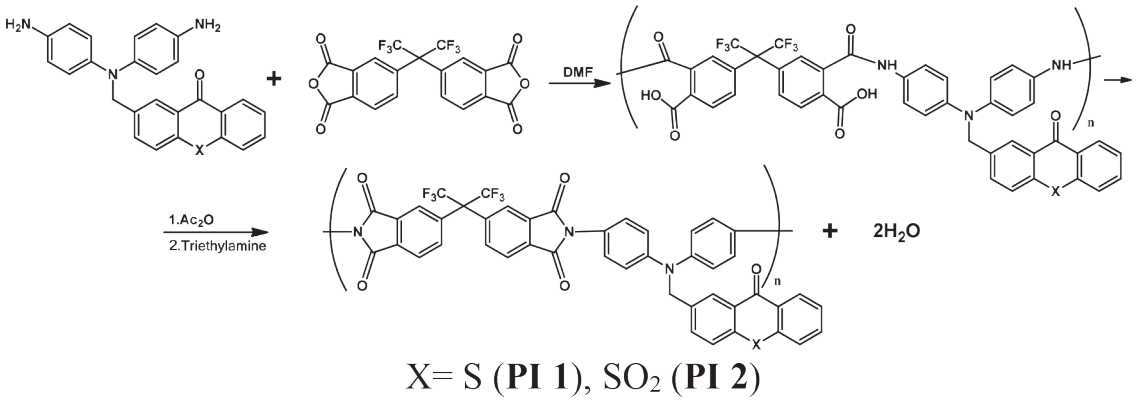
На основе мономеров 1a, 1b были синтезированы электрохимически активные полиимиды подвухстадийной схеме, через образование полиимидокислотыс последующей химической имидизацией (схема 1).

Методом тонкопленочной ЦВА показано, что полиимиды PI 1,2 способны к обратимому переносу электрона, а наблюдаемые пики ЭХВ относятся к процессам одноэлектронного переноса на пендантные группы 9Н-тиоксантен-9-онового ряда, а также на основную цепь полимера при потенциале –1,3 В (отн. насыщенного



X= S (**1a**), SO_2 (**1b**)

Рис. 1. *Структуры синтезированных мономеров*



X= S (**PI 1**), SO_2 (**PI 2**)

Схема 1. *Синтез электроактивных полиимидов*

каломельного электрода). Природа последнего перехода доказана методом тонкопленочной ЦВА модельного полиимида, синтезированного на основе пара-дифенилдиамина и не содержащего пендантных групп.

Методом темогравиметрического анализа синтезированных полиимидов в инертной атмосфере гелия показано, что PI 1,2 обладают очень высокой термоустойчивостью, вплоть до температуры 390 °C, выше которой начинается разложение полимеров и видна заметная потеря массы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 18-03-00596-а).

Список литературы

1. *Vasilieva N.V., Irtegova I.G., Loskutov V.A., Shundrin L.A. // Mendeleev Communications, 2013.– Vol.23.– P.334.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНОГО БРОМИРОВАНИЯ ПИРРОЛА КНОРРА

А.С. Олжабаева, С. Жусупов, Б. Жаппасова, Э. Дарина
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева, к.х.н., доцент Е.В. Минаева
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, olzhabaeva.1995@mail.ru

Ароматические галогенпроизводные являются важными прекурсорами для синтеза фармацевтических, фотохимических препаратов, а также в производстве витаминов, препаратов для агрохимии и др. Для введения атома галогена наиболее употребительны молекулярные галогены, а также N-галогенпроизводные различных аминов и амидов. Среди этих соединений наиболее применим N-бромсукцинимид, поскольку он легко синтезируется из сукцинимида. Кроме того, существует возможность модификации его реакционной способности, ввиду возможности его использования как свободно-радикального, так и электрофильного реагента [1]. В связи с отсутствием выделения нежелательного бромоводорода в его реакции с ароматическими соединениями он относится к «зеленым» реагентам.

Нами была предпринята попытка исследовать гетероциклические соединения и в других интересных научных направлениях, в частности, в области синтеза соединений, содержащих в своей структуре гетероциклический фрагмент. В этом плане нами был выбран пиррол Кнорра, синтез которого осуществлялся по известной классической схеме на основе 1,3-дикарбонильного соединения – ацетоуксусного эфира. Присутствие в молекуле пиррола Кнорра протона у атома азота цикла позволяет предположить возможность использования его в реакциях депротонирования, что позволило бы выйти к самым разнообразным функциональным производным, интересных с различных точек зрения.

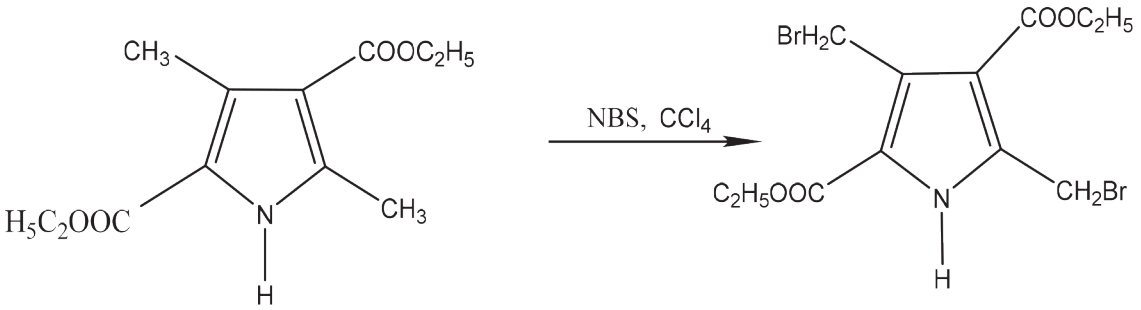


Схема 1.

Представлялось интересным провести аллильное бромирование по классической схеме, что дало бы возможность получить легко подвижный атом брома в аллильном положении. В аллильном бромирование, с помощью N-бромсукцинимида (NBS) в качестве инициатора радикальной реакции используется перекись бензоила, органическим растворителем является четыреххлористый углерод. В результате проведенной реакции нами был выделен в качестве продукта реакции 2,4-диметилбром-3,5-диэтоксипиррол (схема 1).

Так оказалось, что замещенные пирролы, в некоторых случаях, при бромировании ведут себя так же, как и при хлорировании. Но чаще, образующиеся при действии брома продукты реакции имеют совершенно другое строение, чем продукты, получаемые при реакции тех же пирролов с хлористым сульфурилом [2].

В результате проведенной функционализации, нами было получено ранее не синтезированное бромпроизводное пиррола с выходом 70–80%.

Несомненно, полученный продукт представляет значительный практический интерес, так как в результате высокой подвижности атома брома может вступать в разнообразные реакции нуклеофильного замещения, в результате которых могут быть получены, интересные как в теоретическом, так и практическом плане соединения.

Список литературы

1. *Ma H.M., Liu Z.Z., Chen S.Z. // Chinese Chem. Lett., 2003.– Vol.14.– №4.– P.371–374.*
2. *Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, Синтезы гереропиклических соединений, 2003.– Вып. IX.– 88с.*

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ АЗОЛ-КАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Д.И. Павлов, Т.С. Сухих, А.С. Потапов
Научный руководитель – д.х.н., ведущий исследователь А.С. Потапов

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

Координационные полимеры или металл-органические каркасы являются объектом интенсивного исследования на протяжении двух последний десятилетий. Это обусловлено их крайне необычными свойствами и возможностью применения в самых разных областях техники и науки [1].

Адамантан известен в области синтеза координационных полимеров как прекрасная платформа для построения лигандов, содержащих в структуре две, три или четыре молекулярные функции. Геометрическое расположение заместителей, соответствующее вершинам тетраэдра, способствует формированию структур с необычной топологией [2, 3]. Было синтезировано

множество карбоксилатов, фосфонатов, сульфонатов на основе адамантана [4, 5], исследована их координационная активность. Исследовались также и поли-азолил адамантаны, например, 1,3,5,7-тетратриазол-4-ил-адамантан. Однако, построение адамантановых лигандов, несущих несколько различных по своей природе функциональных групп, способных к координации ионов металлов, остается малоисследованной темой, что обуславливается сложностью подобной функционализации.

В данной работе представлен синтез производных адамантана, содержащих в качестве заместителей O- и N-доноры – 1-(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан 3-карбоновых кислот и 1-(тетразол-1-ил)адамантан карбоновых кислот. Лиганды удалось получить с высокими выходами с помощью реакции 1-адамантанкарбоновой кислоты с азолами (1,2,4-триазолами и тетразолами) в среде концентрированной серной кислоты с добавлением нитратов щелочных металлов. Реакция протекает через образование третичного адамантильного карбокатиона, соотношение субстрат/нитрат/серная кислота имеет большое влияние на выход данной реакции.

Полученные лиганды были использованы для построения металл-органических каркасов с ионами переходных металлов – меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля. Структуры полимеров определены методом рентгеноструктурного анализа, дополнительными методами выступили термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и ИК-спектроскопия. В результате нам удалось синтезировать ряд 1D и 2D-координационных полимеров, сделать некоторые выводы о влиянии растворителя и дополнительных стерических затруднений (ввод метильных групп в азол) на формирование координационной сети. В дальнейшем эти полимеры будут исследованы на предмет каталитической активности, интерес также представляют их магнитные и люминесцентные свойства.

Список литературы

1. *Janiak C. Engineering coordination polymers towards applications // Dalton Transactions, 2003.– №14.– P.2781–2804.*
2. *Zhang W. H. et al. Interaction of 1, 3-adamantanediacetic acid (H_2ADA) and ditopic pyridyl subunits with cobalt nitrate under hydrothermal conditions: pH influence, crystal structures, and their properties // Crystal Growth & Design, 2009.– Vol.10.– №1.– P.76–84.*
3. *Jin J. C. et al. New types of di-, tetra-, hexa- and octanuclear Ag (I) complexes containing 1, 3-adamantanedicarboxylic acid // Dalton Transactions, 2009.– №46.– P.10181–10191.*
4. *Chen B. et al. Cu2 (ATC) 6H2O: Design of Open Metal Sites in Porous Metal− Organic Crystals (ATC: 1, 3, 5, 7-Adamantane Tetracarboxylate) // Journal of the American Chemical Society, 2000.– Vol.122.– №46.– P.11559–11560.*
5. *Taylor J.M., Mahmoudkhani A.H., Shimizu G.K.H. A tetrahedral organophosphonate as a linker for a microporous copper framework // Angewandte Chemie International Edition, 2007.– Vol.46.– №5.– P.795–798.*

СИНТЕЗ 2-АМИНОТИАЗОЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕТРААЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА С ТИОМОЧЕВИНОЙ В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

С.Ю. Паньшина[1,2], С.И. Горбин[1,2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев[2]

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

*[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, janim_svetatusik@mail.ru*

На основе 2-аминотиазола 3 (схема 1) получают биологически активные соединения с широким спектром фармакологической активности [1], что вызывает неослабляющий интерес к разработке методов их синтеза.

Классический метод получения 2-аминотиазолов предложен Ганчем [2], который заключается в циклоконденсации α-галогенальдегидов,

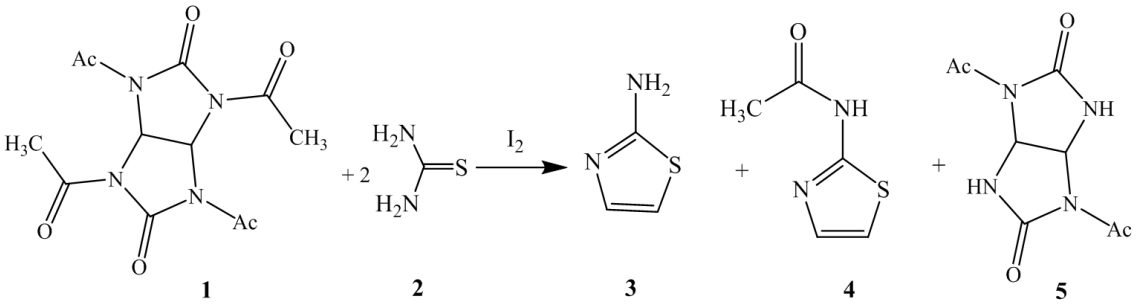


Схема 1. *Синтез тиазольных фрагментов 3, 4 на основе ТАГУ 1*

α-галогенкетонов или α-галогенкислот с тиоамидами. Однако, получаемые таким образом 2-аминотиазолы, загрязняются продуктами глубокого хлорирования, что осложняет дальнейшее получение на его основе лекарственных препаратов.

Дальнейший прогресс в методах синтеза производных 2-аминотиазола связан с использованием негалоидированных кетонов [3, 4] в присутствии нанокатализаторов на основе меди, железа, солей натрия и наноцитозанов или кристаллического йода.

1,3,4,6-Тетраацетилгликолурил (ТАГУ) 1 известен своими мягко ацетилирующими свойствами [9], однако при взаимодействии с мочевинами подвергается бисдезацетилированию [10]. Тиомочевина 2 (схема 1) аналогично сильный нуклеофил, но действие каталитического йода может влиять на свойства ТАГУ 1 и, последний, через стадию частичной енолизации, может участвовать в формировании тиазольного кольца.

Учитывая вышесказанное, нами впервые показано, что реакция ТАГУ 1 и тиомочевины 2 в присутствии йода (схема 1) наряду с образованием диацетилгликолурила (ДАГУ) 5 завершается ситезом 2-аминотиазолов (3, 4) с неоптимизированным выходом в 10%.

Если дезацетилирование ТАГУ 1 до ДАГУ 5 под действием нулеофильных реагентов происходит аналогично мочевинам [10], то формирование тиазольного цикла является с одной стороны окислительным процессом, а с другой – предполагает участие тиомочевины в тиольной форме.

Образование 2-аминоацетилтиазола 4 в изученных условиях является вторичным процессом [9]. Найденный процесс образования 2-аминотиазолов на сегодняшний день не оптимизирован и находится на стадии детального изучения.

Таким образом, разработан новый метод формирования 2-аминотиазольного цикла с использованием 1,3,4,6-тетраацетилгликолурила 1 в качестве реакционно-направляющей матрицы.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» (400 МГц). Температуру плавления определяли на приборе Buchi. Контроль реакции вели методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», пластинки детектировали парами йода и УФ лампой.

Синтез 2-аминотиазола (3). К смеси 3,1 г (0,01 моль) ТАГУ **1** и 1,52 г (0,02 моль) тиомочевины 2 добавляют 2,54 г (0,01 моль) йода. Смесь нагревают на водяной бане в закрытом сосуде в течение суток, далее реакционную смесь промывают горячим CH_2Cl_2. Промытый осадок обрабатывают горячим водным щелочным раствором для гидролиза 2-ацетиламинотиазола 4. Фильтрат охлаждают, выпавшие кристаллы светло-коричневого цвета отфильтровывают и перекристаллизовывают в спирте. Выход 3 0,2 г (10%.). Т. пл. 89–93 °С. ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6), δ, м.д.: 6,52 (д, J=3,7 Гц, ^{1}H), 6,87 (с, 2H, NH_2), 6,93 (д, J=3,7 Гц, ^{1}H). ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ, м.д.: 168,3, 138,1, 106,0.

Список литературы

1. *Георгиевский В.П. Технология и стандартизация лекарств.– Харьков: ООО Рирег, 2000.– Т.2.– 784с.*
2. *Hantzsch A.; Weber J.H. // Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1887.– Vol.20.– №2.– P.3118–3132.*
3. *Safari M. Sadeghi J., Zarnegar Z. RSC Adv., 2016.– Vol.6.– P.64749–64755.*
4. *Jiang J., Huang H. and Deng G.J. // Green Chem., 2019.– Advance Article.*
5. *Bakibaev A.A., Khoang N.F., Mamontov V.V. // J. Org. Chem., 2018.– Т.54.– №4.– P.663–664.*
6. *Хоанг Н.Ф., Бакибаев А.А., Мальков В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2018.– Т.61.– №7.– С.50–54.*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРА – ПРОИЗВОДНОГО ОКТРЕОТИДА ДЛЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Е.В. Подрезова, В.В. Боденко

Научные руководители – д.х.н., профессор М.С. Юсубов[1]; к.ф.н., доцент М.С. Ларькина[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katerina.podrezova06@mail.ru

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

На сегодняшний день ядерная медицина активно развивается, осуществляется синтез новых радиофармацевтических препаратов (РФП). РФП высоко востребованы, что обусловлено высокой эффективностью применения как для диагностических исследований, способствующих выявлению патологий на ранних стадиях развития, так и для направленного лечения заболеваний различных этиологий, в том числе и доброкачественных и злокачественных новообразований.

При создании РФП один из подходов введения радионуклида в биомолекулы связан с применением бифункциональных хелатирующих агентов, которые способны как связывать радионуклид (например ^{99м}Tc), так и присоединяться к биомолекулам. Так ранее для получения прекурсора – производного октреотида разработана методика прямой модификации октреотида хелатирующим агентом путем образования амидной связи. Но в связи с тем, что в структуре октреотида помимо целевой амино-группы D-фенилаланина можно выделить также более доступную группу для образования амидной связи – амино-группу L-лизина, происходит образование побочного продукта [1].

Для устранения этого недостатка было необходимо предложить способ синтеза прекурсора – производного октреотида с применением защитной группы на основе ди-трет-бутилдикарбоната ($(BOC)_2O$) для нецелевой аминогруппы L-лизина (рисунок 1) [2]. Данный метод способствует повышению выхода и чистоты целевого продукта.

В качестве объекта исследования использовали фармацевтическую субстанцию «Октреотид» (АО «Фарм-синтез»), а также субстраты, реагенты и органические растворители, являющиеся товарными продуктами фирм Aldrich, Fluka, Arcos organics и др., соответствующей чистоты. Контроль за ходом реакции осуществляли аналитической ВЭЖХ (система ВЭЖХ Ultimate 3000, колонка C18(2) Luna 5 мкм, 100 Å, 250×4,6 мм, система А – 0,1% трифторуксусная кислота и система Б – 0,1% трифторуксусная кислота/ацетонитрил). Очистку продукта проводили полупрепаративной ВЭЖХ (система ВЭЖХ Ultimate 3000, колонка C18(2) Luna 10 мкм, 100 Å, 250×10 мм, система А – 0,1% трифторуксусная кислота и система Б – 0,1% трифторуксусная кислота/ацетонитрил). Синтез проводили по разработанной методике на базе центра внедрения технологий СибГМУ (ЦНИЛ).

Предложена методика селективной защиты амино-группы остатка L-лизина, а также условия анализа и очистки продукта с использованием аналитической и полупрепаративной ВЭЖХ. Октреотид растворяли в этаноле и боратном буферном растворе (pH = 8,5), добавляли $(BOC)_2O$ в 1 мл тетрагидрофурана, перемешивали и инкубировали при комнатной температуре 60 минут. Соотношение реагентов октреотид : $(BOC)_2O$

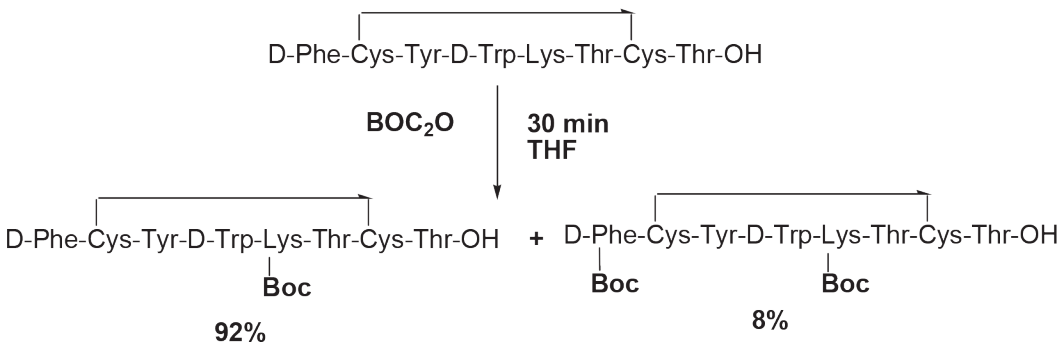


Рис. 1. *Схема синтеза Boc-(L-Lys)-Октреотида*

составляло 1 : 1,1. В указанных условиях достигался максимальный выход целевого продукта Boc-(L-Lys)-Октреотида и уменьшалось образование побочных продуктов. Выход продукта Boc-(L-Lys)-Октреотида (t_R = 18,518 мин) по данным ВЭЖХ-анализа составил свыше 90 % и чистота после очистки свыше 98 %.

Таким образом, используя реакцию защиты амино-группы остатка L-лизина, была предложена селективная методика получения прекурсора – Boc-(L-Lys)-Октреотида, который будет в дальнейшем использоваться для синтеза ряда РФП.

Список литературы

1. *Стасюк Е.С., Нестеров Е.А., Скуридин В.С., Ларькина М.С., Брагина О.Д., Юсубов М.С., Варламова Н.В., Садкин В.Л., Ильина Е.А., Рогов А.С., Подрезова Е.В., Чернов В.И., Зельчан Р.В., Белоусов М.В.,Кривощеков С.В. Способ получения комплекса технеция-99м с октреотидом для диагностики нейроэндокринных опухолей. Патент РФ № 2 655 392, 28.05.2018.*
2. *Morpurgo M., Monfardini C., Hofland L.J., Sergi M., Orsolini P., Dumont J.M., and Veronese F.M. // Bioconjugate Chem., 2002.– 13.– 1238−1243.*

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Ag(I) С (2-ТИАЗОЛИЛ)СУЛЬФИДАМИ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

М.И. Роговой
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.В. Артемьев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, mcrogovoy@yandex.ru

В последнее время значительное внимание уделяется дизайну люминесцентных комплексов и координационных полимеров (КП) серебра(I), что обусловлено их структурным разнообразием, а также возможным применением в катализе, медицине и материаловедении. Широкие координационные возможности Ag(I) и практически безграничный ряд O-, S- и N-донорных лигандов позволяет синтезировать самые разнообразные молекулярные ансамбли – начиная от дискретных комплексов и заканчивая трёхмерными металл-органическими координационными полимерами. Среди многих доступных органических лигандов особый интерес вызывают (2-тиазолил)тиолы, что связано с их интересными структурными мотивами, а также люминесцентными свойствами [1].

С целью синтеза новых люминесцентных материалов, в данной работе нами систематически изучены возможные реакции в системах “2-(метилтио)тиазол/$AgNO_3$” и “2-(метилтио) бензотиазол/$AgNO_3$”. Эксперименты показали, что, в зависимости от соотношения реагентов и природы используемого растворителя, в указанных системах образуются двухъядерные комплексы 1 и 4, либо слоистые КП 2 и 3 (схема). Соединения 1–4 были охарактеризованы методами РСА и ИК-спектроскопии, их термические и эмиссионные характеристики изучены методами термогравиметрии и флуоресцентной спектроскопии. [2]

Для двухъядерного комплекса 4 обнаружена необычная двухполосная люминесценция (“dual-emission”), обусловленная наличием фосфоресценции и флуоресценции. Интересно, что положение и интенсивность обеих полос сильно

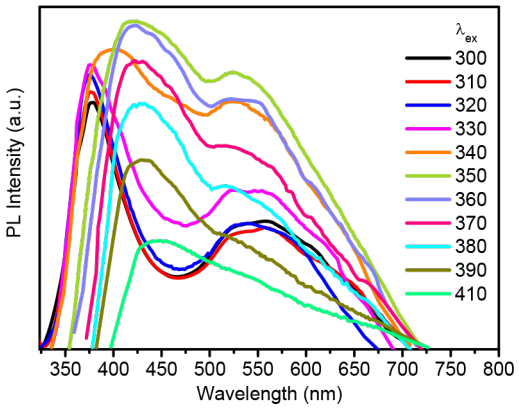


Рис. 1. *Спектры фотолюминесценции соединения 4 при возбуждении светом различной длины волны*

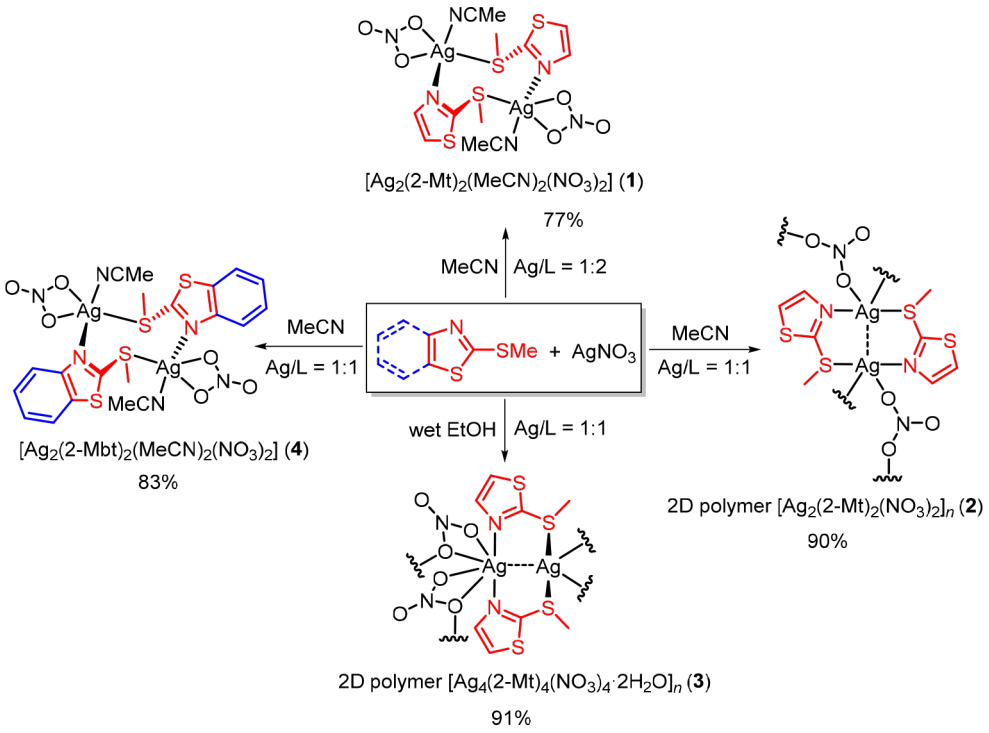


Схема 1. *Синтез комплексов 1–4*

зависят от длины волны возбуждения (рис. 1), что позволяет управлять цветом фотолюминесценции данного комплекса.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10086).

Список литературы

1. *Yue C., Yan C., Feng R., Wu M., Chen L., Jiang F., & Hong M. Inorg. Chem., 2009.– Vol.48.– №7.– P.2873–2879.*
2. *Rogovoy M.I., Samsonenko D.G., Rakhmanova M.I., & Artem'ev A.V. Inorg. Chim. Acta., 2019.– Vol.489.– P.19–26.*

АРИЛИРОВАНИ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ

Е.В. Романенко, К.А. Никифорова, М.Е. Трусова
Научный руководитель – д.х.н. М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elenaromanenko95@yandex.ru

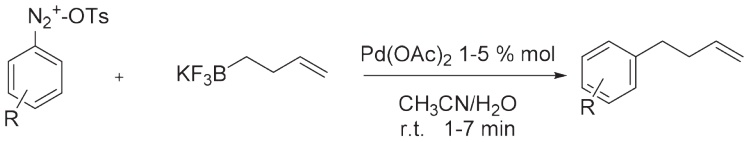
Ароматические соли диазония известны как одни из наиболее ценных строительных блоков в органическом синтезе. Ежегодно выходит порядка 50 публикаций [1–3], направленных на изучение их реакционной способности в различных превращениях с образованием новых углерод-углеродных связей. Одной из наиболее известных реакций является арилирование алкенов по механизму Матсуда-Хека.

Ранее коллеги показали, что арендиазоний тозилаты могут арилировать винилтрифторборат калия в присутствии 1 мол% $Pd(OAc)_2$ при комнатной температуре по механизму реакции Матсуда-Хека [4].

В нашей работе мы исследовали возможность арилирования алкантрифторборатов калия.

В качестве модельного субстрата были выбраны метилтрифторборат калия и (3-бутинил) трифторборат калия. Реакция проводилась в аналогичных условиях. Было обнаружено, что арилирование (3-бутинил) трифторбората калия проходит с большой скоростью и выход продукта составляет от 57 до 92%.

С другой стороны, реакция арилировании метилтрифторбората калия не протекала при комнатной температуре. При увеличении температуры реакции до 40 °C мы наблюдали соответствующий продукт реакции, но выход продукта не превышал 5–10 %. При использовании других растворителей (MeOH, DMF, DMSO) мы не получили положительного результата. Мы также протестировали различные типы катализаторов ($Pd(TFA)_2$, $Pd(dba)_2$, $Pd_2(dba)_3$, Pd/C) и лиганд, но мы не получили удовлетворительных результатов.



R= 4-NO_2 83 %; 2-NO_2 92 %; 4-Br 54 %; 3-CF_3 57 %; 4-COOEt 76 %

Схема 1.

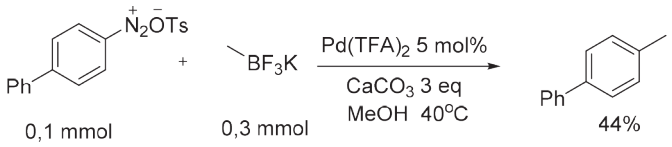


Схема 2.

В настоящее время продолжается оптимизация данного процесса. При изменении условий реакции мы получили лучшие результаты, используя $Pd(TFA)_2$ в метаноле. В процессе дальнейшей оптимизации было обнаружено, что арилирование метилтрифторбората калия бифенилдиазоний тозилатом можно проводить в присутствии основания $CaCO_3$ с выходом целевого метилбифенила до 44 %.

Таким образом, мы еще раз доказали практическую значимость арендиазоний тозилатов в органическом синтезе, а также возможность арилирования метилтрифторбората калия.

Список литературы

1. *Roglans A. et al, Chem. Rev., 2006.– 106.– 4622−4643.*
2. *Felpin F.-X. et al, Chem. Eur. J., 2010.– 16.– 5191–5204.*
3. *Majek M. et al, Beilstein J. Org. Chem., 2014.– 10.– 981–989.*
4. *Trusova M.E. et al, Org. Chem. Front., 2018.– 5.– 41.*

АЦИЛЭТИНИЛПИРРОЛЫ В СИНТЕЗЕ РАНЕЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРРОЛ-ПИРРОНОВЫХ АНСАМБЛЕЙ

И.В. Салий, М.Д. Гоцко, Л.Н. Собенина

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. Л.Н. Собенина

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН

664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1, diethyl@ya.ru

Одним из основных направлений современной органической химии является создание гетероциклических ансамблей, каждый из фрагментов которых обладает практически полезными свойствами. К таким соединениям относятся, в частности, пирролил-пироны, объединяющие в своей молекуле две наиболее фундаментальные жизнеобеспечивающие молекулярные системы и являющиеся привилегированными объектами для дизайна лекарственных препаратов и материалов для передовых технологий. Однако, несмотря на очевидную перспективность пирролил-пиронов, сведений об их синтезе и свойствах в литературе нет. Это, по-видимому, обусловлено отсутствием простых и эффективных способов их получения.

В последнее время как синтетическую платформу для построения функционализированных пиррольных систем широко используют ацилэтинилпирролы – продукты кросс-сочетания пирролов с ацилгалогенацетиленами в среде твердых оксидов и солей металлов [1]. На их основе уже получены различные пирролсодержащие гетероциклические ансамбли и конденсированные гетероциклические системы, включая пирролил-изоксазолы [2] пирролил-пиразолы [3] пирролил-пиридины [4] пирролопиразины [5] и пирролизины [6].

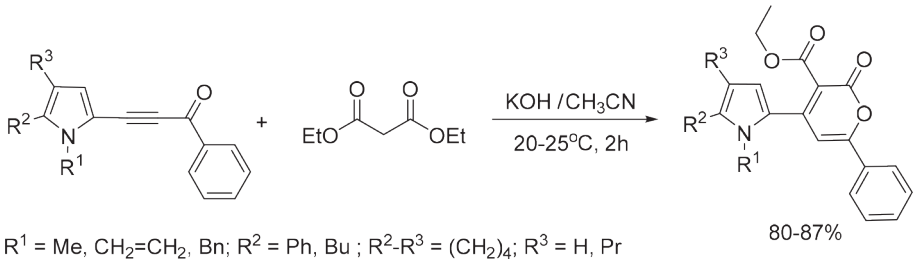


Схема 1.

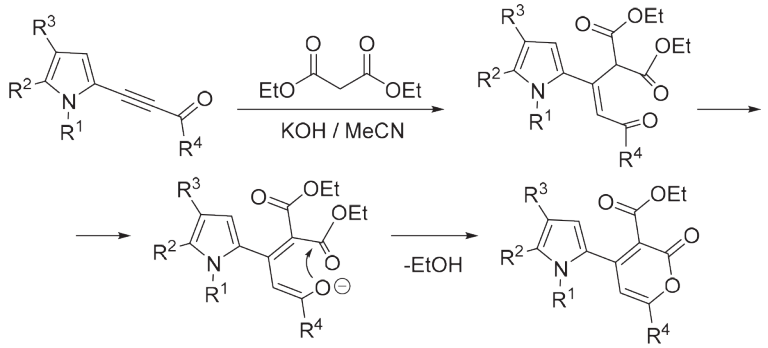


Схема 2.

Дальнейшее исследование синтетического потенциала ацилэтинилпирролов на примере их реакции с малоновым эфиром привело нас к разработке простого и эффективного способа синтеза пирролил-пиронов. Реакция реализуется в мягких условиях (KOH/MeCN, комнатная температура, 2 ч) и приводит к целевым продуктам с высоким выходом.

Сборка пиронового кольца, вероятно, происходит в результате присоединения малонат-аниона к электронодефицитной C≡C-связи, миграции двойной связи в аддукте и последующей лактонизации.

В свете высокой фармацевтической и синтетической значимости функционализированных пирролов и пиронов, найденная простая и эффективная реакция может внести существенный вклад в тонкий органический синтез и дизайн лекарственных препаратов.

Наличие в структуре синтезированных соединений высокореакционноспособных заместителей – сложно-эфирной, ацильной и винильной групп еще более усилит их синтетическую значимость и расширит границы практического применения.

Список литературы

1. *Trofimov B.A., Sobenina L.N. // In Targets in Heterocyclic Systems; Attanasi, O.A.; Spinelli, D., Eds.; Società Chimica Italiana: Roma, 2009.– Vol.13.– P.92–119.*
2. *Sobenina L.N., Tomilin D.N., Gotsko M.D., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Tetrahedron, 2014.– Vol.70.– P.5168–5174.*
3. *Tomilin D.N., Petrushenko K.B., Sobenina L.N., Gotsko M.D., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // Chemistry – An Asian J. Org. Chem., 2016.– Vol.5.– P.1288–1294.*
4. *Sobenina L.N., F. Sagitova E.F., Markova M.V., Ushakov I.A., Ivanov A.V., Trofimov B.A. // Tetrahedron Lett., 2018.– Vol.59.– P.4047–4049.*
5. *Sobenina L.N., Sagitova E.F., Ushakov I.A., Trofimov B.A.. Synthesis, 2017.– Vol.49.– P.4065–4081.*
6. *Sobenina L.N., Tomilin D.N., Sagitova E.F., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // Org. Lett., 2017.– 19.– P.1586–1589.*

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-КАРБАМОИЛ-N'-БЕНЗГИДРИЛГЛИЦИНА

Ч.М. Салчак, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chinchi088@gmail.com

Известно, что производные мочевины относятся к веществам, обладающим биологической активностью. Например, некоторые бензгидрилмочевины (БГМ) проявляют противосудорожную и антиалкогольную активность и по ряду показателей специфической активности, широте терапевтического действия и низкой токсичности превосходят известные антиконвульсанты [1–3].

Интересным объектом для исследования могут быть N-карбамоиламинокислоты, структура которых содержит фрагмент мочевины. Включение бензгидрильного фармакофора может придать им соответствующий терапевтический эффект.

Одним из методов получения N-карбамоил-N'-бензгидриламинокислот может быть реакция N-карбамоиламинокислот с бензилом. Данная реакция, но только с мочевиной, используется при получении противоэпилептического препарата фенитоина – производного гидантоина [6].

Известны работы, демонстрирующие возможность образования не только циклических гидантоинов, но и линейных дизамещенных бензгидрилмочевин с участием бензила в щелочной среде [5].

В данной исследовательской работе использовали хлорзамещенные бензилы в реакции с гидантоиновой кислотой. В результате были синтезированны соответствующие хлорпроизводные N-карбамоил-N'-бензгидрилглицина.

Для осуществления предложенного синтеза предварительно получали соответствующие несимметричные стильбены по реакции Хека, которые затем окислялись до бензилов в системе HBr/DMSO.

Структура полученных хлорпроизводных N-карбамоил-N'-бензгидрилглицина доказана методом ЯМР.

В дальнейшем планируется использовать разработанный метод для синтеза различных N-карбамоил-N'-бензгидриламинокислот.

Список литературы

1. *Filimonov V.D., Bakibaev A.A., Pustovoitov A.V., Tignibidina L.G., Pechenkin A.G., et al. // Pharm. Chem. J., 1988.– Vol.22(5).– P.358–363.*
2. *Bakibaev A.A., Filiminiv V.D., Tignibidina L.G., Gorshkova V.K., Saratikov A.S., Oleinik N.B., et al. // Pharm. Chem. J., 1993.– Vol.27(4).– P.254–256.*
3. *Новожеева Т.П., Горшкова В.К., Смагина М.И., Фатеева С.Н., Алугишвили З.З., Олейник Н.Б., Ахмеджанов Р.Р. // Бюлл. Сиб. Мед., 2006.– Приложение 2.*
4. *A.A. Bakibaev. // Russ. J. Org. Chem., 1996.– Vol.32.– №10.– P.1433–1437.*
5. *Muccioli G.G.,Wouters J., Poupaert J.H., Norberg B., Poppitz W., Scriba G.K.E., Lambert D.M. // Organic letters, 2003.– Vol.5.– №20.– P.3599–3602.*
6. *Safari J., Naeimi H., Ghanbari M.M., Sabzi Fini O. // Russ. J. Org. Chem., 2009.– Vol.45.– №3.– P.477–479.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОАРИЛДИАЗОНИЙ КАМФОРОСУЛЬФОНАТОВ И ГЕТЕРОАРИЛДИАЗОНИЙ П-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ

А.Н. Санжиев
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

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

В современном тонком органическом синтезе соли диазония занимают роль универсальных строительных блоков из которых выстраивают различные сложные молекулы, не смотря на недостатки классических солей диазония (хлориды, сульфаты, тетрафторбораты), они участвуют в различных реакциях нуклеофильного замещения и современных палладий-катализируемых реакциях кросс-сочетания [1–3].

В НОЦ им. Н.М. Кижнера был разработан новый класс солей диазония, трифторметансульфонаты (OTf) и п-толуолсульфонаты (OTs). Данные соли лишены недостатков классических солей диазония так как они хорошо растворимы в органических растворителях (полярных и слабополярных), взрывобезопасны, стабильны в изолированном состоянии [4].

Гетероароматические соли диазония представляют большую практическую значимость, чем их ароматические карбоциклические аналоги. Тем не менее, на сегодняшний день отсутствуют надёжные методы их получения, так как многие из них являются неустойчивыми и распадаются с образованием карбкатионов, которые далее могут взаимодействовать с нуклеофилами, которые находятся в реакционной массе.

Таким образом, актуальной задачей является разработка удобного метода синтеза гетероарилдиазоний сульфонатов.

На первом этапе работы мы исследовали влияние сульфокислоты на выход и чистоту получаемой соли диазония. На примере 2-аминобензотиазола нет четкой корреляции между стабильностью и сульфкослотой: в обоих случаях полученная соль диазония (положительная проба на 2-нафтол) при осаждении диэтиловым эфиром выпадает в виде темного масла и дальнейшие попытки были неуспешны, однако выходы солей были высокими.

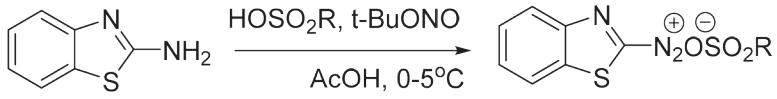
Подобное поведение характерно при диазотировании гетероароматических аминов [5] и при обработке иодидом калия образование единственного продукта – соответствующего иодгетероцикла (схема 2).

Одним из способов стабилизации солей диазония является проведение реакции при низкой температуре. Опустив температуру, мы смогли повысить выход продуктов на 5–10 процентов.

В дальнейшей работе мы планируем получить в индивидуальном виде ряд гетероарилдиазиний султфонатов и показать их химические свойства на примере различных реакций, в том числе палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания.

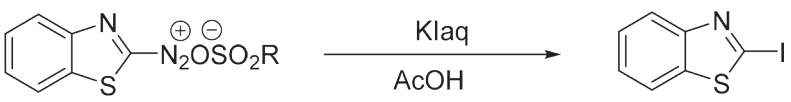
Таким образом, на данном этапе работы мы предлагаем методику получения солей диазония в присутствии сульфокислот (п-толуолсульфокислоты, камфоросульфокислоты) способных к дальнейшему превращению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-01097.



R: OTs, OSO_2Camph 71-75%

Схема 1.



R: OTs, OSO_2Camph

Схема 2.

Список литературы

1. *Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Mañas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // Chem. Rev., 2006.– Vol.106.– №11.– P.4622–4643.*
2. *Beller M., Fischer H., Kühlein K. Tandem diazotization Heck reactions: A general synthesis of substituted styrenes from anilines // Tetrahedron Lett. Pergamon, 1994.– Vol.35.– №47.– P.8773–8776.*
3. *Trusova M.E. et al. Arenediazonium salts transformations in water media: Coming round to origins // Resour. Technol., 2016.– Vol.2.– №1.– P.36–42.*
4. *Filimonov V.D. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: Their preparation, structures, and synthetic applicability // Org. Lett., 2008.– Vol.10.– №18.– P.3961–3964.*
5. *Касанова А.Ж. Дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 122с.*

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СТРУКТУРЕ ЛИГАНДА ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ЙОД

О.В. Семёнов, С. Чамчуен
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oleg.v.semyonov@gmail.ru

В последнее время наблюдается значительный рост в изучении пористых гибридных органическо – неорганических материалов, называемых органическими координационными сетями или металлорганическими каркасами. Пористые органические координационные сети могут быть получены посредством самосборки соединителя (металла) и линкера (лиганда), где соединители и лиганды связаны между собой посредством связи металл-лиганд с образованием пористых кристаллических структур. В порах можно проводить широкий спектр процессов. Одной из характерных особенностей координационных сетей является возможность управления созданием поры. Теперь можно создавать поры с определенными размерами, просто выбирая лиганды с определенными формами и конкретными средами посредством функционализации лигандов. Поэтому некоторые реакции, которые невозможно выполнить в растворе, в настоящее время проводятся в пористом пространстве. Еще одной особенностью органических координационных сетей является их гибкость, которая отличает их от надежных структур цеолитов. Такая гибкость обеспечивает динамическое поведение в пористых координационных сетях, которые облегчают структурные модификации (обмен гостей или химические реакции в порах) без потери его структурной целостности.

Нами был синтезирован новый металлорганический каркас, содержащий в структуре лиганда йод. Соответствие структуры было подтверждено рентгенофазовым анализом [1]. Было проведено окисление йода до поливалентного состояния.

Полученные неокисленный и окисленные металлорганические каркасы были опробованы в реакции йодометоксилирования [2].

Наблюдается увеличение конверсии стирола в ряду: MOF, MOF-I, MOF-I=O.

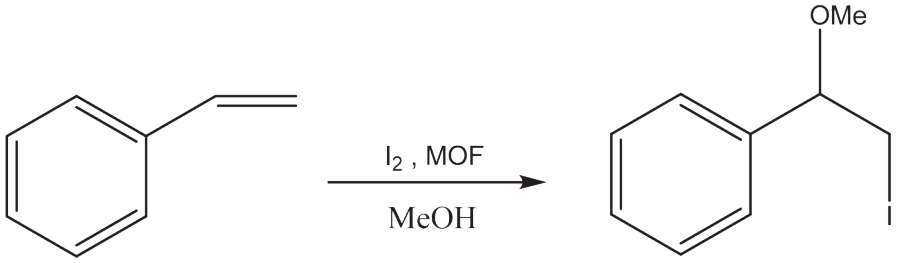


Схема 1.

Список литературы

1. *Hong D.H., Suh M.P. Enhancing CO2 Separation Ability of a Metal–Organic Framework by Post–Synthetic Ligand Exchange with Flexible Aliphatic Carboxylates // Chemistry–A European Journal, 2014.– Vol.20.– №2.– P.426–434.*
2. *Mironova I.A., Yusubov M.S. et al. Potassium 4-iodylbenzenesulfonate (PIBS): An efficient recyclable hypervalent iodine reagent for iodo-functionalization of alkenes, alkynes and ketones // Current Organic Synthesis, 2016.– Vol.13.– №4.– P.629–637.*

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИАЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ И ИХ КАРБОНАТОВ

А.М. Семенова, А.В. Пестов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., доцент А.В. Пестов

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20, sam@ios.uran.ru

Полиаллиловый спирт широко применяют для производства слоистых пластиков, теплостойких органических стекол и пресспорошков, благодаря высокой термостойкости, термопластичности, способности при нагревании прессоваться в пленки и легко образовывать нити из расплава. Перспектива использования полиаллилового спирта в медицине описана новым подходом к контролю скорости высвобождения лекарственных веществ: кристаллы аспирина микронных размеров заключали в пленку полиаллилового спирта в условиях импульсной плазмы. Кроме того, полиаллиловый спирт применяют в качестве пеногасителя.

Очевидным методом получения полиаллиловых спиртов является полимеризация аллилового спирта. Однако двойная связь в нем не активирована и гидроксильная группа ингибирует любое инициирование полимеризации, поэтому аллиловый спирт менее способен к полимеризации, чем другие винильные соединения. Высокомолекулярные полиаллиловые спирты синтезируют восстановлением полиакрилатов литийалюминий-гидридом в сухом тетрагидрофуране. Таким образом, анализ описанных в литературе методов получения полиаллиловых спиртов позволяет сформулировать необходимость поиска новых, в том числе экологически более безопасных методов синтеза полиаллилового спирта и его производных.

В настоящей работе впервые предложен принципиально новый подход к синтезу полиаллилового спирта и его производных, заключающийся в полимеризации диаллил- и алкилаллилкарбонатов. Для их получения нами разработаны методы синтеза на основе последовательных реакций переэтерификации аллиловым спиртом алкоксидов титана с последующей обработкой смешанного алкоксида дифенилкарбонатом. Предлагаемый в настоящей работе метод синтеза основан на реакции переэтерификации алкоксидов титана (IV), образующихся in situ, с коммерчески доступным дифенилкарбонатом.

Установлено, что полная переэтерификация алкоксида титана (IV) аллиловым спиртом достигается только в случае тетраэтокси- и тетраизопропоксититана (IV). Варьирование мольного соотношения аллиловый спирт/алкоксид титана позволяет целенаправленно изменять селективность образования диаллил карбоната и аллилалкилкарбоната. Выход целевого продукта достигает 60–75%. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ^{1}H спектроскопии, газовой хроматографии.

Полимеризация диаллилкарбоната позволяет получать сшитый полиаллилкарбонат, который не подвергается гидролизу и алкоголизу в стандартных условиях проведения таких реакций. Однако использование гидразин гидрата позволило разрушить сшитую структуру полимера.

Полимеризация аллилэтилкарбоната позволила получить с выходом 61% полиаллилэтилкарбонат. Состав и строение полученного соединения подтверждено данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ^{1}H спектроскопии, термогравиметрии с ИК-идентификацией продуктов разложения.

Дальнейший гидролиз полученного полиаллилэтилкарбоната позволяет получать полиаллиловый спирт. Сведения о аллилалкилкар-

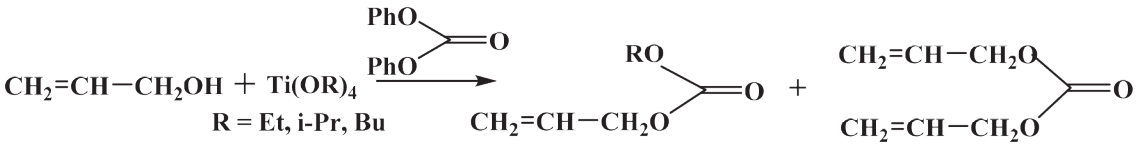


Схема 1.

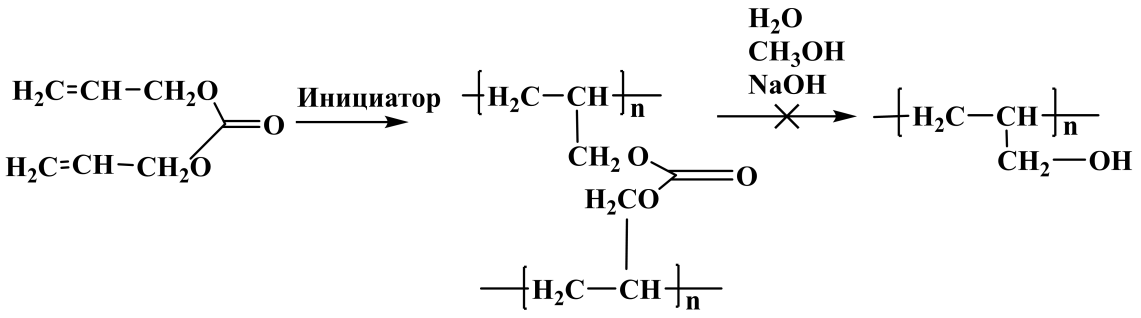


Схема 2.

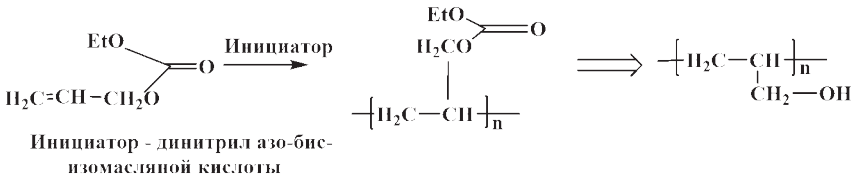


Схема 3.

бонатах и полимерах на их основе в литературе практически отсутствуют. В связи с этим исследования реакций переэтерификации карбонатов с участием аллилового спирта являются актуальными и позволяют разработать новые методы получения полиаллиловых спиртов и их производных. Данный путь имеет существенное экспериментальное преимущество, поскольку не требует получения сложных органических соединений, а использует промышленно доступные продукты.

СИНТЕЗ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

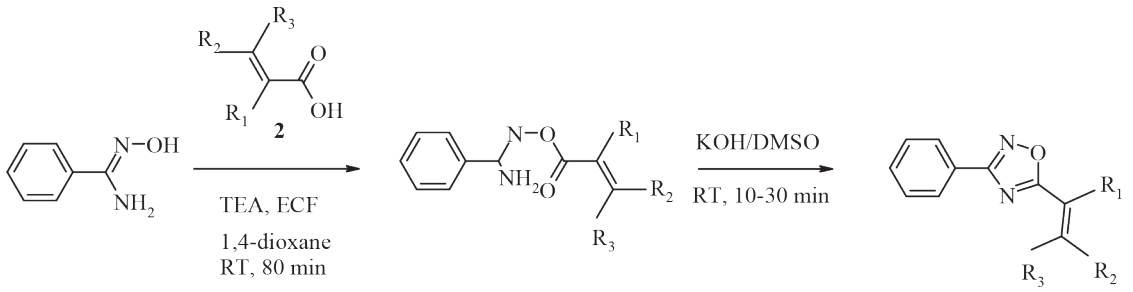
В.В. Сиднева[1], М.В. Тарасенко[1], С.В. Байков[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.Р. Кофанов[1]

[1]Ярославский государственный технический университет
Россия, г. Ярославль, Московский пр. 88, sidneva-vera@mail.ru

[2]Санкт-Петербургский государственный университет Институт химии
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26

Соединения, содержащие 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, чрезвычайно востребованы в различных отраслях науки и производства. Они обладают противоастматическими, противовоспалительными и антимикробными свойствами и применяются в качестве активных действующих субстанций. Кроме того, они используются в материалах, обладающих жидкокристаллическими свойствами. 1,2,4-Оксадиазолы, содержащие алкенильный фрагмент, помимо наличия у них биологической активности. имеют важное значение в органическом синтезе, т.к. могут использоватьсядля получения новых гетероциклических соединений.

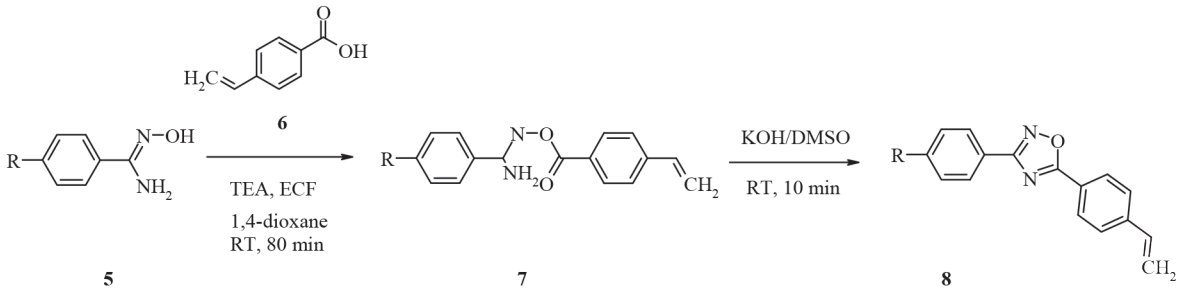
Известно два основных способа получения 3,5-замещенных 1,2,4-оксадиазолов: взаимодействие амидоксима с производным карбоновой кислоты и 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрила к оксиду нитрила. Однако, чаще всего они реализуются с применением жестких условий: высокой температуры давления, микроволнового излучения. Это приводит к уменьшению



1 3 4

4a R_1=H; R_2=H; R_3=H; 11%
4b R_1=CH_3; R_2=H; R_3=H; 15%
4c R_1=H; R_2=CH_3; R_3=H; 79%
4d R_1=H; R_2=CH_3; R_3=CH_3; 80%
4e R_1=H; R_2=Ph; R_3=H; 87%

Схема 1.



5 7 8

8a R=H; 88%
8b R_1=Cl; 85%

Схема 2.

выхода целевых соединений вследствие образования побочных продуктов.

В нашей работе осуществлен синтез 3,5-замещенных 1,2,4-оскадиазолов путем внутримолекулярной циклодегидратации О-ациламидоксимов в среде КОН/ДМСО [2]. В первую очередь из бензонитрила и гидроксиламина солянокислого был получен бензамидоксим (1), который затем вводили в реакцию ацилирования соответствующими кислотами (2). Реакцию ацилирования проводили при комнатной температуре в 1,4-диоксане в присутствии триэтиламина и этилхлорформиата. Полученные О-ациламидоксимы (3) подвергались циклизации в среде КОН/ДМСО при комнатной температуре. Попытки проводить реакцию при эквимолярном соотношении О-ациламидоксима и КОН привели, для соединений 4 a–в, к сильному осмолению реакционной смеси в результате анионной полимеризации, инициируемой сильно основной средой. После уменьшения количества щелочи до 0,1 экв. Нам удалось получить производные акриловой и метакриловой кислот 4 a–b с выходом 11–15 %

Нами также получены 1,2,4-оксадиазолы, содержащие в положении С5 4-винилфенильный фрагмент (8 a–b) внутримолекулярной циклодегидратации соответствующих О-ациламидоксимов (7) в среде КОН/ДМСО. Подобные соединения малоизученны, так как их синтез достаточно трудоемок вследствие неустойчивости винильного фрагмента в жестких условиях (циклизация О-ациламидоксима при повышенной температуре). Нам удалось получить данные продукты с достаточно высоким выходом 85–88 % в мягких условиях.

Строение и чистота полученных соединений подтверждены с помощью ИК и ЯМР спектроскопии.Исследовано влияние соединений 4 d–e, 8 a–b на штаммы Грамм-положительных и Грамм-отрицательных бактерий, установлено наличие антимикробной активности.

Список литературы

1. *Pace A. // Adv. in Heterocycl. Chem., 2015.– Vol.116.– P.1–52.*
2. *Tarasenko M., Sidneva V., Belova A., Romanycheva A., Sharonova T., Baykov S., Shetnev A., Kofanov E., Kuznetsov M. // Arkivok, 2018.– Vol.VII.– P.458–470.*

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ БИС(АЗОЛИЛ)АЛКАНОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

К.С. Смирнова
Научный руководитель – к.х.н. Е.В. Лидер

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, smirnova_ksenya96@mail.ru

Люминесцентные свойства координационных соединений кадмия (II) и цинка (II), в которых металлы имеют конфигурацию d10, широко исследуются ввиду принципиально иного механизма излучения в сравнении с люминесценцией материалов на основе лантаноидов. Поскольку Zn(II) и Cd(II) имеют полностью заполненную d-оболочку и d-d переходы в их комплексах запрещены, люминесценция вызвана преимущественно внутрилигандными электронными переходами (π-π* переходы), при этом процесс переноса заряда с металла на лиганд (MLCT) происходит редко. При комплексообразовании геометрия лигандов стабилизируется, в результате чего уменьшаются безызлучательные потери. Поэтому при координации органических лигандов, обладающих люминесценцией, можно ожидать увеличения интенсивности излучения.

В данной работе в качестве лигандов использовали органические соединения: бис(бензимидазол-2-ил)метан (L^1), 1-(1H-бензимидазол-1ил-метил)-1H-бензотриазол (L^2), бис(бензотриазол-1-ил)метан (L^3) и 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропан (L^4). Известны примеры комплексных соединений цинка и кадмия с производными данных классов лигандов [1–4], в основном у полученных комплексов спектры испускания похожи на спектры люминесценции лигандов и максимумы находятся в фиолетово-синей области видимого спектра.

Получен ряд комплексных соединений галогенидов или нитратов кадмия и цинка с перечисленными лигандами. Полученные поликристаллические образцы изучены с помощью ИК-спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа и термогравиметрии. При медленной кристаллизации из маточных растворов получены монокристаллы ряда соединений и с помощью рентгеноструктурного анализа определены их структуры: $[Zn(L^2)_2Cl_2]$, $[Zn(L^3)Br_2]_n$, $[Cd(L^3)I_2]_n$, $[Cd_2(L^4)_2(DMF)_2Br_4]$, $[Cd(L^1)_2(EtOH)_2][Cd(L^1)(NO_3)_3]_2 \cdot 6EtOH$, $[Cd(L^4)(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$ и $[Cd_4(L^1)_4Cl_6(EtOH)(H_2O)][CdCl_4] \cdot 6EtOH$. В комплексах наблюдается различная координация органических лигандов к металлическому центру: L^1 координируется бидентатно-циклически и полученные соединения являются катионно-анионными (рис. 1а), L^2 проявляет моно-

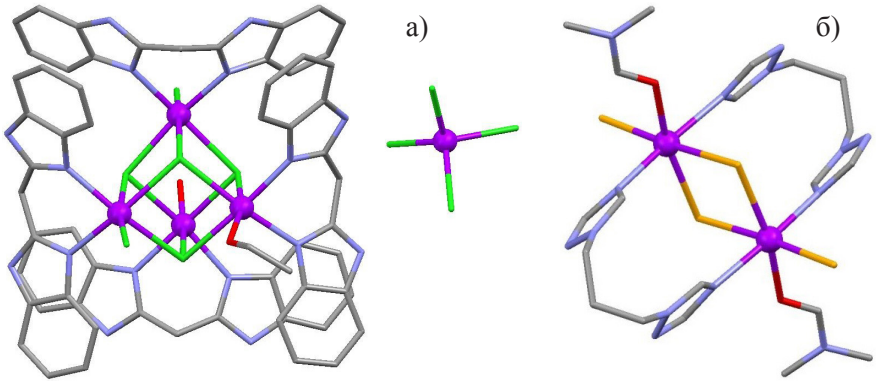


Рис. 1. *Строение $[Cd_4(L^1)_4Cl_6(EtOH)(H_2O)][CdCl_4] \cdot 6EtOH$ (а) и $[Cd_2(L^4)_2(DMF)_2Br_4]$ (б)*

дентатную координацию через имидазольный атом азота, L^3 и L^4 координируются бидентатно-мостиковым способом, тем самым образуя полимерные цепочки или биядерный комплекс (рис. 1б).

Изучены люминесцентные свойства лигандов и полученных комплексов: сняты спектры возбуждения и эмиссии при комнатной температуре, а также измерены квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний. Установлено, что часть комплексов люминесцирует за счет внутрилигандных переходов, в то время как у других при координации лиганда к иону металла спектры испускания отличаются от спектров испускания лигандов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-73-00294).

Список литературы

1. *Semitut E., Sukhikh T., Filatov E., Ryadun A., Potapov A. // Crystals, 2017.– Vol.7.– P.354–365.*
2. *Feng W., Chang R-N., Wang J-Y., Yang E-C., Zhao X-J. // Journal of Coordin. Chem., 2010.– Vol.63.– №2.– P.250–262.*
3. *Liu Q-X., Wei Q., Zhao X-J., Wang H., Li S-J., Wang X-G // Dalton Transactions, 2013.– Vol.42.– P.5902–5915.*
4. *Lider E.V., Piryazev D.A., Virovets A.V., Lavrenova L.G., Smolentsev A.I., Uskov E.M., Potapov A.S., Khlebnikov A.I. // Journal of Structur. Chem., 2010.– Vol.51.– №3.– P.514þ518.*

СИНТЕЗ НОВЫХ 30-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА

А.Н. Соломоненко
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans51@tpu.ru

Получение тритерпеновых соединений лупанового ряда – производных бетулина – является актуальным в связи с тем, что лекарственные препараты, созданные путем химических превращений природных веществ, отличаются от синтетических аналогов рядом преимуществ, а именно: низкой токсичностью, многосторонним воздействием на организм, проявлением эффективности в малых дозах.

Особенно привлекательны реакции бетулина и его производных с различными аминами, поскольку подобные трансформации могут приводить к образованию соединений – потенциальных носителей биологической активности. В литературе известен пример О-карбамоилирования бетулина фенилмочевиной, в результате которого преимущественно образуется 28-фенилкарбамат [1], проявляющий цитотоксическое действие [2]. Авторами работы [3] осуществлено получение целого ряда 30-аминопроизводных диацетата бетулина с целью последующего изучения их фармакологических свойств.

При этом, незаслуженно мало внимания уделяется синтезам 30-аминопроизводных самого бетулина. Анализ литературных данных показал, что примеры прямого получения 30-аминопроизводных бетулина из 30-бромобетулина отсутствуют. Так, в работе [3] 30-аминопроизводное бетулина получают из бетулина в 4 стадии, используя предварительно синтезированный диацетат бетулина, который далее подвергают галогенированию, затем продукт аминируют, а на заключительном этапе ацетильные группы в 3- и 28-положении подвергают гидролизу. В связи с этим, для уменьшения стадийности целью нашей работы является исследование прямой реакции аминирования 30-бромобетулина первичными аминами.

В качестве объекта аминирования был выбран 30-бромобетулин – 30-бромолуп-20(29)-ен-3β,28-диол, имеющий в своей структуре атом брома, который сравнительно легко может замещаться другими группами. В качестве первичного амина использовался 4-аминоантипирин – 4-амино-2,3-диметил-1-фенил-1,2-дигидропиразол-5-он.

В ходе нашей работы было обнаружено, что 30-бромолуп-20(29)-ен-3β,28-диол (I) в присутствии 5-кратного избытка 4-аминоантипирина (II) при кипячении в этаноле в течение 8,5 часов дает соответствующий продукт аминирования – 3β,28-дигидрокси-30-амино(2′,3′-диметил-1′-фе-

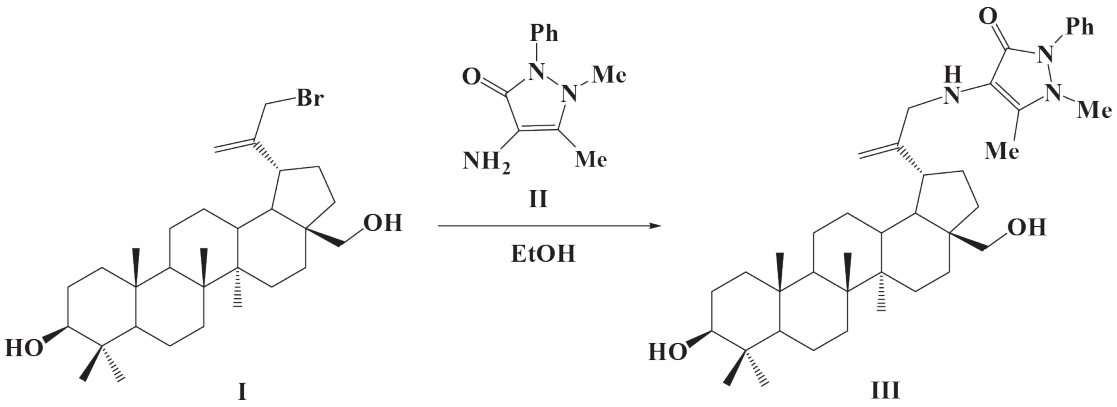


Схема 1.

нил-5′-оксо-1′,2′-дигидропиразол-4′-ил)луп-20(29)-ен (III).

Структура синтезированного соединения (III) доказана с привлечением физико-химических методов анализа: ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии, а также с использованием тонкослойной хроматографии.

Таким образом, впервые на основе прямой реакции 30-бромобетулина (I) с первичным азагетероциклическим амином – 4-аминоантипирином (II) предложен синтез нового 30-аминопроизводного бетулина (III) с фармакофорным антипириновым фрагментом в структуре. Синтезированное соединение (III) представляет интерес как потенциальный носитель биологического эффекта.

Список литературы

1. *Mamaeva E.A., Kaliyeva S.S., Bakibaev A.A., Tashenov A.K., Nurpeiis Y.E. // Journal of Asian Natural Products Research. Published online: 5 Oct 2017.– P.1–5. DOI: 10.1080/10286020.2017.1382480.*
2. *Kommera H., Kaluđerović G.N., Dittrich S., Kalbitz Ju., Dräger B., Mueller Th., Paschke R. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2010.– Vol.20.– P.3409–3412.*
3. *Узенкова Н.В., Петренко Н.И., Шакирова М.М., Шульц Э.Э., Толстиков Г.А. // Химия природных соединений, 2005.– №6.– С.571–577.*

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ВОДА – ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНОЙ И ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

А.А. Сотников
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.К. Фролкова

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносов
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, frolkova@gmail.com

Пропионовая кислота (ПК) находит применение в различных отраслях химической промышленности: фармацевтической (растворитель целлюлозы), сельскохозяйственной (получение фунгицидов), парфюмерной (получение эфиров) и др. Преимущественно используется обезвоженная кислота, поэтому требуются специальные методы для ее осушки, поскольку ПК образует азеотроп с водой [1].

В работе [2] проведено математическое моделирование фазовых равновесий жидкость-пар при 1 атм. и жидкость-жидкость при 20 °С в тройных системах: вода (В) – пропионовая кислота (ПК) – растворитель, где в качестве последних использовались: метилизопропилкетон (МИПК), метилбутилкетон (МБК), метилизобутилкетон (МИБК). Показано, что данные растворители могут быть использованы для гетероазеотропной ректификации (ГАР) смеси.

В настоящей работе проводится сравнение двух специальных методов разделения смеси

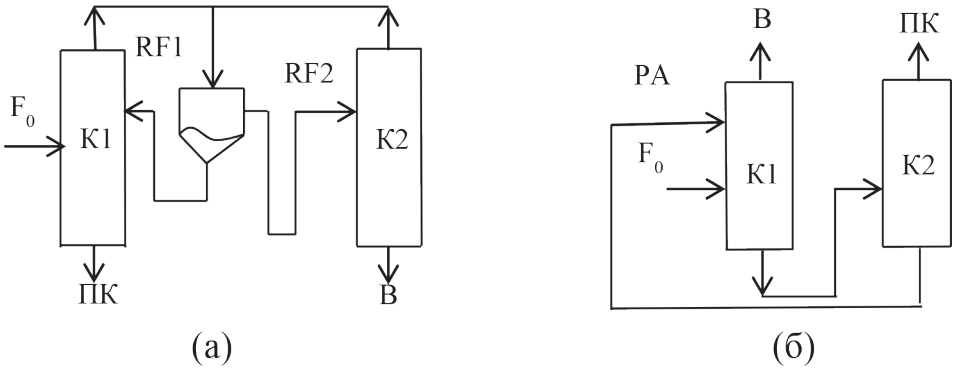


Рис. 1. *Схема гетероазеотропной (а) и экстрактивной (б) ректификации смеси пропионовая кислота (ПК) – вода (В)*

Таблица 1. Параметры работы колонн схем разделения смеси ПК–В (исходный поток 100 кмоль/ч; $x_{ПК}$=0,8 мол.д.)

Разделяющий агент	F_0:RF1 (F_0:$F_{РА}$), кмоль/ч	Суммарное ЧТТ	Флегмовое число		Q, кВт
			К1	К2	
МИБК	1:0,13	17	–	–	393,17
МИПК	1:0,29	12	–	–	546,49
МБК	1:0,09	18	0,1	–	394,52
ЭГ	1:1	51	1,6	0,8	2396,17

ПК – В: ГАР и экстрактивная ректификация (ЭР) с этиленгликолем (ЭГ).

На рисунке представлены схемы ГАР и ЭР. Для каждого случая рассчитан материальный баланс и определены параметры работы ректификационных колонн (эффективность (т.т.), флегмовое число, расход растворителя), позволяющие с минимальными энергозатратами получать продукты чистотой, отвечающей ГОСТ (концентрация ПК = 99,5 % масс.).

В таблице приведены параметры работы колонн для двух схем разделения, величина кратности рециклового потока для ГАР (соотношение количеств исходной смеси и разделяющего агента для ЭР) и суммарные энергозатраты. Для ГАР роль азеотропообразующего агента играет органический слой, содержащий 0,912/0,895/0,892 мол.д. МИБК, МИПК, МБК соответственно.

Сравнительный анализ результатов расчета показал, что использование гетероазеотропной ректификации с МИБК (МБК) энергоэффективнее по сравнению с ГАР с МИПК и экстрактивной ректификацией с ЭГ. Предпочтение следует отдать МИБК в виду его меньшей рыночной стоимости по сравнению с МБК.

Список литературы

1. *Roy Bhupesh C., Awual M.R. and Goto M. // Journal of Applied Sciences, 2008.– P.411–415.*
2. *Сотников А.А., Фролкова А.К. Моделирование фазового равновесия в системе вода – пропионовая кислота с разделяющими агентами // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 21–24 мая 2018 г., г. Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во ТПУ, 2018.– С.232–233.*

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ КОРЫ ИВЫ, ОСИНЫ И ТОПОЛЯ

А.А. Степанова
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Л. Белянин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Уже с древних времен Ива (*Salix alba*) находит популярность в народной медицине, так как обладает определенными фармакологическими свойствами. В народной медицине кора Ивы используется как противовоспалительное, болеутоляющее и жаропонижающее средство [1, 2].

О биологической активности коры Ивы и об ее химическом составе предоставлено мало информации. Однако, Тополь (*Populus nigra*), Осина (*Populus tremula*) и Ива относятся к одному семейству «Ивовые», следовательно, можно предположить, что химический состав исследуемых растений одинаков, и они обладают схожей биологической активностью. В литературе отмечено, что основные соединения коры Осины и Тополя – это фенолгликозиды (рис. 1). Например, тремулацин, тремолуидин, популин, салицин и его производные [3].

Сравнение химического состава коры ивы с корой осины и тополя поможет предсказать биологическую активность коры ивы.

Спиртовые экстракты коры ивы, осины и тополя были просилилированы и проанализированы методом ГХ-МС. Идентификация компонентов осуществлялась сравнением времен удерживаний полученных соединений со стандартными соединениями, которые ранее были синтезированы [4–6], а также, по масс-спектрам известных соединений.

В результате исследований были получены следующие результаты: химический состав коры Ивы, Осины и Тополя имеет схожий состав, особенно по фенолгликозидам (табл. 1).

Таблица 1. Фенолгликозиды коры ивы, осины и тополя

Вещество	Кора ивы	Кора осины	Кора тополя
Салицин (2)	+	+	+
Салирепин (5)	+	+	+
Тремулоидин (4)	+	+	–
Трихокарпин (7)	+	+	+
Салирепозид (1)	+	+	+
Популин (3)	–	+	–
Тремулацин (6)	+	+	–
Метокситрихокрапин (8)	+	–	+
2-ацетилсалицин	–	–	+

Следовательно, можно сделать вывод, что и биологическая активность коры Ивы будет такая же, как у коры Осины и Тополя. Однако по некоторым соединениям есть различия. В коре Ивы обнаружен тирозол, который отсутствует в коре Осины и Тополя.

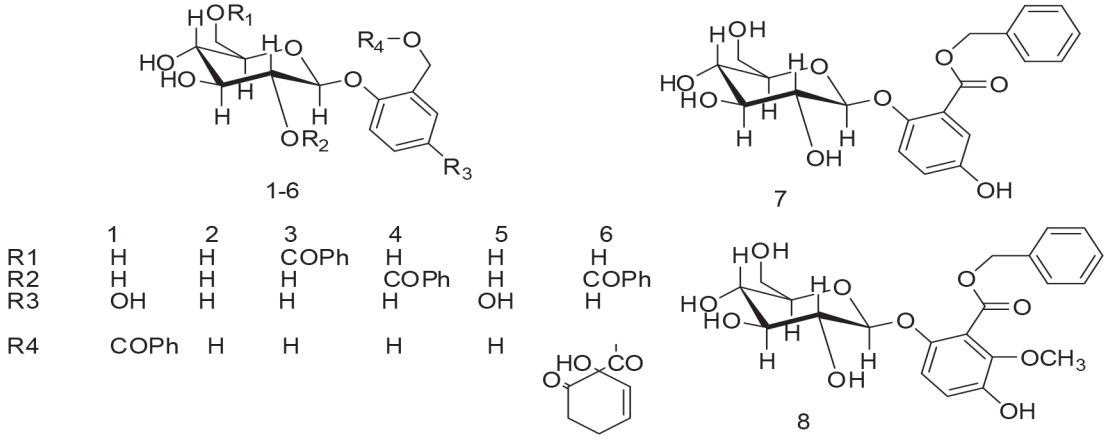


Рис. 1. *Фенолгликозиды коры Осины и Тополя*

Список литературы

1. *Sara Agnolet, Stefanie Wiese, Robert Verpoorte, Dan Staerk // Journal of Chromatography A., 2012.– P.130–137.*
2. *Riitta Julkunen-Tiitto, Sinikka Sorsa // Journal of Chemical Ecology, 2001.– №4.– P.779–789.*
3. *Van Hoof J. Torre J. Corthout L.A. // J. Nat. Prod, 1989.– Vol.2.– №4.– P.875–878.*
4. *Elena V. Stepanova, Maxim L. Belyanin, Victor D. Filimonov // Carbohydrate Research, 2014.– P.105–111.*
5. *Maxim L. Belyanin, Elena V. Stepanova, Vladimir D. Ogorodnikov // Carbohydrate Research, 2012.– P.66–72.*
6. *E.V. Stepanova, M.L. Belyanin // Siberian winter conference «Current topics in organic chemistry»: Book of Abstracts. – N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, 2015.– P.195.*

ТЕХНОЛОГИЯ ЭКОЛОГИЧНОГО КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

Ф.Р. Ташмухамедов

Научный руководитель – к.т.н, доцент А.Ж. Кутжанова

Таразский государственный университет

080012, Казахстан, г.Тараз, tfarhod88@mail.ru

В данной работе предложен способ крашения целлюлозных текстильных материалов натуральными красителями (экстракт марены красильной) с применением золь-гель метода фиксации. Золь-гель метод является одним из новых направлении в химической технологии текстильных материалов. Сущность методов на основе золь-гель процессов состоит в получении на поверхности материала покрытия из оксидов металлов, которое является так же матрицей-носителем для функционализирующего вещества. Таким образом получены текстильные материалы с огнестойкими, олеофобными, гидрофобными свойствами [1–3]. Предлагаемый способ крашения натуральными красителями состоит в следующем: подготовка, образцы отбеленной 100% хлопчатобумажной ткани, промывали в теплой дистиллированной воде для удаления остаточного аппрета и отбеливающих веществ, с последующей сушкой и выдержкой в эксикаторе, для достижения кондиционной массы; пропитка образцов раствором содержащим прекурсор золь-гель синтеза (Na_2SiO_3) и краситель (сухой экстракт марены красильной) в количестве 2% от массы образцов и отжим; пропитка раствором катализатора гидролиза (лимонная кислота) и алюмокалиевые квасцы с последующим отжимом; сушка; термическая обработка в диапазоне температур 120–160 °C; промывка незафиксированного красителя, сушка, вы-

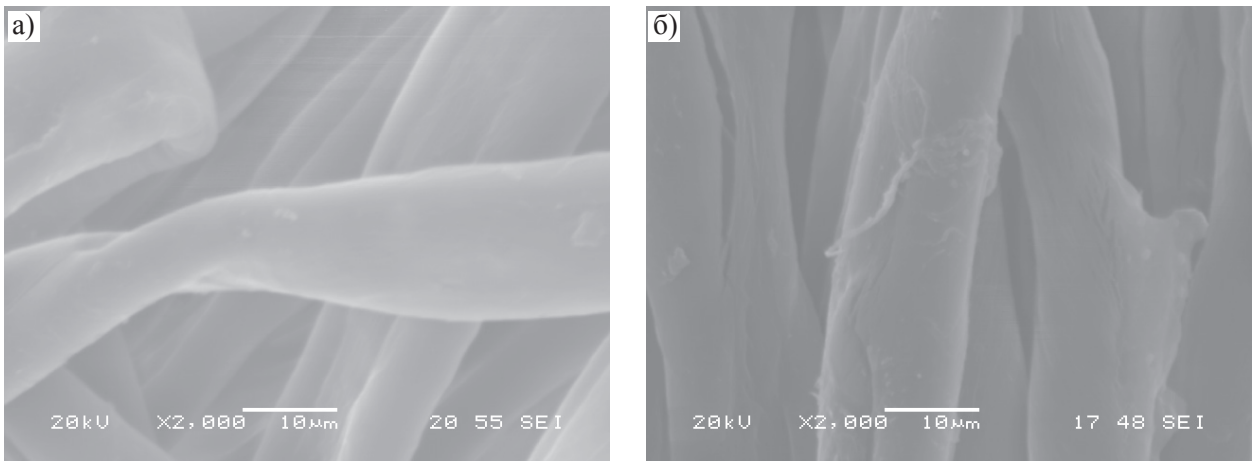


Рис. 1. *Снимки электронной микроскопии образцов: а – обработанных, б – необработанных*

держка в эксикаторе. Образцы исследовали методом испытания прочности окраски к трению, устойчивости окраски к светопогоде, прочности материалов на разрыв (разрывная нагрузка), а так же использован метод электронной микроскопии для исследования поверхности волокон образцов (рисунок 1). Так наибольшей устойчивостью к светопогоде (4–5 баллов) и к мокрому трению (4 баллов) показали образцы, обработанные при температуре термообработки 160 °С с концентрацией жидкого стекла 100 г/л. Наибольшей разрывной нагрузкой (427 Н) обладали образцы с температурой термообработки 120 °С и концентрацией прекурсора 100 г/л, разрывная нагрузка необработанного материала составляет 232 Н.

Дальнейшее исследование структуры поверхности волокон методом растровой электронной микроскопии дает подтверждение факта образования оксидокремниевого покрытия по предложенному двухванному способу.

Преимуществом предложенного способа, по сравнению с предыдущими работами, является исключение преждевременного перехода красильного раствора, содержащим прекурсор, в гель. Что стало возможным за счет последовательной пропитки, сначала раствором прекурсора, затем раствором катализатора гидролиза, а не уже приготовленным золем, т.е. процесс перехода из золя в гель начинается непосредственно в порах волокна, а не в пропиточной ванне. Таким образом, данный способ исключает преждевременное загеливание растворов, а использование растительного красителя позволяет говорить об экологичности процесса.

Список литературы

1. *Kappes R ., Urbainczyk T., Artz U., Textor T., Gutmann J. // Polymer Degradation and Stability, 2016.– №129.– P.168–179.*
2. *Bae G.Y., Min B.G., Jeong Y.G., Lee S.C., Jang J.H., Koo G.H. // J. Colloid. Interface Sci., 2009.– №337(1).– P.170–175.*
3. *Jiang Y., Niu T., Huang J. // J. Mater. Chem., 2012.– №22(25).– P.12562–12567.*

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ 3-МЕТИЛ-1-АРИЛ-1Н-ПИРАЗОЛО[3,4-B]ПИРИДИНОВ

Ю.П. Устименко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.В. Ткачев

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, juliya08-11@mail.ru

Азотсодержащие молекулы удерживают лидирующие позиции в разработке лекарственных средств. Поэтому разработка эффективных и универсальных путей синтеза сложных молекулярных структур имеет первостепенное значение [1–3].

Работа представляет собой многоплановое исследование, посвященное разработке методов синтеза хиральных пиразоло[3,4-b]пиридинов с использованием в качестве исходных соединений оксима пинокарвона и 1-арил-5-аминопиразолов (схема 1) [4].

Реакцию проводили при конвекционном и микроволновом нагреве. Выходы соединений полученных по соответствующим методикам составили от 11 до 35%. Для нас наибольший интерес представляло соединение 3e, так как с ним предположительно лучше всего могли бы образовываться комплексы с флуоресцентными свойствами. Поэтому мы попробовали оптимизировать условия реакции с данным соединением.

Чтобы обеспечить равномерный нагрев реакционной смеси решили использовать носители. В качестве носителя использовали следующие реагенты: обработанный силикагель, сульфат натрия, стеклянная пыль, окись алюминия. С помощью данной методики нам удалось получить 35% продукта, в то время, как другими методами нам удавалось получить не более 20%. По спектральным характеристикам нам удалось выделить чистое соединение 3e. Но, оказалось, что соединение 3e, полученное этим способом менее оптически чистое, чем 3e, полученное по реакции без использования носителя, что, вероятно, связано с частичной рацемизацией пинопиридина 3e в условиях проведения реакции.

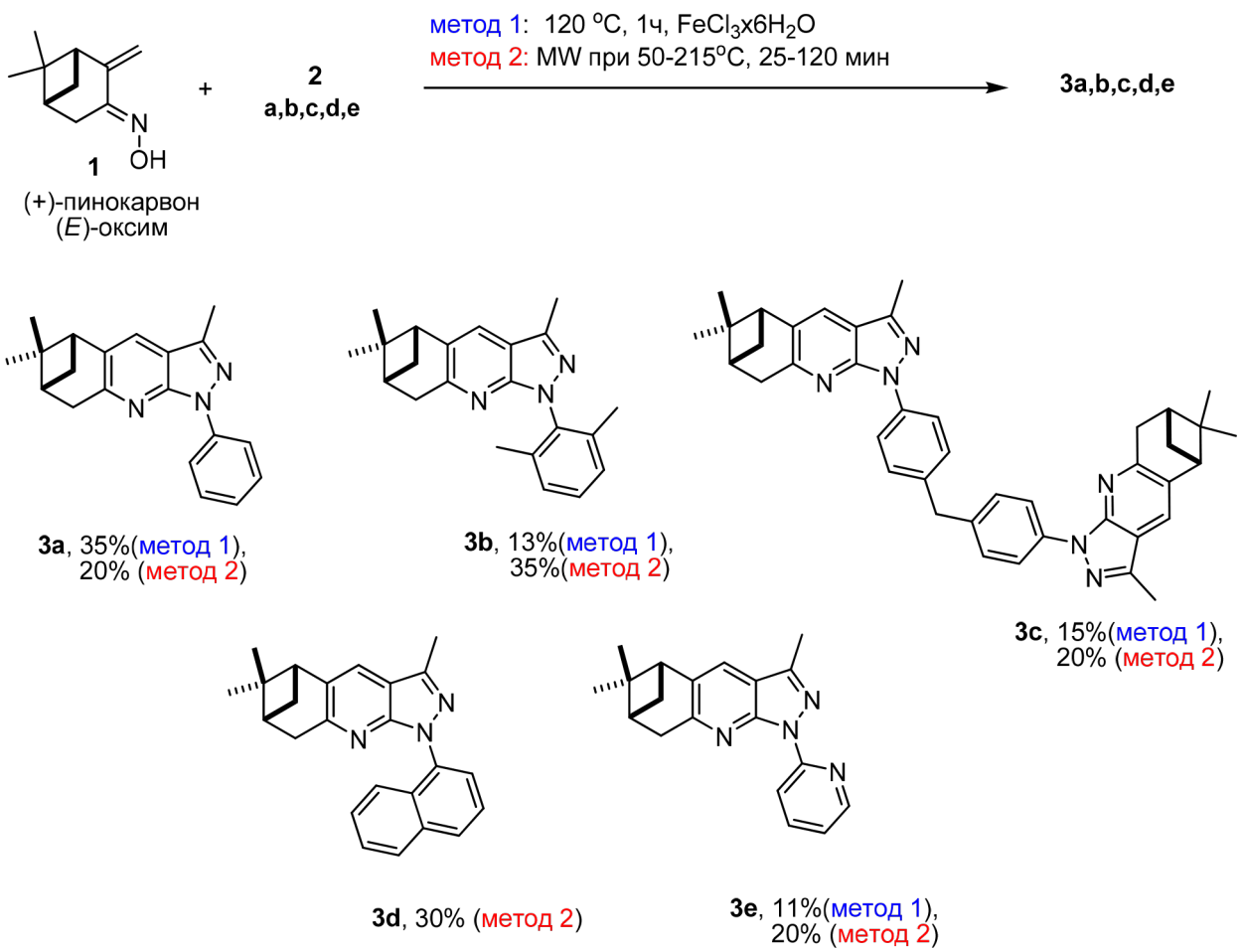


Схема 1.

На данном этапе проводятся эксперименты по установлению механизма рацемизации.

Для изучения комплексообразующих свойств пинопиридинов было наработано соединение 3e, для которого в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева удалось получить комплексы с Sm, Tb и Eu.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00243

Список литературы

1. *Solinas M. et al // Appl. Organometal. Chem., 2014.– 28.– 831–834.*
2. *Chelucci G. // Coordination Chemistry reviews, 2013.– 257.– 1887–1932.*
3. *Bunzli J.-C.G. and Eliseeva S.V. // Chem. Sci., 2013.– 4.– 1939–1949.*
4. *Ustimenko Y.P., Agafontsev A.M., Komarov V.Yu., Tkachev A.V. // Mendeleev Commun., 2018.– 28.– 6.– 584–586.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЯ ПЕР-АЦЕТИЛИРОВАННЫХ ГЛИКОПИРАНОЗИДОВ

К.М. Файсканова[1], Е.В. Степанова[1], Р.Т. Насибуллин[2], Р.Р. Валиев[2]
Научный руководитель – к.х.н, старший преподаватель Е.В. Степанова

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, faiskanovakseniia@mail.ru

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

В химии углеводов в качестве защитных групп наиболее часто применяются ацетильные защитные группы [1]. Наиболее применяемый метод для снятия ацетильных групп является основный катализ [2], однако он имеет недостатки, т.к. приводит к удалению и всех других лабильных групп. Кислотное дезацетилирование является более селективным и позволяет получать 2-О-ацетиларилгликозиды [3]. Схема 1 отображает последовательность снятия ацетильных групп в реакции кислотного дезацетилирования. Схема была смоделирована на основании квантово-химических расчетов [4].

В данной работе была произведена экспериментальная оценка влияния растворителей различной полярности на константы скоростей для реакции этанолиза 2-О-ацетильной группы фенил 2-О-ацетилглюкопиранозида 1 (схема 2).

В качестве растворителей были использованы ксилол, этанол и ДМСО, реакция проводилась при различных температурах 30 °С, 40 °С и 50 °С.

Экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами в программе Gaussian с использованием метода B3LYP с ба-

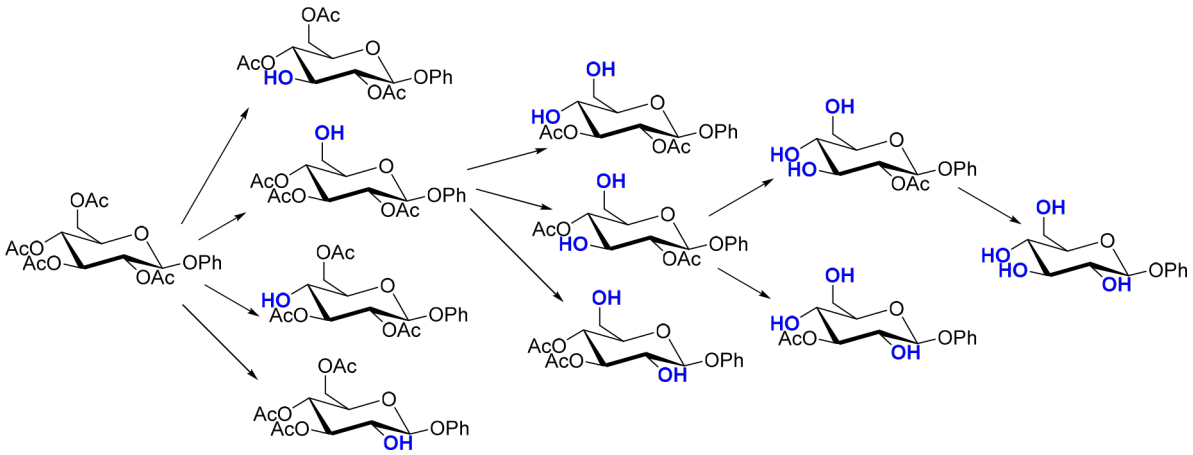


Схема 1. *Этанолиз пер-ацетилированного фенил гликозида*

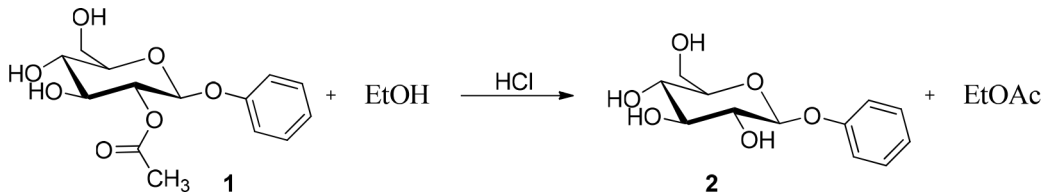


Схема 2. *Реакция этанолиза 2-О-ацетильной группы фенил 2-О-ацетилглюкопиранозида*

Таблица 1. Энергия активации реакции этанолиза в различных растворителях

		E_a, ккал/моль			
		Газовая фаза	Ксилол	Этанол	ДМСО
1	Расчет	25,30	27,00	29,80	33,80
2	Эксперимент	–	15,8±1,7	20,1±1,8	29,8±0,5
3	ε растворителей	–	2,374	24,852	46,826

зисным набором 6-31G (d,p) при расчете энергии активации лимитирующей стадии реакции. Результаты представлены в табл. 1.

Исходя из экспериментальных данных и теоретических расчетов, можно сделать вывод, что полярность растворителя оказывает прямое влияние на скорость реакции. Наибольшая скорость реакции наблюдается в неполярных растворителях. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №: 18-33-00365\18 мол_а.

Список литературы

1. *Wuts P.G.M., Greene T.W. Protective groups in organic synthesis. John Wiley & Sons, 2006.– 1400p.*
2. *Wang Z. Zemplén deacetylation. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, 2010.– 3123–3128p.*
3. *Stepanova E.V., Nagornaya M.O., Filimonov V.D., Valiev R.R., Belyanin M.L., Drozdova A.K., Cherepanov V.N. // Carbohydr. Res., 2018.– Vol.458.– P.60–66.*
4. *Nasibullin R., Valiev R.R., Faiskanova K.M., Stepanova E.V., Cherepanov V.N., Filimonov V.D., Sundholm D. (unpublished).*

ИЗУЧЕНИЕ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

А.В. Цупко[1], К.А. Братишко[1,2], Д.А. Михалев[1], М.В. Зыкова[1]
Научный руководитель – д.фарм.н. М.В. Белоусов

[1]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, frikins@my.com

Гуминовые кислоты (ГК) — это природные азотсодержащие полифункциональные высокомолекулярные органические соединения арилгликопротеидной природы с выраженными амфифильными и амфотерными свойствами, а также с отсутствием строгого постоянства химического состава и молекулярных масс (Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование.– Санкт-Петербург, 2004.– 248с.). Наиболее перспективным источником ГК для получения на их основе лекарственных средств является торф (Бамбалов, Н.Н. Использование торфа в качестве органического сырья для химической переработки // Химия твердого топлива.– 2012.– №5.– С.6–12.).

Природные объекты с высоким содержанием ГК (торф, сапропель, мумие) уже более 3000 лет используются в народной медицине и ветеринарии как биогенные стимуляторы, ранозаживляющие, противомикробные и противовирусные, противовоспалительные и противоопухолевые препараты, антиоксиданты, иммуномодуляторы и кардиопротекторы, гепатопротекторы, адаптогены и стресс-протекторы, энтеросорбенты. При этом, многопрофильность фармакологической активности ГК обусловлена их уникальными химическими свойствами и сложностью структуры.

Однако, не смотря на огромную биологическую ценность ГК, применение их в медицине ограничено использованием в качестве БАД, и, на сегодняшний день нет ни одного зарегистрированного на территории РФ лекарственного средства на их основе. Причина этого – сложное полиморфное строение макромолекулы ГК, которое не позволяет провести корректную стандартизацию гуминовых препаратов, применяя классические подходы.

В связи с чем, целью работы является, изучение фракций ГК, выделенных различными растворителями, методами электронной и ИК-спектроскопии, как этап в поиске фармакологических дескрипторов строения молекул ГК, для дальнейшей разработки методов стандартизации препаратов на их основе.

Материалом исследования являлись фракции ГК, полученные с использованием ряда растворителей: метанола, 95% этанола, воды, диметилформамида, ацетона. Гуминовые кислоты выделяли 0,1 М раствором NaOH из низинного древесно-травяного вида торфа торфяного месторождения «Таган» Томской области. Выбор

растворителей основан на результатах ранее проведенного исследования (Цупко А.В., Зыкова М.В. и др. Исследование селективного извлечения компонентов гуминовых кислот различными растворителями // IV Гаммермановские чтения.– Москва, 2018.– С.341–344). Регистрацию электронных спектров поглощения осуществляли на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ (Россия) в диапазоне длин волн 190–800 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Определяли коэффициенты экстинкции при $\lambda=465$ нм и $\lambda=650$ нм, вычисляли коэффициент цветности Q4/6 по Е. Вельте. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК–Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Россия) в таблетках с KBr (в соотношении 1 : 100, соответственно) в интервале значений волновых чисел от 500 до 4000 $см^{-1}$. Относительную количественную оценку давали на основании отношений оптических плотностей полос поглощения.

Установлены спектральные параметры молекулярной структуры фракций ГК, характеризующиеся различиями профилей полос поглощения и их максимумов в электронных и ИК-спектрах, а также спектральных коэффициентов (экстинкции и цветности) и значений отношений ОППП-величин. Максимальная интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах всех фракций ГК отмечена для гидроксильных (спирты, фенолы, углеводы), карбонильных (хиноны и гидроксихиноны), карбоксильных групп и их функциональных производных (сложных эфиров, лактонов, амидов), простых эфирных и гликозидных групп, алифатических и ароматических фрагментов. Наиболее высокое относительное содержание фенольных групп отмечено для метанольной фракции, низкое – для ДМФА-фракции; более высокое содержание ароматических структурных фрагментов – для водорастворимой и ДМФА-фракций, более высокое содержание алифатических структурных фрагментов – для ацетоновой фракции. Также отмечено, что ДМФА-фракция характеризуется более сложным

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ МИКРО/МЕЗОПОР

И.Д. Чужайкин[1,2], А.Е. Федосов[1], Е.В. Ларин[1]
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.В. Гущин[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

[2]Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева Дзержинский политехнический институт
606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара 49, chujaikin@yandex.ru

Создание эффективного катализатора на основе иерархических цеолитов требует соблюдения баланса между внешней поверхностью образца, необходимой для эффективного транспорта реагентов, и объемом микропор – критерием каталитической активности. Существует несколько подходов к формированию микро-мезопористых структуры цеолитов: постсинтетическая обработка [1] материалов и метод прямого синтеза [2]. Последний способ является более совершенным, поскольку позволяет тонко воздействовать на морфологию и текстурные характеристики получаемых материалов.

Целью данной работы было исследование каталитических свойств иерархических титансодержащих силикалитов, полученных с использованием структурообразующих агентов различной длины, в процессе жидкофазного окисления фенола 30 % раствором пероксидом водорода.

Образцы титансодержащих силикатов были получены методом битемплатного синтеза. Для этого использовались комбинации структурообразующих агентов, где один темплат, отвечающий за образование мезопор, изменялся в ряду: тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетрабутиламмоний гидроксид (ТБАГ), децилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), дидецилдиметиламмоний хлорид (ДДАХ), тетрадецилбензилдиметиламмоний бромид (ТБДАБ); а темплат отвечающий за образование структуры MFI – тетрапропиламмоний гидроксид (ТПАГ) оставался неизменным.

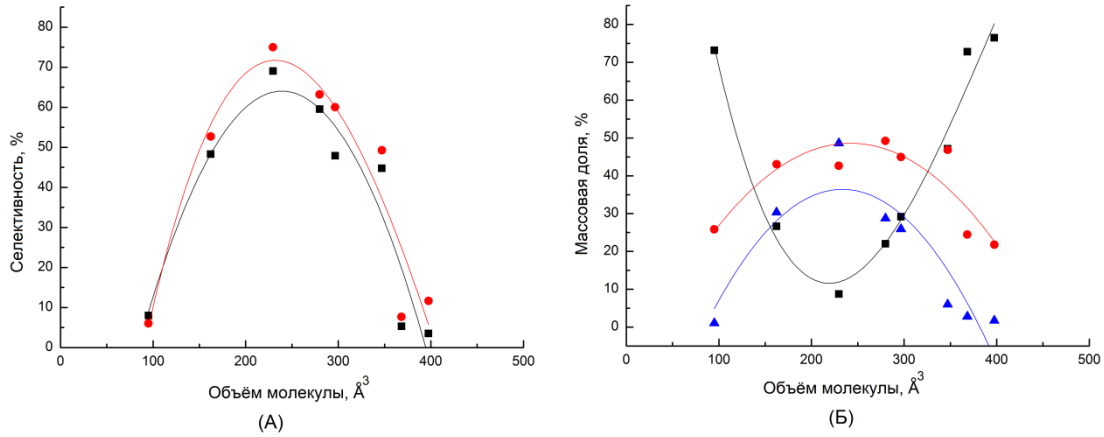


Рис. 1. *(А) Зависимость общей селективности превращения фенола и пероксида водорода в целевые продукты от размера темплата; ■ – селективность по фенолу; ● – селективность по пероксиду водорода; (Б) зависимость распределения продуктов реакции от размера темплата; ■ – бензохинон; ● – катехол; ▲ – гидрохинон*

Состав образцов микро-мезопористого силикалита титана имел следующий вид: SiO_2 : 0,02 TiO_2 : 0,5 ТПАГ : 0,5 X : 50 H_2O, где X = ТМАБ, ТЭАБ, ТБАГ, ДТМАБ, ЦТАБ, ДДАХ, ТБДАБ.

Окисление фенола проводили при 60 °С в стеклянном реакторе при непрерывном перемешивании в течении 180 минут. В качестве растворителя использовалась вода. Мольное соотношение фенол/пероксид водорода было равно 3, содержание катализатора составляло 5 г/л. В результате были получены следующие зависимости, представленные на рисунке 1.

Экстремальная зависимость в распределении продуктов может быть объяснена тем, что в области темплатов с малым объёмом молекулы (ТМАБ ТЭАГ) и в области крайне больших структурообразующих агентов происходит образование продуктов более глубокого окисления – бензохинона. Предполагается, что в случае использования этих образцов реакция проходит на внешней поверхности материала, поскольку поры или слишком малы, либо слишком обширны, что приводит к переокислению катехола и гидрохинона. В случае использования ТПАГ образуются поры, позволяющие предотвратить подход дополнительных молекул пероксида водорода к активным центрам возле субстрата.

Результаты этой работы будут использованы для создания теоретической модели контроля соотношения микро- / мезопор в цеолитных материалах.

Список литературы

1. *Verboekend P.D., Mitchell S., Milina M., Groen J., Pérez-Ramirez J. // The journal of physical chemistry, 2011.– Vol.115.– №29.– P.14193–14203.*
2. *Kamegawa T., Suzuki N., Che M., Yamashita H. // Langmuir, 2011.– Vol.27.– №6.– P.2873–2879.*

СИНТЕЗ НОВОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО ВИНИЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ДЕНДРИМЕРА ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКТАВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

Е.А. Шаршина, М.В. Тутов

Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8, sharshina2@gmail.com

Дендримеры на основе кремнийорганических соединений обладают высокой плотностью и строго определенным размером частиц, поэтому являются перспективными соединениями для получения наногибридных полимерных материалов с заданным пространственным строением [1]. Октавинилсилсесквиоксан, в свою очередь, является удобным исходным кремнийорганическим мономером для получения наноструктурированных материалов дендримерной природы с заданной пространственной структурой за счет наличия восьми функциональных винильных групп. Целью нашего исследования являлось получение методом клик-химии нового серосодержащего производного винил-функционализированного дендримера первого поколения на основе октавинилсилсесквиоксана.

Получение 24-винилфункционализированного дендримера проводилось по методике [2] (рис. 1).

Получение 3,6-диоксо-9-тио-11-триметилсилилундекантиола осуществлялось по разработанной нами ранее методике [3] (рис. 2).

Получение серосодержащего производного винил-функционализированного дендримера первого поколения на основе октавинилсилсе-

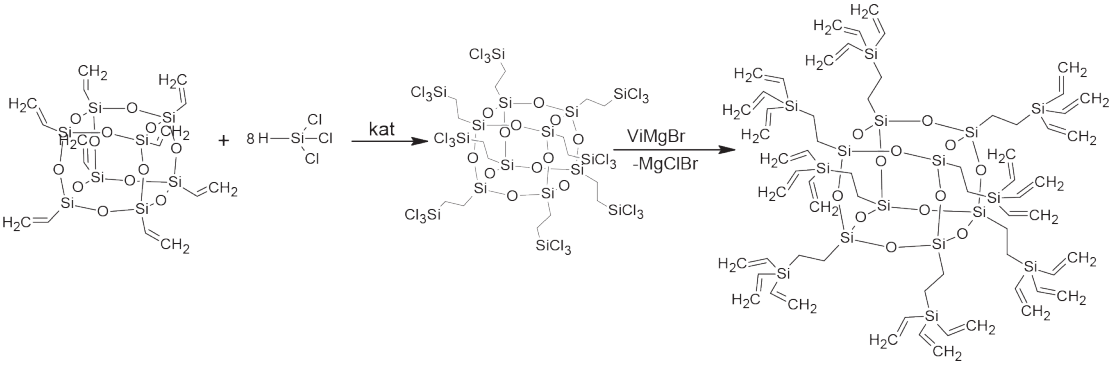


Рис. 1. *Схема получения 24-винилфункционализированного дендримера*

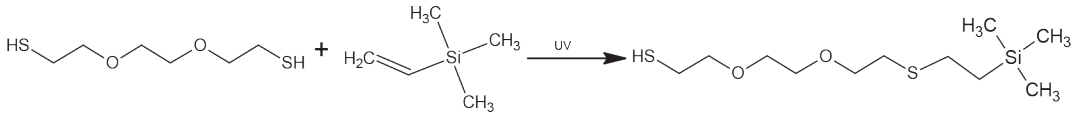


Рис. 2. *Схема взаимодействия дитиола и винилтриметилсилана*

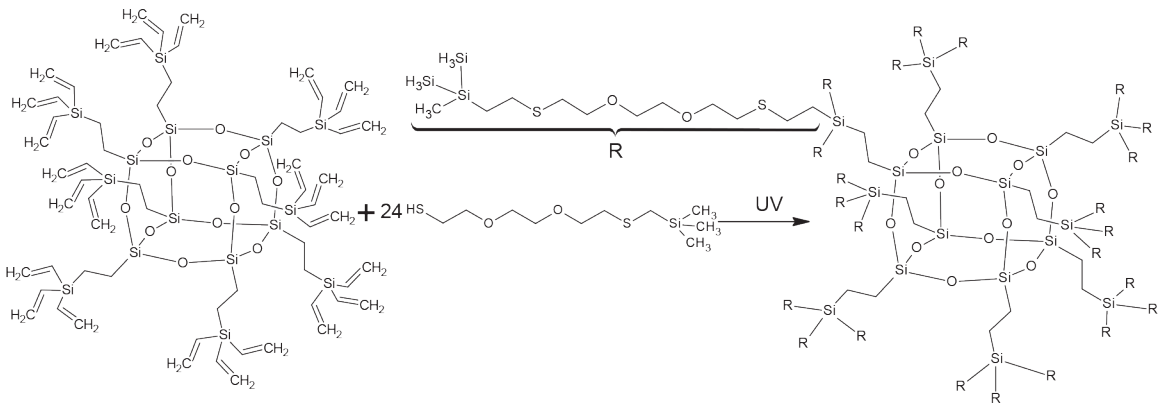


Рис. 3. *Схема взаимодействия 3,6-диоксо-9-тио-11-триэтоксисилилундекантиола и 24-винилфункционализированного дендримера*

сквиоксана, с концевыми триметилсилильными группами, осуществлялось с помощью тиол-еновой реакции (рис. 3). Синтез заключался во взаимодействии 24-винилфункционализированного дендримера с 3,6-диоксо-9-тио-11-триметилсилилундекантиолом в стехиометрическом соотношении в диэтиловом эфире под действием ультрафиолетового излучения в течение 2 часов.

Полученные соединения были исследованы методами ИК-, ЯМР-, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si-спектроскопии.

Таким образом, в настоящей работе нами был разработан способ получения серосодержащего дендримера первого поколения на основе октавинилсилсесквиоксана теоретической молекулярной массой 8281 г/моль и 82% выходом, используя в качестве основной тиол-ен «клик»-реакцию, обеспечивающую количественную функционализацию и простоту проведения эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект №4.8063.2017/8.9

Список литературы

1. *Тутов М.В. Новые кремнийорганические металлхелатсодержащие дендримеры на основе отавинилсилсесквиоксана и ацетилацетонатных комплексов металлов : дис. ... к.х.н. :02.00.08 / Тутов Михаил Викторович.– Владивосток, 2015.– 126с.*
2. *P. Jafferes, R.E. Morris, Synthesis of highly functionalized dendrimers based on polyhedral silsesqioxane cores / P. Jafferes, R.E. Morris // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998.– P.2767–2770.*
3. *Шаршина Е.А., Синтез новых серосодержащих соединений дендримерной природы на основе октавинилсилсесквиоксана / Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, г. Владивосток, 11 апреля – 30 апреля 2017.– Владивосток: ДВФУ, 2017.– С.571–572.*

Секция 3 Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

CONSTRUCTION OF A COMPOSITE FILM ELECTRODE ON A FILTER MEMBRANE FOR ELECTROCHEMICAL DETECTION OF CHLORPROMAZINE

J. Fontes[1], R. Pfeifer[2], J. Barek[2], V. Vyskočil[2]

[1]*Federal University of Rio de Janeiro, Chemistry Institute, Department of Physical Chemistry, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 / Bloco A / 6th floor, Ilha Universitária, Rio de Janeiro, 21941-909, RJ, Brazil*

[2]*Charles University, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic*

1. Introduction

Chlorpromazine hydrochloride (CPH, $C_{17}H_{19}ClN_2S.HCl$) is used in cell signalling and neuroscience research [1]. Since its discovery, CPH was used to treat psychotic disorders such as schizophrenia [2]. CPH belongs to the family of phenothiazine drugs that contains central S and N atoms which can be easily electrochemically oxidized [3] and thus determined using anodic voltammetry.

The aim of this work was to construct a microcrystalline graphite-polystryrene composite film electrode on a filter membrane and use it as a working electrode to fabricate a simple device for electrochemical detection of CPH in small volumes of solution.

2. Experimental

The stock solution of CPH (1 mmol L^{-1}) was prepared by dissolving 0.01777 g of CPH (98%, Sigma-Aldrich, USA) in 50.0 mL of deionized water. Solutions with lower concentration were prepared by exact dilution of the CPH stock solution with Britton-Robinson (BR) buffer of pH 3.0.

The conductive carbon ink was prepared by mixing 0.01 g of polystyrene with 0.09 g of carbon powder (microcrystalline graphite, 3.5–5.5 µm, CR 2995, Graphite Týn, Czech Republic), and then this mixture was dispersed in 0.5 mL of 1,2-dichloroethane (Merck, Germany) and thoroughly homogenized by agitation for 2 minutes at a tube shaker (Lab Dancer, IKA, China). 100 µL of the carbon ink were transferred to a syringe filter (Nylon, 0.45 µm, 13 mm, sterile, Fisher Scientific, Czech Republic), where a copper wire (1 mm) was used as a contact.

Differential pulse voltammetry (DPV) comprising a carbon film electrode on the syringe filter as a working electrode, a platinum wire auxiliary electrode (type Pt 1+polaro, Elektrochemické Detektory, Czech Republic), and a silver/silver chloride reference electrode (type 10-20+polaro, 3 mol L^{-1} KCl, Elektrochemické Detektory, Czech Republic). All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat type III (µ3Aut71290) controlled by software NOVA 2.1

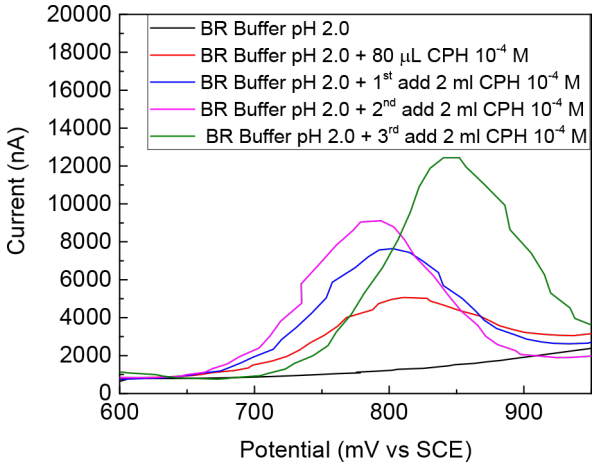


Figure 1. *Differential pulse voltammograms of CPH (100 µmol L^{-1}) recorded at a composite film electrode on a filter membrane for different volumes of CPH solution added to the filter membrane; scan rate 20 mV s^{-1}*

(both from Metrohm Autolab, Switzerland). A new carbon film was used in each measurement to avoid cross-contamination and passivation. The scan rate of 20 mV s^{-1}, the pulse amplitude of 50 mV, and the pulse width of 100 ms were used.

3. Results and Discussion

The composite film electrode on a filter membrane was constructed and used as a working electrode. It was verified that CPH could be detected in solution volumes of 70 μL (Fig. 1) and a preconcentration effect was observed for CPH using this new system.

References

1. *Martindale: The Extra Pharmacopoeia, 31st ed., Reynolds J.E.F., ed., Royal Pharmaceutical Society (London, UK: 1996), pp. 687–695.*
2. *Ban T.A., J. Neuropsychiatr. Dis. Treat. 495–500 (2007) 3.*
3. *Deýlová D., Vyskočil V., Barek J., J. Electroanal. Chem. 717–718 (2014) 237.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУТАТИОНА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ С СОЛЯМИ Ni И Fe МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.У. Айткулова, А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aitkulova28@mail.ru

Глутатион (GSH) является распространенной во многих биологических системах. Благодаря своим многочисленным функциям ценность этого антиоксиданта продолжает расти с интересом к его роли в различных болезнях, метаболизме и старении. Глутатион (GSH) представляет собой небольшой пептид. Существует ряд методов определения глутатиона как в биологических объектах, так и в объектах искусственного происхождения [1]. Основными из них являются: оптические методы (флуориметрические и колориметрические), методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и некоторые электрохимические методы. Сложность методик, ограниченный круг анализируемых объектов, недостаточная чувствительность методов, использование дорогостоящих реактивов и аппаратуры не позволяют использовать их в недорогом экспресс-анализе. Поэтому разработка новых чувствительных, доступных и экспрессных методик для определения глутатиона является актуальной задачей. В работе проведено определение GSH в модельных растворах на углеродсодержащих электродах, модифицированных сорбционными материалами с солями никеля и железа методом вольтамперометрии. Выбор электродных модификаторов не случаен. Известно, что соли Fe и Ni являются электро-

Таблица 1. Токи окисления GSH на модифицированных электродах в зависимости от природы модификатора (C_{GSH} = 0,01 моль/л)

Название модификатора	Состав	I, мкА	E, В
Ni хроматон ПЭГ	Хроматон, модифицированный наночастицами никеля с полиэтилен гликолем.	5,897	1,1
Fe хроматон ПЭГ	Хроматон, модифицированный суспензией наночастиц железа с полиэтилен гликолем	2,930	1,2
Силипор Ni	Силипор, модифицированный наночастиц никеля с ацетилацетоном	1,978	0,6
Ацетилацетон никеля на силипоре	Силипор, модифицированный наночастиц никеля с ацетилацетонатом	1,8	0,8

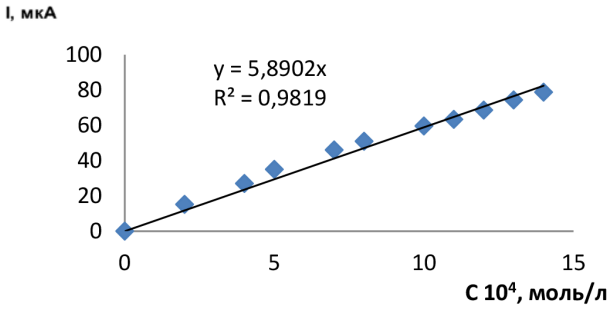


Рис. 1. *Градуировочная зависимость тока окисления GSH*

катализаторами окисления GSH [2], хроматон увеличивает смачиваемость поверхностей электродов. В качестве модификаторов были использованы новые материалы для электрохимии, характеристика которых представлена в таблице 1.

Модификацию углеродсодержащих электродов проводили путем раскапывания углеродных чернил (20 мкл), содержащих сорбционные материалы с солями никеля и железа, на поверхность электродов с последующим высушиванием пленки модификатора. В качестве буферного раствора использовали фосфатный буферный раствор с pH 6,86, вспомогательным электродом и электродом сравнения были хлоридсеребряные электроды. В зависимости от природы сорбционного материала были зафиксированы разные по интенсивности анодные токи GSH (табл. 1).

Таким образом, лучшим модификатором для вольтамперометрического определения GSH оказался Ni хроматон ПЭГ, который уменьшает потенциал окисления GSH и позволяет определять GSH с хорошей чувствительностью.

На рис. 1 представлена градуировочная зависимость тока окисления GSH от его концентрации в растворе на электроде, модифицированном Ni хроматон ПЭГ.

Список литературы

1. *Murayama K., Kinoshita T. Determination of glutathione on HPLC using N-chlorodansyl-amide (NCDA) // Anal. Lett., 1981.– Vol.14B.– P.379–384.*
2. *Ricci F., Arduini F., Amine A., Sozzo U., Moscone D., Palleschi G. Modified screen printed electrodes for glutathione detection // Symposium S7-03.– Euroanalysis 13, 2004.– P.1140.*

ПРОСТОЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СВЕЖЕСТИ ВОДЫ

О.А. Акентьева, В.А. Байкалова, Т.С. Лалетина
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.К. Горчаковский

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, piv-80@mail.ru

Нас всех интересует, какую воду мы пьем, готовим на ней еду. Это касается водопроводной воды, а также подземных вод, которые мы добываем из скважин или колодцев. Речь идет о качестве питьевой воды. В монографии [1] приводится образное выражение «свежесть» воды. То, что мы сказали про питьевую воду, в равной степени можно отнести и к сточным водам. Для всестороннего исследования воды нужно определить множество физико-химических параметров. Однако в [1] кратко упоминается об электрохимическом методе, применив который, как сказано, можно получить общее представление о качестве воды. Весьма вероятно, что наша чисто субъективная оценка воды как вкусной и свежей определяется в первую очередь отсутствием органических примесей, которые могут легко окисляться. Поэтому в такой воде должно быть много растворенного кислорода. Степень насыщения воды кислородом можно узнать по потенциалу окислительно-восстановительного электрода, на котором идет реакция:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH. \qquad (1)$$

Кислород – сильный окислитель, поэтому стандартный потенциал электрода положительный: $E^o(O_2/OH^-) = +0{,}401$ В. Чем выше концентрация растворенного кислорода, тем сильнее потенциал сдвигается в положительную сторону. Зависимость потенциала от pH линейная, с наклоном –0,0591 В/ед pH. Таким образом, для оценки содержания кислорода в воде нужно знать также и pH. Мы решили опробовать описанный метод. В экспериментах использовались иономер И-120.1, а также стеклянный, хлоридсеребряный и платиновый электроды. Приводим диаграмму из работы [1], рисунок 1. Поле

диаграммы разбито на области в зависимости от качества воды. В подписи к рисунку перечисляются образцы, которые мы испытывали. Проанализируем полученные результаты. Во-первых, обращает на себя внимание большой положительный редокс-потенциал водопроводной воды. Нужно учесть, что она хлорирована, поэтому может идти реакция восстановления хлора со стандартным электродным потенциалом $E^o(Cl_2/Cl^-)=+1{,}36$ В. При одновременном присутствии в воде кислорода и хлора реализуется положительный компромиссный потенциал, который выше, чем потенциал кислородного электрода. Создается иллюзия, что вода сильно аэрирована. Защелачивание воды, на наш взгляд, обусловлено неизбежной коррозией железа водопроводных труб [2], с одновременно протекающей реакцией кислородной деполяризации (уравнение (1)). Речная вода хорошо аэрирована вследствие турбулентности потока. Незначительная щелочная реакция обусловлена коррозией металлического хлама, находящегося в русле городской реки. Точка, обозначающая свойства бытовой сточной воды городского коллектора, попала в бескислородную зону, что, естественно, объясняется процессами окисления органических загрязнений. Сточные воды в городских очистных сооружения попадают в аэротенки, где скорость потока значительно уменьшена, содержится активный ил и идет сильная аэрация. Но нам удалось взять пробу воды из аэротенка, когда он был в ремонте, то есть вода стоячая, а подача воздуха отключена. Точка «4» попала в

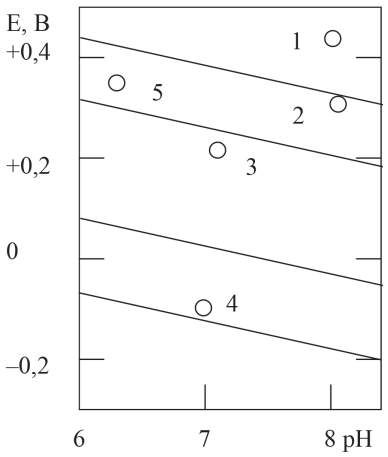


Рис. 1. *Диаграмма E–pH: 1 – водопроводная вода хлорированная, (окис-лительная среда с избытком кислорода); 2 – вода р. Кача, протекающей в черте города, (осветленный сток, аэробиоз); 3 – бытовые сточные воды, (бескислородная зона); 4 – городские очистные сооружения, аэротенк в стадии отключения, (септический сток, анаэробиоз) 5 – промышленные стоки, (осветленный сток)*

область (септический сток), что мы и предвидели. В этих условиях весь кислород израсходован, идет процесс анаэробного сбраживания активного ила. Наконец, заводские промышленные стоки хорошо аэрированы, но слегка подкислены, причина этого нам неизвестна. Таким образом, испытав данный метод исследования, мы можем с уверенностью сказать, что он чрезвычайно чувствителен к физико-химии процессов, протекающих в водной среде.

Список литературы

1. *Баракс К, Бебен Ж., Бернар Ж. и др. Технические записки по проблемам воды.– М.: Стройиздат, 1983.– Т.1.– 1064с.*
2. *Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней.– Л.: Химия, 1989.– 456с.*

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИАМИНА НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ПО ПРОИЗВОДНЫМ 8-ОКСИХИНОЛИНА

Р.В. Алоференко
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник, доцент С.Л. Дидух-Шадрина
Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, aloferenko.regina@yandex.ru

Для сорбционного концентрирования и последующего определения элементов наиболее перспективно использовать сорбенты на основе неорганических оксидов (SiO_2, Al_2O_3). Их достоинства – механическая прочность, относительно высокая химическая устойчивость, отсутствие окраски и набухания. Нековалентное модифицирование – один из известных способов модифицирования неорганических оксидов, который характеризуется наибольшей простотой выполнения процедуры. Однако, прямое закрепление сульфопроизводных 8-оксихинолина: 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты (феррон) и 8-оксихинолин-5-сульфокислоты (8-оксин) невозможно из-за взаимного отталкивания отрицательно заряженных сульфогрупп реагента и поверхностных гидроксильных групп. Поэтому на поверхности неорганических оксидов необходимо создание промежуточного слоя, создающего положительный заряд. В качестве таких модификаторов были выбраны полиамины (ПА) различной природы с гуанидиновыми группами и группами четвертичного аммониевого основания: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлорид (ПДДГ), гексадиметрин бромид (ПБ). Закрепление ПА на поверхности неорганических оксидов происходит за счет образования водородных связей или за счет электростатических взаимодействий между гидроксильными группами поверхности и аминогруппами.

Неорганические оксиды, модифицированные полиаминами, извлекают производные 8-оксихинолина из водных растворов в широком диапазоне pH 1–9. Феррон количественно (степень извлечения >95%) извлекается в диапазоне pH 3,2–6,2, модифицированными сорбентами SiO_2-ПГМГ, SiO_2-ПДДГ, Al_2O_3-ПГМГ, и при pH 3,3–5,4 SiO_2-ПБ. Время установления сорбционного равновесия для всех исследуемых сорбентов по отношению к производным 8-оксихинолина не превышает 15 мин.

Кремнезем, модифицированный ПГМГ извлекает 8-оксин в диапазоне pH 3,9–6,2, а феррон – pH 3,4–6,2. Природа сульфопроизводных 8-оксихиналина влияет на диапазон pH их степени извлечения. Поскольку реагент извлекается за счет электростатического взаимодействия его сульфогруппы с аминированной поверхностью кремнезема, то введение в состав 8-оксихинолин-5-сульфокислоты функциональной группы йода приводит к тому, что значение pK_{a1} снижается с 3,40 до 2,50 и извлечение реагента происходит при более низких значениях pH.

Сорбционную емкость кремнеземов, модифицированных исследуемыми полиаминами, по феррону определяли из горизонтальных участков изотерм сорбции (рис. 1). При одинаковых концентрациях полиамина на поверхности неорганических оксидов сорбционная емкость SiO_2-ПА по производным 8-оксихинолина приблизительно одинакова и составляет 0,05–0,06 ммоль/г, что связано с определенным количеством активных центров на поверхности кремнезема. Полученные экспериментальным путем изотермы имеют L-образный вид и описываются уравнением Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость (Γ_m, ммоль/г) и константа адсорбционного равновесия Ленгмюра (К, л/ммоль), найденные из графика зависимости $C_{равн}/CE = f(C_{равн})$ [1] при модифицировании ПГМГ равны 0,06 и 11,97; при ПДДГ– 0,06 и 9,68; при ПБ – 0,05 и 3,90, соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Красноярского края в рамках научного проекта №18-43-243004.

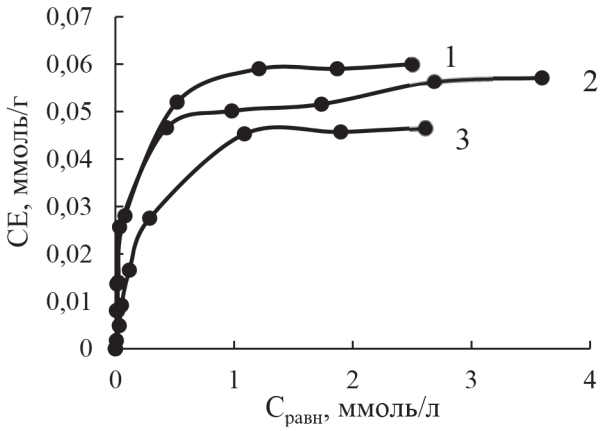


Рис. 1. *Изотермы сорбции феррона на SiO_2-ПА: $C_{ПДДГ}$ = 50 г/л (1); $C_{ПГМГ}$ = 50 г/л (2); $C_{ПБ}$ = 30 г/л (3)*

Список литературы

1. *Akolo S.A. // Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 2015.– Vol.5.– №3.– P.21–37.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ СОЛЕЙ ТЕТРА-Н-БУТИЛАММОНИЯ

Н.Б. Асанбаева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.Ф. Уваров

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, nargiz-asan@mail.ru

Для некоторых органических и неорганических соединений со сложными анионами или катионами характерно наличие ориентационно-разупорядоченных фаз стабильных при высокой температуре [1]. Размораживание реориентационных движений способствует диффузии атомов или ионов, в связи с чем такие соединения представляют интерес в качестве твердых электролитов. Соли замещенного тетра-н-бутиламмония относятся к таким системам, о чем свидетельствуют результаты термических и рентгеноструктурных исследований [2]. Однако, в литературе практически отсутствуют данные об ионной проводимости этих солей. Ранее в лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН были исследованы транспортные свойства тетрафторбората тетра-н-бутиламмония. Было установлено, что высокотемпературная фаза этой соли характеризуется кубической структурой и высокими значениями ионной проводимости ~ 10^{-6} См/см [3].

Для выявления закономерности «проводимость – структура – термодинамические параметры» были исследованы свойства аналогичных солей, но с другими анионами – Br^-, I^-, ClO_4^-. Фазовые переходы выбранных соединений охарактеризованы методами РФА, ДСК, дилатометрии. Проводимость была исследована как в твердых образцах, так и в их расплавах с помощью метода комплексной импедансной спектроскопии в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц с Pt и Ni/Cr электродами. При значениях проводимости ниже 10^{-7} См/см измерения проводились на постоянном токе.

Установлено, что ВТ фазы солей $[(н\text{-}C_4H_9)_4N]I$, $[(н\text{-}C_4H_9)_4N]ClO_4$ имеют кубическую структуру с пространственной группой P43n с параметрами элементарной ячейки a = 14,8087(5) Å при 130 °C и a = 14,8509(7) Å при 80 °C, соответственно. Структурные параметры и ионная проводимость образцов изменяются скачкообразно в области температур фазового перехода как при нагреве, так и при охлаждении. Для $[(н\text{-}C_4H_9)_4N]I$ обнаружен эффект уменьшения проводимости перед фазовым переходом в высокотемпературную фазу в предварительно расплавленных образцах. Возможная причина эффекта – стабилизация новой фазы.

На рис. 1. показано, что значение ионной проводимости ВТ фаз исследуемых солей растет в ряду анионов: перхлорат – тетрафтороборат – бромид – иодид. В этом же ряду увеличивается значение энтропии фазового перехода из низкотемпературной фазы в высокотемпературную фазу, что указывает на увеличение степени разупорядочения кристаллической структуры ВТ фаз.

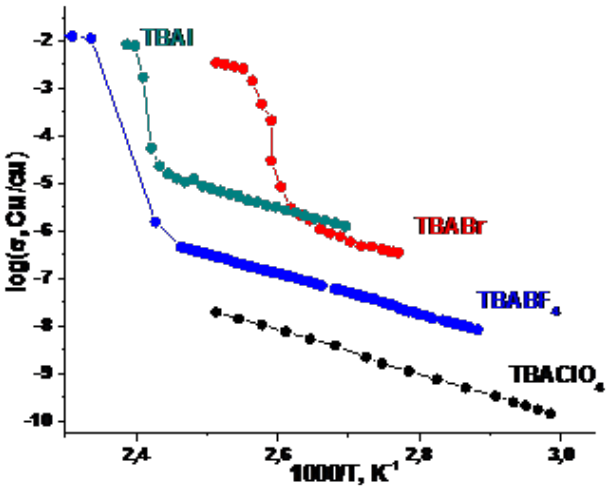


Рис. 1. *Сравнение проводимости высокотемпературных фаз солей тетра-н-бутиламмония. ТВА – катион тетра-н-бутиламмония*

Список литературы

1. *Pringle J.M. et al. // J. Mater. Chem., 2010.– P.2056–2062.*
2. *Wang Q. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1995.– Vol.264.– P.115–129.*
3. *Uvarov N.F. et al. // Russ. J. Electrochem., 2015.– Vol.51.– №5.– P.491–494.*

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СОКАТАЛИЗАТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $Au/La_2O_3/TiO_2$ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕТУЛИНА

А.Р. Буачидзе, Е.Г. Пакриева, Е.Н. Колобова
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bar0710@mail.ru

Бетулин, а в особенности его оксопроизводные (бетулон, бетулиновый и бетулоновый альдегиды, бетулиновая и бетулоновая кислоты) обладают ценными биологически активными свойствами (противовоспалительная, противопаразитарная, анти-ВИЧ-активностями) и представляют особенный интерес для фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1]. В настоящее время основным методом получения оксопроизводных бетулина является его окисление с использованием соединений Cr(VI) в сильнокислой среде (реактивом Джонса) [2]. Однако получение оксопроизводных таким способом является достаточно сложным и малорентабельным процессом, характеризующимся низким выходом целевых продуктов, длительностью синтеза, низкой селективностью окисления, а также сложностью утилизации токсичного Cr(III) и очень токсичного остаточного Cr(VI). Наиболее перспективным способом решения этой проблемы является разработка новых гетерогенно-каталитических методов получения оксопроизводных бетулина. В предыдущих наших исследованиях было установлено, что в данном процессе наибольшей активностью обладает катализатор $Au/La_2O_3/TiO_2$, конверсия бетулина для которого составила 61% через 6 часов. Таким образом, целью настоящего исследования является оценка влияния природы сокатализатора на каталитическое поведение $Au/La_2O_3/TiO_2$ в жидкофазном окислении бетулина с целью улучшения характеристик последнего.

Катализатор $Au/La_2O_3/TiO_2$ (номинальное содержание Au составило 4 мас.%) был приго-

Таблица 1. Каталитическое поведение $Au/La_2O_3/TiO_2$ в окислении бетулина в зависимости от природы твердой добавки

Катализатор	Конверсия бетулина (%)	Селективность(%)					Выход(%)		
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	B_1	B_2	B_3
К	61	41	32	сл.	27	0	25	19	16
К+SrO	46	48	20	сл.	32	0	22	10	14
К+MgO	62	42	28	сл.	30	0	26	17	18
К+CaO	40	56	15	сл.	29	0	22	6	11
К+Ht	65	54	25	0	21	0	33	17	14
К+ZnO	23	58	16	0	36	0	13	3	7
К+ZrO_2	25	53	14	0	33	0	13	4	8
К+γ-Al_2O_3	100	14	86	0	0	0	14	86	0
γ-Al_2O_3	22	87	2	сл.	11	0	19	сл.	2

К – $Au/La_2O_3/TiO_2$; C_1 – селективность по бетулону (%); C_2 – селективность по бетулоновому альдегиду (%); C_3 – селективность по бетулоновой кислоте (%); C_4 – селективность по бетулиновому альдегиду (%); C_5 – селективность по бетулиновой кислоте (%); B_1 – выход бетулона (%); B_2 – выход бетулонового альдегида (%); B_3 – выход бетулинового альдегида (%); сл. – следы

товлен методом контролируемого осаждения с мочевиной и охарактеризован следующими методами: БЭТ, РФА, РФЭС, ПЭМ, ТПД (NH_3 и CO_2). CaO, SrO, MgO, гидротальцит (Ht), ZnO, ZrO_2 и γ-Al_2O_3 использовались в качестве твердых добавок и были охарактеризованы БЭТ, РФА, ТПД (NH_3 и CO_2). Каталитические свойства исследуемых систем в реакции окисления бетулина изучались при 140 °C в потоке синтетического воздуха при атмосферном давлении, в качестве растворителя использовался мезитилен. Для контроля за ходом реакции через определенные промежутки времени отбирались аликвоты, которые силилировали и анализировали ГХ. Продукты были подтверждены ГХ-МС.

В настоящем исследовании, направленном на улучшение характеристик $Au/La_2O_3/TiO_2$, наряду с катализатором в реакционную смесь добавлялись твердые оксиды различной природы (таблица 1). Наилучшие результаты были получены при добавлении γ-Al_2O_3. Конверсия бетулина за 6 часов для системы ($Au/La_2O_3/TiO_2$+γ-Al_2O_3) составила 100 % с селективностью по бетулону и бетулоновому альдегиду 14 и 86 % соответственно. Было установлено, что оксидные добавки со средней основностью оказывают положительное влияние на каталитические характеристики $Au/La_2O_3/TiO_2$ (MgO, гидротальцит и γ-Al_2O_3). И напротив, сильноосновные оксиды (CaO и SrO) снижают каталитическую активность $Au/La_2O_3/TiO_2$ в среднем на 30 %, а оксиды с низкой основностью (ZnO и ZrO_2) приводят к падению активности на 60 %.

Список литературы

1. *Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Флехтер О.Б. // Журн. Биоорганической химии, 2006.– №32.– С.37–49.*
2. *Дэррик Ким С.Х.Л., Чен З., Ван Нгуен Т. и др. // Синтетические коммуникации, 1997.– №27.– С.1607–1612.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНОГО ИНДОЛИНОНА

Д.А. Вишенкова

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

Тромбообразование является основной причиной развития разнообразных сердечно-сосудистых заболеваний и их осложнений, таких как ишемический инсульт, ишемическая болезнь сердца, включая острый коронарный синдром. В борьбе с артериальными тромбозами ведущая роль принадлежит антиагрегантным препаратам, мишенью которых являются тромбоциты [1]. В настоящее время существует несколько десятков различных лекарственных препаратов, угнетающих функции тромбоцитов посредствам различных механизмов действия [2]. Выявлено, что существуют ограничения применения многих известных на сегодняшний день препаратов в связи с побочными эффектами. На основании чего, актуален поиск новых средств лечения и профилактики тромбообразования. Для решения этой проблемы учеными на основе производного индолинона [3, 4] синтезирован новый ингибитор агрегации тромбоцитов – (2Z,3E)-2-(5-(гидроксиметил)-3-метилоксозолидин-2-илиден)-3-(3-оксоиндолин-2-илиден) пропанонитрил (кодовое название GRS).

Изучение различных свойств новых веществ представляет интерес с научной точки

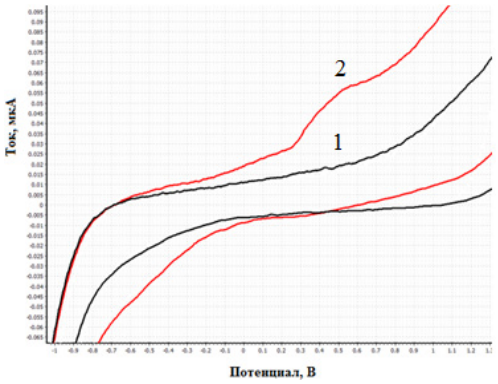


Рис. 1. *Циклическая вольтамперная кривая GRS в фосфатном буферном растворе с pH 6,86 на импрегнированном графитовом электроде: 1 – фоновый электролит с pH = 6,86; 2 – GRS 0,1 мг/л*

зрения. В связи с чем, целью настоящей работы стало исследование электрохимических свойств GRS методом вольтамперометрии, для последующей разработки методики его количественного определения.

В ходе работы установлено, что GRS электрохимически активное соединение (рисунок 1).

Кроме этого, проведены исследования по изучению электрохимического поведения GRS на различных материалах электродов, в фоновых электролитах с pH в диапазоне от кислого к щелочному. Выполнен ряд экспериментов по установлению механизма протекания электрохимического процесса и подбору рабочих условий его вольтамперометрического определения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» 4.5752.2017/БЧ от 01.01.2017.

Список литературы

1. *Яковлев А.Н. // Медицинский совет, 2015.– №12.– С.34–42.*
2. *Попова Л.В., Бокарев И.Н. // Практическая медицина, 2014.– №6(82).– С.22–28.*
3. *Рябова С.Ю., Алексеева Л.М., Граник В.Г., Фаермарк И.Ф.– Патент РФ RU (11) 2008308 (13).– С1.– 1995.*
4. *Т.В. Головко, Н.П. Соловьева, О.С. Анисимова, В.Г. Граник. //. Химия гетероциклических соединений, 1999.– №10.– С.1347–1355.*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЗАДАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АЦЕТОН–МЕТАНОЛ–ЭТАНОЛ–ИЗОПРОПАНОЛ

И.С. Гаганов
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносов
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, ivan.gaganov@yandex.ru.

При разработке схем ректификационного разделения важную роль играет структура диаграмм парожидкостного равновесия; если в системе отсутствуют двухмерные сепаратрические многообразия, т.е. система не содержит седловидных бинарных азеотропов, то в равнозначной степени могут быть использованы на первом этапе как первое, второе, так и промежуточное заданное разделение. При этом сказать заранее, какой из приемов окажется выгоднее не всегда возможно.

Целью настоящей работы является оценка возможности использования промежуточного заданного разделения при ректификации смеси ацетон (А) – метанол (М) – этанол (Э) – изопропанол (И). Ранее были получены параметры модели Wilson, позволяющие адекватно описывать фазовое равновесие системы [1].

В исследуемой системе присутствует один бинарный азеотроп ацетон – метанол; компоненты этанол и изопропанол обладают близкими

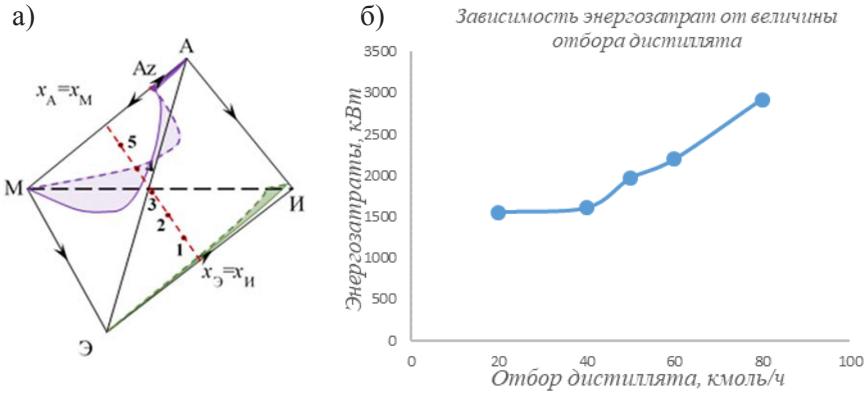


Рис. 1. *Диаграмма ПЖР системы А–М–Э–И (а) и зависимость энергозатрат от величины отбора дистиллята (б)*

Таблица 1. Параметры работы колонны предварительного фракционирования

№	Состав смеси, мол. д. (*Ki*)	ЧТТ	ТП	R	Q, кВт
1	0,1, 0,1, 0,4, 0,4 (2,7, 1,46, 0,77, 0,68)	35	16	7,7	1559
2	0,2; 0,2; 0,3; 0,3 (2,05, 1,18, 0,62, 0,56)	30	15	3,5	1613
3	0,25, 0,25, 0,25, 0,25 (1,82, 1,09, 0,57, 0,52)	25	13	3,4	1968
4	0,3, 0,3, 0,2, 0,2 (1,64, 1,02, 0,53, 0,5)	25	14	3,1	2196
5	0,4, 0,4, 0,1, 0,1 (1,36, 0,96, 0,48, 0,47)	25	14	3,1	2919

летучестями. В данном случае реализация второго заданного разделения невозможна ни при каких условиях (в виду вышеупомянутого ограничения), но возможно использование первого и промежуточного заданного разделения.

В качестве исходных выбраны составы, расположенные на отрезке, соединяющим эквимолярные составы бинарных смесей ацетон – метанол и этанол – изопропанол (рис. 1), и характеризующиеся разным соотношением коэффициентов распределения компонентов между жидкостью и паром (*Ki*) (на рис. 1(а) единичные *Ki*-поверхности выделены цветом). Для каждого состава проведен расчет ректификации колонны предварительного фракционирования (промежуточного заданного разделения при условии, что нет компонента, распределенного между кубом и дистиллятом, т.е. в дистилляте присутствует ацетон и метанол, а в кубе этанол и изопропанол), определены параметры работы колонны, отвечающие минимальным энергозатратам и обеспечивающие требуемый результат разделения (наличие примесей не превышает 0,5 %).

Результаты расчета приведены в табл. 1. Согласно полученным данным реализация промежуточного разделения возможна для всех исходных составов (№1–№5).

Энергозатраты колонны зависят от величины отбора дистиллята и флегмового числа. Несмотря на то, что коэффициенты распределения ацетона и метанола принимают максимальное значение для состава №1, потребуется большее флегмовое число, чтобы достичь желаемого результата разделения. Разделение состава №5 наиболее энергоемко.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда №19-19-00620.

Список литературы

1. *Фролкова А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С. Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей // Тонкие химические технологии, 2018.– Т.13.– №3.– С.41–48.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ WO_3-SiO_2-P_2O_5

Р.Р. Галиев[1], С.В. Першина[2], С.Г. Власова[1]
Научный руководитель – к.х.н., н.с. С.В. Першина[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, leosultanov@yandex.ru

В настоящее время стекла на основе оксидов переходных металлов представляют огромный интерес в области альтернативной энергетики, а именно в электрохимических, электронных и электрооптических устройствах [1, 2]. В частности такие стекла могут выступать в роли электродных материалов литий (натрий)- ионных аккумуляторов. Среди двойных стеклообразующих систем, стекла на основе WO_3 обладают высокой электропроводностью [3]. Стоит отметить, что сам стеклообразователь не принимает участия в процессе электронного транспорта, но может модифицировать сетку стекла, тем самым, влияя на электропроводность. Однако данное направление малоизученно, поэтому цель настоящей работы заключается в установлении

влияния дополнительного стеклообразователя SiO_2 на транспортные свойства стекла системы WO_3–P_2O_5.

Стекла составов $75WO_3$–$25P_2O_5$, $75WO_3$–$(25–x)P_2O_5$–$xSiO_2$, $70WO_3$–$(30–x)P_2O_5$–$xSiO_2$ при x = 5, 10 мол% были получены методом закаливания расплава, используя исходные реактивы $(NH_4)_2HPO_4$ (99%) и WO_3 (99,9%). Данные метод описан в нашей предыдущей работе [4]. Исходные компоненты смешивали в соответствующих пропорциях, нагревали до 500 °C с выдержкой в течение 2 ч. и плавили при 1250 °C в течение 3 ч. на воздухе в Pt тигле. Полученный расплав был отлит на стальную пластину для закаливания. Таким способом получили плоскопараллельные пластины черного цвета, которые отжигали 1 ч. при значениях температуры на 40 °C ниже, чем температура стеклования (T_g), определенная согласно данным дифференциального термического анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, Cu Kα-излучение. Согласно данным РФА полученные образцы имеют разупорядоченную структуру; на их рентгенограммах отсутствуют Брэговские пики.

Транспортные свойства полученных образцов были изучены на постоянном токе в равновесных условиях при 10 мкА. Платина, нанесенная с обеих сторон образца методом электровакуумного напыления, была выбрана в качестве электродного материала. Электрохимические измерения были выполнены в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами на потенциостате-гальваностате-импедансметре Р-5Х (Элинс) при нагреве от 22 до 320 °C на воздухе. По изменению потенциала было вычислено сопротивление образцов и определена проводимость с учетом их геометрии. Температурные зависимости проводимости исследуемых стекол подчиняются уравнению Аррениуса, рис. 1.

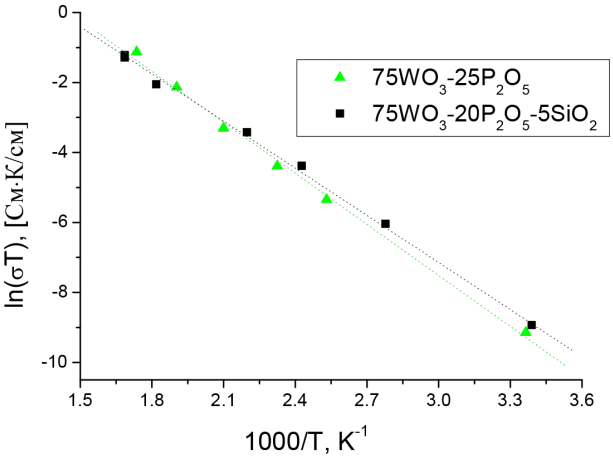


Рис. 1. *Сопоставление температурных зависимостей проводимости вольфрамофосфатных стекол при допировании SiO_2*

Установлено, что частичное замещение оксида фосфора на оксид кремния благоприятно влияет на транспортные свойства вольфрамофосфатного стекла. Возможно, это связано с уменьшением расстояния между активными центрами W^{5+} и W^{6+}, которое преодолевают электроны, тем самым, обеспечивая электронную проводимость.

Список литературы

1. *Levy M., Souquet J.L. // Mater. Chem. Phys., 1989.– Vol.23.– P.171–188.*
2. *Rajashekara G., Sangamesh J., Arunkumar B., Nagaraja N., Prashant Kumar M. // J. Non-Cryst. Solids., 2018.– Vol.481.– P.289–294.*
3. *Caley R.H., Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc., 1970.– Vol.53.– P.254–257.*
4. *Pershina S.V., Antonov B.D. // Rus. J. Appl. Chem., 2018.– V.91.– №1.– P.167–170.*

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ЭПИКУТИКУЛЯРНОГО СЛОЯ ЛИЧИНОК КОЛОРАДСКОГО ЖУКА (*Leptinotarsa decemlineata*) НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ОНТОГЕНЕЗА МЕТОДОМ ГХ/МС

М.Д. Ганина
Научный руководитель – к.х.н., С.В. Морозов

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, ganina@nioch.nsc.ru

Разработка альтернативных, экологически чистых методов регуляции численности насекомых-вредителей является одной из актуальных задач в области сельского хозяйства. Один из подходов заключается в заражении насекомых энтомопатогенными микроорганизмами. Для эффективных разработок необходимо понимание фундаментальных основ взаимоотношений в системе «насекомое-патоген»; одним из факторов, влияющих на восприимчивость, является состав защитного эпикутикулярного слоя. Данных по исследованию состава эпикутикулы личинок колорадского жука в онтогенезе практически нет, между тем данная стадия наиболее восприимчива к патогену. Состав эпикутикулярного слоя насекомых представлен преимущественно углеводородами и жирными кислотами; основным методом для исследования данных соединений является метод хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС).

Целью данной работы являлись качественное и количественное определение основных компонентов эпикутикулярного слоя личинок колорадского жука с помощью метода ГХ/МС и выявление динамики содержания основных компонентов течение межлиночного периода.

Объектом исследования являлись личинки колорадского жука трех возрастных групп в пределах IV возраста: свежеперелинявшие, личинки промежуточного возраста и заканчивающие питание личинки.

В экстракте эпикутикулы было идентифицировано 15 предельных моно-, ди- и триметилразветвленных углеводородов состава C_{28}–C_{32}; также были обнаружены свободные жирные кислоты, содержание которых не превышало 10%, основной являлась пальмитиновая кислота. Идентификация карбоновых кислот проводилась при помощи библиотеки масс-спектральных данных. Для всех углеводородов в масс-спектрах наблюдались молекулярный ион M+, ион, соответствующей отрыву метильной группы (M-15)+ и характеристические ионы, соответствующие разрыву C-C связи в местах разветвления углеродной цепи. Установление строения углеводородов проводилось путем сопоставления рассчитанных линейных индексов удерживания и характеристичных ионов с литературными данными по составу эпикутикурного слоя насекомых [1–3], а также с применением методики «ионной экстракции» по характеристичным ионам исследуемых соединений. Для случая плохо разделяемых соединений был разработан количественный критерий выявления характеристичных ионов метилразветвленных алканов. Были оценены метрологические характеристики методики количественного определения углеводородов.

Для всех возрастных групп мажорными компонентами являлись углеводороды состава C_{30} – диметилоктакозаны и монометилнонакозан. Показано, что с увеличением возраста личинок в пределах IV возраста наблюдается уменьшение суммарного содержания углеводородов: 24,7±2,0, 20,4±2,7 и 11,6±2,4 мкг на см^2 площади поверхности личинки для групп свежеперелинявших, промежуточного возраста и заканчивающих питание личинок. Уменьшение общего количества углеводородов в течение исследуемого периода коррелирует с уменьшением степени адгезии конидий патогенных грибов. Таким образом, свежеперелинявшие личинки в IV возрасте, содержащие наибольшее количество углеводородов в эпикутикулярном слое, наиболее восприимчивы к энтомопатогенным грибам, что позволяет разработать новый подход к контролированию численности колорадского жука.

Работа поддержана грантом РНФ 18-74-00085.

Список литературы

1. *Nelson D.R., Adams T.S., Fatland C.L. Hydrocarbons in the surface wax of eggs and adults of the Colorado potato beetle, Leptinotarsa decemlineata // Comparative Biochemistry and Physiology Part B., 2003.– №134.– P.447–466.*
2. *Maliński E., Kusmierz J., Szafranek J., Dubis E., Poplawski J., Wróbel J.T., König W.A. Cuticular Hydrocarbons of the Colorado Beetle Leptinötarsa decemlineata say // Z. Naturforsch., 1986.– №41b.– P.567–574.*
3. *Szafranek J., Maliński E., Dubis E., Hebanowska E., Nawrot J., Oksman P., Pihlaja K. Identification of branched alkanes in lipids of Leptinotarsa decemlineata say and Tribolium destructor by GC-MS: A comparison of main-beam and link-scanned spectra // Journal of Chemical Ecology, 1994.– №20.– P.2197–2212.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАРИЛА НА ИМПРЕГНИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫМИ ЧЕРНИЛАМИ

А.С. Гашевская, М.А. Малова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asg30@tpu.ru, mma24vip@bk.ru

Проблема определение остатков пестицидов в пищевых продуктах, питьевой воде и почве на сегодняшний день стоит актуальной. Даже незначительное содержание пестицидов в продуктах питания, воде и почве может нанести значительный вред здоровью человека. Поэтому мониторинг этих остатков представляет собой один из наиболее важных шагов по минимизации потенциальных опасностей для жизни не только человека, но и животных.

По литературным источникам, в основном, пестициды определяют при помощи хроматографических методов исследования, таких как газовая и жидкостная хроматография [1]. Основными недостатками данных методов является большая стоимость оборудования, длительность анализа, а также использование токсических органических реагентов.

Для точного и быстрого определения пестицидов в различных образцах используют современные высокоэффективные методы химического анализа, к числу которых относится инверсионная вольтамперометрия. Достоинствами данного метода является высокая чувствительность, селективность, простота техники измерений, надежность и низкая стоимость аппаратуры.

Карбаматы – группа пестицидов, производные карбаминовой кислоты. Механизм токсического действия карбаматов на живой организм мало изучен. Однако, известно, что при действии карбаматов на организм наблюдаются признаки гипоксии и поражения центральной нервной системы [2].

В работе исследованы электрохимические свойства модельного соединения из класса карбаматов – карбарил методом анодной вольтамперометрии на импрегнированном графитовом электроде, модифицированном углеродными чернилами. Все необходимые эксперименты проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА–Lab (производство НПП «Томьаналит» г. Томск).

Регистрируемые на анодной вольтамперограмме в виде волны токи, преобразовывали в режиме первой производной dI/dE – E, где аналитические сигналы наблюдались в форме пиков.

В качестве фонового электролита использовали спиртовой раствор перхлората натрия 0,1 М. В качестве рабочего электрода использовался импрегнированный графитовый электрод, который получали путем пропитки под вакуумом заготовок из спектрального угля эпоксидными смолами (ООО «Микропримеси», г. Томск), вспомогательный и электрод сравнения представляют собой хлоридсеребряные электроды. Рабочие растворы карбарила готовили путем растворения определенной навески ГСО в этиловом спирте.

Модифицирующие углеродные чернила представляли собой смесь из 0,09 г микрокри-

сталлического графита и 0,01 г полистирола, растворенных в 0,5 см^3 1,2-дихлорэтана. Для создания гомогенной суспензии смесь интенсивно перемешивали в течение 3 мин. при помощи шейкера ElmySkyline. 1 мкл полученной суспензии наносили на поверхность рабочего электрода и сушили на воздухе в течении 2–3 мин.

Исследование электрохимических свойств карбарила на немодифицированном и модифицированном углеродными чернилами импрегнированном графитовом электроде проводились в диапазоне потенциалов от –2.5 до +2.5 В при $\nu = 70$ мВ/с.

Согласно литературным данным [2], электрохимическое окисление карбарила может происходить за счет окисления карбаматной группы

Модификация пропитанного графитового электрода угольными чернилами приводит к повышению чувствительности определения карбарила в модельных растворах из-за возможного увеличения площади электроактивной поверхности электрода.

Диапазон линейной зависимости dI/dE от концентрации карбарила составлял от $0{,}2 \cdot 10^{-8}$ до $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ М, предел обнаружения составлял $1{,}2–10^{-9}$ М.

Список литературы

1. *Alamgir Zaman Chowdhury M, Fakhruddin A.M, Nazrul Islam M, Moniruzzaman M, Gan S.H, Khorshed Alam M. (2013). Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass spectrometry. Food Control.– 34.– 457–465.*
2. *Çelebi M.S., Oturan N., Zazou H., Hamdani M., Oturan M.A. (2015). Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology. Separation and Purification Technology.– 156.– 996–1002.*

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА НА ЗОЛОТО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.Ю. Герман, А.А. Горбунова, А.Р. Буачидзе, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dyg1@tpu.ru

В связи с растущим спросом на топливо, растущих экологических проблем и, главным образом, сокращения запасов нефти появляется необходимость в новых возобновляемых источниках энергии. В этом смысле, внимание исследователей уделяется поиску новых не ископаемых углеродных ресурсов. В настоящее время, очень актуальны исследования каталитических превращений различных соединений, полученных из биомассы [1].

Фурфурол и его производные являются перспективными исходными материалами для синтеза полиолов, производства полиэфиров, полиамидов и полиуретанов [2]. Фурфурол может быть каталитически превращен в 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран или этилфурфуриловый эфир, используемые в инновационных топливах, а также в различные диолы, такие как 1,2-пентандиол или 1,5-пентандиол.

1,2-пентандиол является ценным веще-

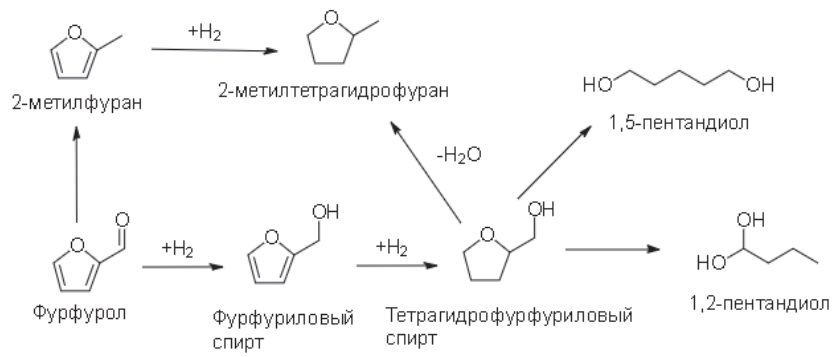


Рис. 1. *Возможные пути превращения фурфурола в процессе гидрирования*

ством, которое используется в качестве мономера в производстве сложных полиэфиров, промежуточного соединения в синтезе фунгицидов, а также является компонентом дезинфицирующих средств, печатных красок и косметики. Обычно, 1,2-пентандиол получают из ископаемого сырья окислением 1-пентена до 1,2-эпоксипентена с последующим гидролизом [3]. Несмотря на исключительную полезность фурфурола в качестве ресурса C_5, превращение фурфурола в 1,2 пентандиол широко не изучалось.

В работе исследовалась активность нанесенных золотых и палладиевых катализаторов в процессе гидрирования фурфурола.

Гидрирование фурфурола проводили при 50–150 °C в автоклаве из нержавеющей стали (вместимостью 30 мл), снабженный нагревателем, магнитной мешалкой, системой подачи газа и термопарой. Раствор фурфурола (10 мл; 0,3 М в 2-пропаноле) заливали в автоклав, затем помещали необходимое количество катализатора, давление водорода в реакторе составляло 5 атмосфер. Смесь нагревали до нужной температуры при перемешивании 1200 об/мин. В ходе реакции периодически отбирали пробы для анализа (~0,2 мл), идентификацию продуктов проводили на ГХ-МС Thermo Scientific Trace ISQ QD SingleQuadrupole, снабженного капиллярной колонкой HP-5. Количественный анализ осуществляли с использованием метода внешнего стандарта (н-октанол). В конце реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, останавливали поток водорода и продували его азотом.

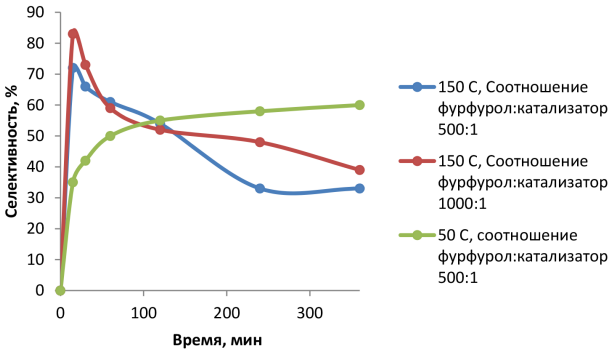


Рис. 2. *Зависимость селективности по 1,2-пентандиолу от времени и условий реакции*

Чистый носитель и золотосодержащий катализатор в данном процессе оказались неактивными.

Список литературы

1. *Lange J., Heide E. // ChemSusChem., 2012.– №5.– P.150–166.*
2. *Mandalika A., Qin L. // The Royal Society of Chemistry, 2014.– №16.– P.2480–2489.*
3. *Mizugaki T., Yamakawa T., Nagatsu Y. // ACS Sustainable Chem. Eng., 2014.– №2.– P.2243–2247.*

АДСОРБЦИЯ АЗОПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.О. Гоголишвили
Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. В.Ю. Гусев
Институт технической химии УО РАН
филиал Пермского федерального исследовательского центра УО РАН
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва 3, gogolishvili.v@itcras.ru

Азосоединения – самый многочисленный класс синтетических красителей. Их исследование проводилось ещё в прошлом столетии, в основном, для использования в качестве фотометрических реагентов при определении ионов металлов. Применение этих соединений в процессах флотации мало освещено в литературе. Авторами [1] были изучены азопроизводные фенола и 1-нафтола в качестве потенциальных собирателей для флотации руд цветных металлов. Так как в процессах флотационного обогащения происходит адсорбция собирателя на поверхности руды, одним из этапов данного исследования было изучение механизма адсорбции реагентов сульфидной медно-никелевой рудой. Структура соединения, использующегося в качестве собирателя, определяет механизм сорбции. Наличие функциональных групп, способных вступать в реакции с катионами металлов, находящихся на поверхности руды, вызывает его хемосорбцию.

Гетероатомы в молекуле реагента, усиливающие ван-дер-ваальсовые взаимодействия с поверхностью руды, обуславливают физический механизм сорбции и позволяют ему закрепляться на поверхности минералов цветных металлов, что приводит к увеличению гидрофобности последних и созданию условий для их флотационного обогащения. Понимание механизма адсорбции собирателя на поверхности руды может помочь установить зависимость эффективности извлечения цветных металлов от его структуры.

В работе изучен механизм адсорбции и рассчитаны константы сорбции двух азопроизводных салициловой кислоты: 5-(фенилазо) салициловой кислоты (ФАСК) и 5-(2-бензтиазолилазо)салициловой кислоты (БеТАСК) сульфидной медно-никелевой рудой.

Исследование сорбции реагентов осуществляли путем встряхивания навески руды со щелочным раствором азосоединений с последующим определением его остаточного содержания. Изучение десорбции проводили с той же навеской руды. Определение поглощения азосоединений проводили с одинаковыми навесками руды в каждой экспериментальной точке.

Так как при физическом взаимодействии адсорбционный процесс является обратимым, степень поглощения реагента зависит от его концентрации в растворе независимо от того, каким путем она получена – путем перехода от низких концентраций к более высоким или наоборот. В этом случае изотермы адсорбции и десорбции совпадают. В случае хемосорбции, когда образуется поверхностное соединение за счет связи реагент – металл, адсорбционный процесс не является обратимым и изотермы совпадать не будут.

Изотермы адсорбции и десорбции ФАСК на поверхности руды совпадают, что свидетельствует о том, что сорбция реагента носит физический характер. В случае с БеТАСК наблюдается хемосорбция, так как изотермы адсорбции и десорбции не совпадают. Сорбция реагентов описывается с точки зрения теории Лэнгмюра, поэтому были рассчитаны значения предельной адсорбции (ФАСК: $4{,}61 \cdot 10^{-7}$, БеТАСК: $1{,}53 \cdot 10^{-6}$, моль/г) и константы адсорбции Лэнгмюра (ФАСК: $1{,}65 \cdot 10^{4}$, БеТАСК: $3{,}44 \cdot 10^{4}$, л/моль).

Из получившихся значений видно, что адсорбция уменьшается от БеТАСК к ФАСК. Очевидно, степень адсорбции определяется, прежде всего, количеством ароматических колец и наличием гетероатомов в диазосоставляющей. У БеТАСК она значительно выше из-за наличия в его молекуле дополнительного гетероциклического кольца.

Работа выполнена при поддержке гранта №17-03-00727 а.

Список литературы

1. *Гусев В.Ю., Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Байгачёва Е.В., Манылова К.О., Гоголишвили В.О. // Журн. прикл. Химии, 2018.– Т.91.– Вып.4.– С.503–512.*

Ag-СОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА

А.А. Горбунова, Д.Ю. Герман
Научные руководители – к.х.н. Е.Н. Колобова; д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 159753alina@gmail.com

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по использованию биорезорбируемых полимерных материалов в хирургии, трансплантологии и фармакологии, которые способны к деградации и обладают отличной биосовместимостью. Одним из наиболее используемых полимеров является полигликолевая кислота, которую чаще всего используют в виде шовного материала, имплантатов, матриксов, а также как основу для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов, и контролируемой доставки лекарственного сред-

ства. Темпы производства биоразлагаемых полимеров увеличиваются, но при этом возникают проблемы синтеза полимеров требуемого качества и снижения себестоимости биополимеров на основе гликолевой кислоты, что обуславливает актуальность данного исследования. Для синтеза полигликолида из олигомера гликолевой кислоты в качестве катализаторов используют: олово, цинк, оксиды цинка, сурьмы, алюминия, олова, соли и комплексы металлов. Однако следует учитывать, что катализатор остается в реакционной смеси, т.е. входит в состав конечного продукта, поэтому если продукт (полимер) предназначен для использования в медицинских целях, то катализатор в первую очередь должен быть нетоксичным и полностью выводится из организма при разложении полимера. В связи с этим в качестве объекта исследования были выбраны Ag-содержащие цеолитные катализаторы. Таким образом целью настоящего исследования является оценка перспективности использования Ag-содержащих цеолитных катализаторов в процессах поликонденсации гликолевой кислоты и полимеризации гликолида, оценка влияния содержания серебра на каталитические свойства Ag/ZSM-5 катализаторов.

Для приготовления Ag/ZSM-5 катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости из раствора $AgNO_3$. В качестве носителя использовали цеолит типа ZSM-5 (компания Zeolyst, США) с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80). Номинальное содержание серебра в образцах составило 3, 7 и 10 мас.%. После процедуры пропитки и сушки, образцы были предварительно обработаны в последовательной окислительно-восстановительной атмосфере (O_2–H_2). Полученные катализаторы были исследованы в процессах: поликонденсации гликолевой кислоты при T = 150 °C; полимеризации гликолида, в данном случае температуру поднимали ступенчато начиная с 80 °C – 1 ч., затем 120 °C – 1 ч. и 170 °C – 8 ч. Носители и катализаторы были охарактеризованы методами БЭТ, ИК спектроскопией, ТПД-NH_3, ТПВ/ТПО и импульсным титрованием.

Первым этапом настоящего исследования была оценка возможности использования Ag-содержащих цеолитных катализаторов на стадии получения гликолида, посредством поликонденсации гликолевой кислоты (ГК) с получением сначала олигомера ГК с дальнейшей деполимеризацией последнего с получением гликолида. Выход гликолида оказался в 1,5 раза выше при использовании на стадии поликонденсации ГК в качестве катализатора 7 мас.% Ag/ZSM-5 (80), чем в случае традиционного катализатора – Sb_2O_3.

Дальнейшие исследования были направлены на изучения влияния содержания серебра в Ag/ZSM-5 (80) катализаторах на их каталитические свойства в процессе полимеризации гликолида с целью получения полигликолевой кислоты. Наилучшие результаты были получены при содержании серебра в катализаторе 10 мас.%. Кроме этого, использование в качестве катализатора Ag-содержащих цеолитных систем позволило снизить температуру полимеризации с 210 °C до 170 °C. Таким образом, очевидно, что серебросодержащие цеолитные катализаторы являются весьма перспективными в процессах такого рода.

Стоит также отметить, что наряду с содержанием активного компонента (Ag) немаловажную роль, также играют кислотно-основные свойства материалов. При исследовании полученных катализаторов и исходного цеолита методом ТПД NH_3 было показано, что нанесение серебра приводит к перераспределению кислотных центров на поверхности цеолита по силе и концентрации. При этом самый активный 10-ти % образец обладает наименьшей общей кислотностью среди исследуемых систем. В тоже время только для этого образца наблюдалось появление сильных кислотных центров Льюиса, обусловленных формированием Ag^+.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА И ПЛУТОНИЯ В ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.О. Громов[1]
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.В. Шаманин[2]

[1]ФЯО ФГУП Горно-химический комбинат
662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, Drak-08@mail.ru

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

Масс-спектрометрия играет важную роль на разных стадиях ядерно-топливного цикла. Являясь универсальным аналитическим инструментом, способным определять содержание всех элементов периодической таблицы, в первую очередь зарекомендовал себя как высокопрецизионный метод измерения стабильных и радиоактивных изотопов. В технологии производства и переработки ядерного топлива необходимым является контроль изотопного состава основных актинидов – урана и плутония. Однако при анализе многокомпонентных проб – продуктов производства смешанного уран-плутониевого топлива, технологических растворов, образующихся в ходе производства и переработки ядерного топлива, точность результатов может быть снижена вследствие наложения сигналов изотопов с одинаковыми массовыми числами: Pu^{238} – U^{238}, Pu^{241} – Am^{241}. В связи с этим актуальной является задача устранения мешающего влияния компонентов пробы на целевой элемент.

Для получения чистых фракций U и Pu с целью последующего масс-спектрометрического анализа выбран экстракционно-хроматографический метод. В качестве твердофазного экстрагента используется высокоселективная к актиноидам смола UTEVA (2 мл) производства Triskem Int [1]. Масс-спектрометрические измерения производились на термоионизационном масс-спектрометре Тритон плюс, производства Thermo Fisher. Для компенсации фракционирования изотопов по массе, измерения проводятся в режиме полного испарения пробы с ленточки испарителя. В качестве рабочего раствора использовалась смесь стандартных образцов урана и плутония МСО 0266:2001 и ГСО 8782-2006 (выпуск – март 2006 г.). Высокая селективность смолы к IV и VI валентным актиноидам, а также различие в окислительно-восстановительных свойствах урана и плутония позволяет оптимизировать процесс разделения за счет снижения количества ступеней очистки необходимых для получения индивидуальных фракций целевых компонентов.

Процесс разделения состоит из следующих стадий: промывка колонки – введение пробы – элюирование I, II, III валентных элементов – десорбция плутония – промывка – десорбция урана. Пропускание растворов через колонку с постоянной скоростью 0,7 мл/мин обеспечивается перистальтическим насосом. Методика реализуется при следующих параметрах стадий химического выделения и очистки:

- Целевой раствор – 1 мл, U : Pu = 5 : 1, азотнокислая среда 6 моль/л;
- Элюирование – 3 мл раствора азотной кис-

Таблица 1. Результаты измерения изотопного состава плутония

Наименование пробы	Атомные доли, %				
	Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
ГСО 8782-2006 (по состоянию на 01.07.18)	0,1732	79,340	20,101	0,1531	0,2331
До разделения	–	79,332	20,101	0,3345	0,2328
После разделения	0,1789	79,335	20,103	0,1478	0,2337

Таблица 2. Результаты измерения изотопного состава урана

Наименование пробы	Атомные доли, %			
	U-234	U-235	U-236	U-238
МСО 0266:2001	0,0658	2,1302	0,407	97,397
До разделения	0,0670	2,1328	0,408	97,392
После разделения	0,0663	2,1312	0,407	97,395

лоты 6 моль/л;

- Десорбция плутония – 15 мл смеси кислот – 0,05 моль/л $H_2C_2O_4$ в 3 моль/л HNO_3;
- Десорбция урана – 10 мл слабого раствора азотной кислоты 0,1 моль/л.

Результаты измерения изотопного состава до и после предварительной очистки приведены в таблицах 1, 2:

Полученные результаты показывают работоспособность предложенной методики получения чистых фракций U и Pu.

Список литературы

1. *Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., Diamond H. // Anal. Chim. Acta., 1992.– Vol.266.– P.25–37.*

ВОЗМОЖНОСТЬ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА АРИЛДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

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

Модификация поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) может привести к появлению поверхностей, обладающих новыми и специфическими функциональными возможностями, которые могут быть использованы во многих областях применения. Одним из таких материалов являются ароматические соли диазония (АСД), результате модификации они используются как для создания электрохимических биосенсоров, где АДС выполняют функцию линкера, так и в качестве органо-модифицированных электродов для целей количественного определения БАВ в разных объектах [1].

Целью работы явилась оптимизация процесса спонтанной химической модификации стеклоуглеродного электрода йод-содержащими АСД.

В роли модификаторов для исследования влияния функциональных групп на природу сигнала был выбран ряд йодатных солей арилдиазония, содержащих карбокси-, циано-, нитрогруппы АСД без радикала.

В работе использовались вспомогательный электрод и электрод сравнения (хлоридсеребряные электроды). Оптимизация условий процесса спонтанной модификации СУЭ йодатными АСД заключалась в варьировании следующих параметров: времени экспозиции СУЭ в растворе модификатора (с) и концентрации модифицирующего агента (мг/л).

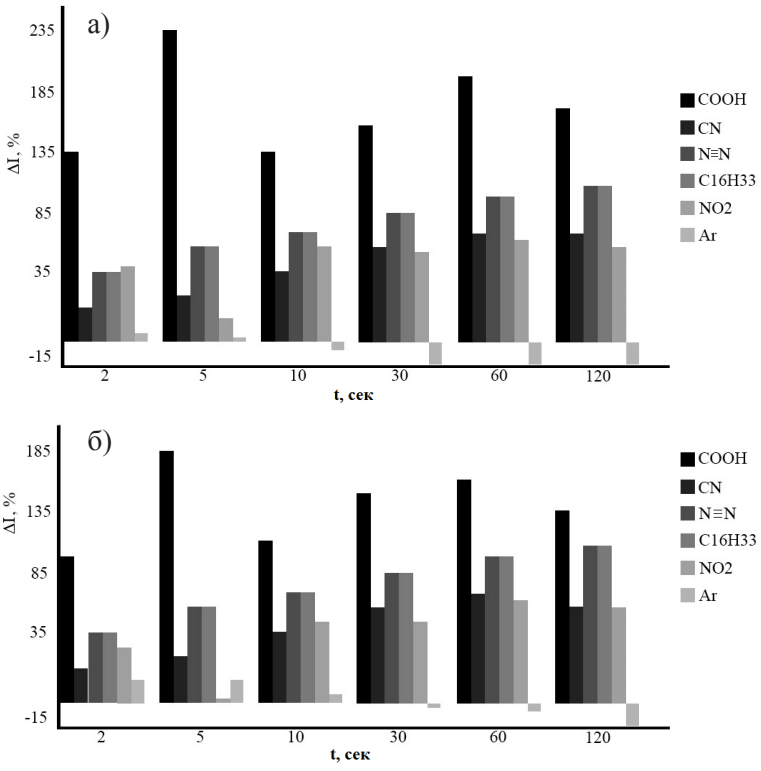


Рис. 1. *Зависимость изменения токов $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (ΔI, %) от времени экспозиции СУЭ в растворе модификаторов йодатных солей арилдиазония: (а) катодные токи, (б) анодные токи. Фоновым электролитом является KCl 0,5 М, скорость сканирования 80 мВ/с, концентрация 10 мг/л*

Рабочие концентрации растворов АСД составляли для модификации 10, 30, 60 мг/л, соответственно. Время экспозиции рабочего электрода в растворах модифицирующих агентов варьировалось следующим образом: 2, 5, 10, 30, 60, 120 секунд. Оценку обратимости протекающих на рабочем электроде процессов проводили до химической модификации и после путем регистрации циклических вольтамперограмм гексацианоферратных солей $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ с концентрацией 0,25 М (фон 0,5 М KCl) и был произведен расчёт ΔI (%) рисунок 1 а, б:

$$\Delta I = \frac{I_1 - I_0}{I_0} \cdot 100\,\%,$$

где I_0 – ток $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ без модификатора; I_1 – ток $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ после выдерживания в растворе модификатора.

В ходе исследования, установлено, что получаемые токи $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ максимальны для $[COOHC_6H_4N_2]OI_3$ модифицирующего агента при времени экспозиции рабочего электрода в растворе составляющем 4 секунды и с = 10 мг/л модификатора (ΔI = 185 % анодная развертка и ΔI = 230 % катодная развертка).

Для доказательства наличия органических функциональных групп на поверхности СУЭ получены спектры отражения ИК поверхностей: 1) модификатор $[COOHC_6H_4N_2]OI_3$ концентрацией 10 мг/л; 2) исходная поверхность СУЭ; 3) поверхность СУЭ после модификации. Исследования проводились на ИК-спектрометре Cary 660 (производства «Agilent»). В спектрах наблюдались полосы поглощения при 3659, 1685, 1590, 786 $см^{-1}$, отвечающие COOH-группе и $–C_6H_5–$.

Список литературы

1. *Harnisch D.B. Gazda J.W. Anderegg M.D. Porter. (2001). Chemical modification of carbonaceous stationary phases by the reduction of diazonium salts. Anal. Chem.– 73.– 3954–3959.*

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК ДПТ РАЗРЯДА ПРИ ВВЕДЕНИИ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОБ

Т.Я. Гусельникова[1]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.Р. Цыганкова

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, guselnikova1988@inbox.ru

Высокочистый диоксид германия используется в качестве сырья для производства функциональных материалов. Наиболее жесткие требования предъявляются к содержанию примесей в германии, используемом в производстве детекторов ядерных излучений $\sim 10^{-10}$ %мас. и ниже [1].

Один из способов достичь пределов обнаружения (ПО) аналитов на уровне 10^{-6}–10^{-10} %мас. – использование предварительных процедур концентрирования примесей. Традиционно при анализе высокочистого GeO_2 основу пробы отделяют в виде $GeCl_4$ после химического превращения [2].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) в настоящее время один из наиболее используемых методов в аналитической практике. АЭС с дуговым разрядом (АЭС ДПТ) не утратил свою актуальность при анализе концентратов микропримесей, так как позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования. Получение достоверной информации методом АЭС ДПТ зависит от многих факторов, в том числе от процесса испарения пробы из кратера графитового электрода и регистрации эмиссионного спектра.

Процедура концентрирования примесей позволяет отделить основу пробы GeO_2 на 99 %, концентрат примесей представляет собой остаточное количество германия, обогащённое микропримесями. Присутствие германия в исследуемом концентрате приводит к спектральным и неспектральным интерференциям, в том числе к нестабильности плазмы.

Состояние плазмы чаще всего оценивают по двум параметрам – температура разряда и электронная плотность. В настоящей работе проведен расчёт атомной и ионной температуры плазмы дуги постоянного тока (ДПТ) проводили по методу «графика Больцмана» [3]:

$$\ln\left(\frac{I_i \lambda_i}{g_i A_i}\right) = -\frac{E_i}{k_B T} + b, \qquad (1)$$

где I_i – измеренная интенсивность линии; E_i – энергия возбуждения верхнего уровня, эВ [4]; λ_i – длина волны линии, нм; g_i – статистический вес [4]; A_i – вероятность перехода [4]; kB – постоянная Больцмана, эВ; Т – температура.

Для получения численного значения атомной, ионной температуры измерили интенсивности предварительно выбранных атомных, ионных линий железа [5]. Далее построили графические зависимости в координатах ln (ось ординат) от Е (ось абсцисс), тангенс угла наклона которых равен $-1/k_B T$, откуда выразили Т.

Интенсивность линий в плазме ДПТ измеряли в смесях на основе графитового порошка (ГП) марки ос. ч. 8–4, содержащего 4% NaCl, 1% Ge, $5 \cdot 10^{-3}$ и 0,1% железа для определения атомной и ионной температуры соответственно.

Таблица 1. Атомная и ионная температура плазмы ДПТ

Т, К	ГП+4% NaCl	ГП+4% NaCl+1% Ge
Атомная	6500±160	6400±180
Ионная	6800±110	6800±200

Для сравнения использовали идентичные смеси, не содержащие Ge.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что остаточное количество германия в концентрате примесей не оказывает существенного влияния на температуру плазмы ДПТ. Это служит дополнительным доказательством возможности использования градуировочных смесей на основе спектрального буфера (ГП+4 %мас. NaCl) для проведения количественного АЭС ДПТ анализа концентрата примесей.

Список литературы

1. *Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты.– М.: Наука, 2003.– С.236.*
2. *Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. // Завод. лаб. Диагностика материалов, 2019.– Т.85.– №1.– Ч.II.– С.50–55.*
3. *Shan M.L., Pulhani A.K., Gupta G.P., Suri B.M. // Applied optics, 2012.– Vol.51.– №20.– P.4612–4621.*
4. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. and NIST ASD Team (2018) // NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1.), [Online]. Available: https://physics.nist.gov/asd [2019, February 9]. National Institute of Standards and Technology, Gaihersberg, MD. DOI: https://doi.org/10.18434/T4W30F.*
5. *Zaksas N.P. // Spectrochim. Acta Part B., 2015.– Vol.109.– P.39–43.*

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА (II) НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОНГУРУУ

Е.В. Дагаева[1]

Научный руководитель – к.х.н., доцент Э.Р. Валинурова[1,2]

[1]Башкирский государственный университет
4500074, Россия, г.Уфа, ул. Заки Валиди 32

[2]Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Комарова 1

В настоящее время использование природных цеолитов является актуальным во всех областях промышленности и производства. Хонгурин представляет собой природный цеолит и является горной породой, которая в свою очередь состоит из таких минералов как клиноптилолит (70–95%), кварца, полевых шпатов, обломков кремнистых пород, кальцита, вулканического стекла и глинистых минералов в том числе [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению кинетических и термодинамических свойств природного и модифицированного при высоких температурах цеолита месторождения Хонгуруу и подбору оптимальных условий, при которых степень извлечения исследуемых ионов будет максимальна.

Адсорбционную активность цеолитов изучали в статических и динамических условиях, предварительно установлено оптимальное время контакта (1 час), pH (pH=7), температура

Таблица 1. Параметры адсорбции ионов Zn (II)

Сорбционный параметр при 15 °С	Природный цеолит	Модифицированный цеолит при 300 °С	Модифицированный цеолит при 600 °С
a_m, мг/г	23,4	26,0	18,0
К	19,5	8,53	30,8
R, %	30	50	42
R^2	0,99	0,99	0,99

(15 °С) соотношение объема раствора и массы адсорбента. Измерение равновесных концентраций ионов цинка проводили фотометрическим методом [3].

Использована модель Ленгмюра для математического описания статического равновесия в процессе сорбции. По спрямленным по уравнению Ленгмюра изотермам адсорбции были рассчитаны константы сорбционного равновесия, значения предельной величины адсорбции и определены термодинамические параметры сорбционного процесса такие как изменение

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции ионов цинка (II) при 15 °С

Адсорбент	–ΔG кДж/моль	–ΔH кДж/моль	–ΔS Дж/моль • К
Природный цеолит	7,1	34,7	96
Ц300	5,1	34,7	103
Ц600	8,2	40,0	110

свободной энергии Гиббса, энтропии и энтальпии [4], которые представлены в табл. 1 и 2.

Из полученных данных видно, что изменения энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности процесса адсорбции. Энтальпия имеет невысокие отрицательные значения и изменяется в интервале от 34,7 до 40,0 кДж/моль, то есть процесс адсорбции ионов цинка на исследуемых адсорбентах экзотермический и носит физический характер. Наибольшей адсорбционной способностью по отношению к ионам Zn (II) обладает цеолит, прокаленный при 300 °С, степень извлечения составила 50 %.

Список литературы

1. *Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях // Л: Агропромиздат, 1987.*
2. *Скальный А.В. Микроэлементозы человека (диагностика и лечение) // Практ. рук. для врачей и студентов медицинских вузов.– М.: Изд-во «Научный мир», 1999.– 95с.*
3. *Митрохин О.В. Оценка транслокального загрязнения как составная часть социально-гигиенического мониторинга // Здоровье населения и среда обитания, 2001.– №9.– С.11.*
4. *Рогов В.М., Швецова Т.Л. Сорбция хрома (VI) гидроксидами железа и хрома при очистке сточных вод // Химия и технология воды, 1986.– №3.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНТИНАКИПИНА ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НАКИПИ

А.П. Дедова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.А. Джигола

Астраханский государственный университет
Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, dedova.nastena@mail.ru, djegola@mail.ru

Актуальной проблемой работы сахарных заводов в России при переработке сахарной свеклы является высокий расход условного топлива, что обусловлено многими факторами качеством сырья, аппаратурно-технологической схемой производства сахара, технологическими режимами, накипеобразованием [1].

Промышленность придумывает разные пути решения данного вопроса. Одно из них использование антинакипинов. Их действие таково, что, являясь высокомолекулярными соединениями, они поглощают ионы кальция и магния, мешая образованию осадка на стенках резервуарах [2]. Современный рынок представлен разными производителями антинакипинов как отечественными, так и зарубежными [3].

Целью данного исследования является определение качества работы антинакипинов зару-

Таблица 1. Показатели эффективности работы антинакипина в модельном растворе, содержащим суммарно ионы Ca^{2+}

	$W_{сах.}$, %	$C_{Ca^{2+}}$, г-экв/дм^3	$C_{ант.}$, %	$pH_{без\ ант.}$	$pH_{с\ ант.}$	$W_{погл.}$, %
Ant-1	15	200	16,66	6,22	7,52	37,5
	40			6,97	7,62	29,7
	80			6,96	7,50	36,6
	15	1000		8,96	7,48	44,62
	40			8,36	6,54	38,13
	80			6,76	6,02	40,79
	15	1500		7,45	6,58	41,8
	40			7,54	6,39	41,5
	80			6,40	5,85	33,18

Таблица 2. Показатели эффективности работы антинакипина в модельном растворе, содержащим суммарно 1000 г-экв/дм^3 ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

	$W_{сах.}$,%	$C_{Ca^{2+}}$, г-экв/дм^3	$C_{Mg^{2+}}$, г-экв/дм^3	$C_{ант.}$, %	$pH_{без\ ант.}$	$pH_{с\ ант.}$	$W_{погл.}$, %
Ant-1	15	1000	0	16,66	8,96	7,48	44,62
	40				8,36	6,54	38,13
	80				6,76	6,02	40,79
	15	200	800		8,73	7,10	39,44
	40				6,74	6,94	43,53
	80				6,52	6,47	47,77
	15	500	500		8,45	7,13	44,80
	40				5,81	5,75	48.88
	80				6,27	5,98	52.88
	15	800	200		7,81	6,48	51,47
	40				8,13	7,04	54,37
	80				6,47	6,77	48,33

бежного производства на модельных растворах сахара, их оптимальной концентрации в растворе при условии максимального их воздействия и изменения сопутствующих показателей – pH, содержание солей жесткости. Эксперимент проводили на модельных растворах, приготовленных на дистиллированной воде, с варьированием концентраций сахара и ионов кальция и магния, содержание антинакипина поддерживалось постоянным. Определение концентрации ионов Ca^{+2}, Mg^{+2} проводили титриметрическим методом с помощью ЭДТА в присутствии мурексида. По результатам исследований, определили эффективность работы исследуемого антинакипина, как процентное изменение концентрации ионов кальция (табл. 1).

Полученные результаты позволяют отметить, что для эффективной работы исследуемого антинакипина при данных условиях эксперимента, оптимальная концентрация ионов кальция составляет не более 1000 г-экв/дм^3.

Следующим этапом исследования стало варьирование концентраций ионов кальция и магния в модельном растворе. Суммарно содержание ионов кальция и магния составляло 1000 г-экв/дм^3 (табл. 2).

Эмпирические данные, представленные в таблицах 1 и 2, позволяют установить закономерности содержания ионов кальция и магния в модельных растворах сахара от присутствия антинакипина. Суммарное поглощение ионов кальция и магния из растворов увеличивается по сравнению с раствором, содержащим только ионы кальция (при условии сохранения общей концентрации ионов в растворе), что вероятно может быть интерпретировано активностью разных функциональных групп в структуре антинакипина.

Список литературы

1. *Хайхян Р.А. // Новости теплоснабжения, 2001.– №11(15).– С.51–54.*
2. *Зелепукин Ю.И. // Вестник ВГУИТ, 2012.– №1.– С.144–147.*
3. *Yuelian Peng, Ju Ge, Zhehao Li, Shaobin Wang // Separation and Purification Technology, 2015.– Vol.154.– P.22–26.*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

М.Ю. Дзюба[1], С.В. Першина[2]

Научный руководитель – к.х.н., н.с. С.В. Першина[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, svpershina_86@mail.ru

На сегодняшний день существует потребность в литий-ионных аккумуляторах, что связано с их большим спросом в разработке автономных беспроводных устройств: сотовые телефоны, планшеты, электромобили и авиационно-космическая техника [1]. Однако в коммерческих литий-ионных аккумуляторах используются органические жидкие электролиты, которые подвержены самовоспламенению и термически нестабильны, поэтому остро стоит проблема их безопасности. Все твердотельные батареи, которые используют твердый электролит вместо органического жидкого, рассматриваются как источник питания следующего поколения [1]. Перспективным твердым электролитом является проводник со структурой NASICON состава $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (сокращенно LAGP). Существуют различные способы синтеза данного электролита: твердофазный, золь-гель, направленной кристаллизацией стекла и др. Наиболее предпочтительным является стеклокерамический путь, поскольку позволяет получать электролит с высокой проводимостью и плотной микроструктурой [1], однако до сих пор не изучена молекулярная структура стекла и стеклокерамики, соответствующей составу LAGP. Поэтому цель данной работы – исследование влияния параметров кристаллизации стекла на структуру стеклокерамического электролита LAGP.

Стеклокерамика $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ была синтезирована путем направленной кристаллизации стекла состава $19{,}75Li_2O–6{,}17Al_2O_3–37{,}04GeO_2–37{,}04P_2O_5$, которое получали методом закаливания расплава. Исходными реактивами служили – Li_2CO_3 (>99,4%), Al_2O_3 (>99,9%), GeO_2 (>99,9%) и $NH_4H_2PO_4$ (≥98,0%). Шихту плавили в Pt тигле при 1450 °C в течение 1 ч. Образцы кристаллизовали в течение 8 ч. при 750, 800, 820 и 850 °C. Молекулярная структура образцов была изучена методом КР-спектроскопии с помощью микроскопа-спектрометра комбинационного рассеяния света (КР) U 1000 (Renishaw, Англия) в диапазоне 200–1300 $см^{-1}$. На рис. 1 представлены КР-спектры стекла и стеклокерамики LAGP, закристаллизованной при различных температурах.

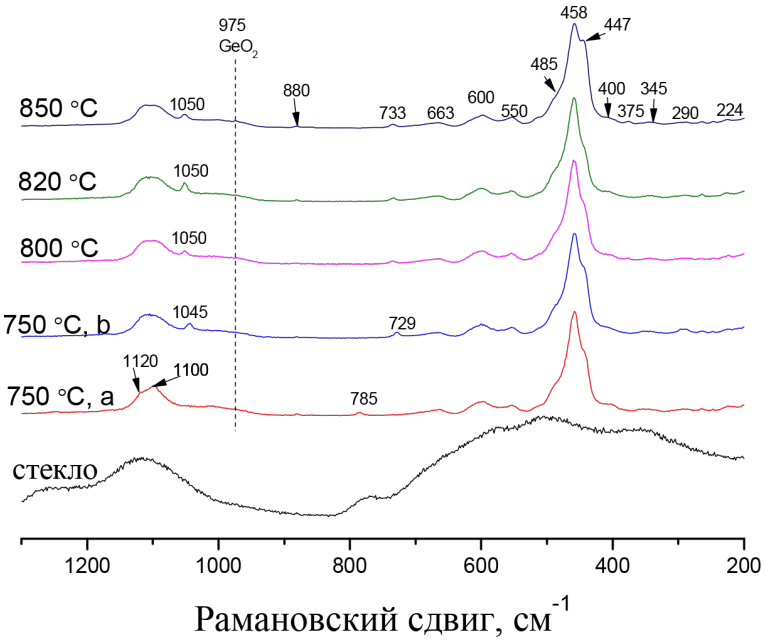


Рис. 1. *КР-спектры стеклокерамики LAGP, закристаллизованной при 750, 800, 820 и 850 °C*

Спектр стекла состоит из 5-и полос, характеризующих колебания фосфатных тетраэдров PO_4. При кристаллизации стекла пики становятся более узкими и интенсивными. Частотное расположение полос на полученных спектрах соответствует фазе NASICON [2]. Однако спектры стеклокерамики, закристаллизованной при 750 °С, снятые в разных областях образца отличаются друг от друга наличием полос при 785 и 729 $см^{-1}$, что говорит о негомогенности данного электролита, а также о том, что часть стеклофазы возможно не до конца закристаллизовалась, поэтому температура кристаллизации должна быть выше 750 °С.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00099).

Список литературы

1. *Meesala Y., Jena A., Chang H., Liu R.-S. // ACS Energy Lett., 2017.– Vol.2.– P.2734–2751.*
2. *Francisco B.E., Stoldt C.R., M'Peko J.-C. // Chem. Mater., 2014.– Vol.26.– P.4741–4749.*

СОВМЕСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.А. Заболотных, К.О. Гилева
Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. А.Е. Леснов

Институт технической химии УО РАН
филиал Пермского федерального исследовательского центра УО РАН
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва 3, zabolotnykh.s@itcras.ru

Расслаивающиеся системы на основе водных растворов анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) могут служить приемлемой альтернативой традиционным экстракционным системам, поскольку не требуют использования токсичных органических растворителей, а также являются доступными и имеют невысокую стоимость. Образование второй жидкой фазы может наблюдаться вследствие ряда причин: изменение температуры, pH, введение органических реагентов со слабыми основными свойствами, катионных ПАВ или растворов неорганических солей [1]. АПАВ способны выступать как в роли фазообразователя, так и входить в состав экстрагируемых комплексов. Для расширения экстракционных возможностей подобных систем используют введение дополнительных комплексообразователей, например, органических реагентов, красителей.

Ранее нами установлено наличие области жидкого двухфазного равновесия в системах основе анионного ПАВ алкилбензолсульфокислоты (АБСК, общей формулы $CnH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где n = 10–14, ТУ 2481-026-05766480-2006, марка А) и неорганических кислот (HCl и H_2SO_4) [2]. Однако при концентрациях кислоты ниже 4,0 моль/л в связи с близостью значений плотностей фаз расслаивание протекало крайне медленно, и системы представляли собой стабильную белую эмульсию. При содержании кислот выше 4,0 моль/л в системах наблюдается расслаивание с четкой границей раздела фаз, однако, извлечение ионов металлов незначительное. Поэтому рассмотрено введение в системы органического комплексообразователя – 1,2,3-бензотриазола (БТА), применяемого в аналитической химии платиновых металлов и для определения меди, цинка, кадмия [3].

В присутствии БТА расслаивание системы наблюдается в интервале концентраций HCl 0–4 моль/л. Найдены условия количественной экстракции ионов Cu(II) и Ni(II), также предложена экстракционно-фотометрическая методика определения Cu(II) БТА в системе вода – АБСК – 0,1 моль/л HCl [4].

Особый интерес вызывает количественная экстракция ионов Pd(II) с БТА широком интервале кислотности, в то время как на кривых извлечения других металлов наблюдается резкое падение. Лучшие результаты получены для системы вода – АБСК – HCl, поэтому в ней изучена экстракция палладия в присутствии ионов меди (II), никеля, кобальта и железа (III). Для исследования совместной экстракции выбрана концентрация HCl 1,5 моль/л, т.к. в этом случае извлечение Pd(II) выше 95 %, а извлечение остальных изученных ионов не превышает 8 %.

Исследование совместной экстракции Pd(II) с другими ионами металлов проводили, вводя в градуированные пробирки с притертыми проб-

ками 1,0 мл $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора Pd(II), рассчитанные количества раствора соли металла, 0,35 г БТА, 0,5 г АБСК, конц. HCl для создания кислотности 1,5 моль/л в общем объеме системы 10 мл, доводили объем дистиллированной водой и перемешивали. После расслаивания фазы разделяли и определяли остаточное содержание ионов металлов в рафинате на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Изучение экстракции ионов палладия с БТА в присутствии ионов Ni(II), Cu(II), Co(II) и Fe(III), показало, что количественному извлечению ионов палладия из хлороводородных растворов не мешают 500-кратный мольный избыток меди, 300-кратный – кобальта, 70-кратный – никеля. В присутствии более 2-кратного мольного избытка ионов железа (III) извлечение ионов палладия падает до 93%. Степени извлечения мешающих ионов не превышают 5%. Коэффициенты распределения ионов Pd(II) в присутствии Ni(II), Cu(II), Co(II) и Fe(III) выше 150.

Таким образом, в предложенной системе возможно хорошее разделение палладия и цветных металлов, максимальные коэффициенты разделения составили: $S_{Pd/Ni} = 4060$, $S_{Pd/Fe} = 1973$, $S_{Pd/Cu} = 1480$, $S_{Pd/Co} = 1390$.

Список литературы

1. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. // Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2015.– Вып.1(17).– С.30–43.*
2. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вода. Химия и экология, 2017.– №1.– С.73–79.*
3. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов.– М.: Наука, 1972.– 616с.*
4. *Заболотных С.А., Денисова С.А., Манылова К.О. // Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2018.– Т.8.– Вып.3.– С.292–299.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНДОМЕТАЦИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

М.Е. Звягинцева
Научный руководитель – к.х.н., ассистент К.В. Дёрина

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

Нестероидные противовоспалительные средства широко применяются в медицине. По статистике Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) почти 30 млн человек используют НПВС, среди них 40% – лица пожилого возраста, и эта цифра постоянно растет [Пахомова И.Г., Павлова Е.Ю. Нестероидные противовоспалительные средства: фокус на безопасность при выборе препарата // *Consilium medicum*. Неврология (прилож.), 2014.– №1.– С.30–34]. Данный класс препаратов обладает противовоспалительным, иммуносупрессивным, жаропонижающим и анальгезирующим эффектами. Они связываются с альбуминами плазмы крови, поэтому являются более эффективными средствами, чем несвязанные лекарственные препараты, которые быстро выводятся из организма, не оказывая должного действия. Нестероидные противовоспалительные средства не вызывают такого большого количества негативных последствий, которое вызывают стероидные противовоспалительные препараты. Они не оказывают влияния на эндокринную систему и непосредственного влияния на иммунную систему и не вызывают привыкания [1].

Индометацин является одним из наиболее эффективных нестероидных противовоспалительных средств. Активное соединение, которое входит в состав данного лекарства – индометацин (1-(4-хлорбензоил)-5-метокси-2-метил-1Н-индол-3-уксусная кислота), который является производным индолилуксусной кислоты. По данным ВОЗ и FDA индометацин входит в группу препаратов, которые обладают низкой гепатотоксичностью. Не смотря на высокую эффективность индометацина, этот

препарат имеет серьезные побочные эффекты, вследствие большого значения коэффициента токсичности, который для данного препарата равен 30. Поэтому в целях снижения возможных побочных эффектов и контроля качества фармацевтических препаратов необходимо контролировать содержание в них индометацина [2–3].

Поскольку молекула индометацина имеет органическое происхождение и обладает высоким молекулярным весом, ее определение затруднено. Наиболее часто применяют хроматографию, но методы хроматографии весьма затратные, в связи с высокой стоимостью необходимого оборудования, поэтому предлагается более простой и недорогой метод флуориметрического определения.

Наличие в молекуле индометацина связанного азота в гетероцикле обуславливает проявление молекулой флуоресцентных свойств.

В качестве методики сравнения использована спектрометрия, которая является известным и широко применяемым оптическим методом анализа фармацевтических препаратов.

В качестве объектов исследования выступали различные лекарственные формы индометацина: таблетки, капли.

Проведено исследование процесса экстракции индометацина из лекарственных форм, в качестве экстрагента выбран ацетонитрил. Процедура пробоподготовки включает в себя следующие этапы: измельчение твердых форм при необходимости, внесение в колбу с экстрагентом измельченных твердых форм или жидких форм, перемешивание, последующие фильтрование через универсальную фильтровальную бумагу «Белая лента».

Регистрация флуориметрических спектров проводилась при помощи «Флюорат – 02 – Панорама, Люмэкс». Получены пики флуоресценции при длине волны 316,5 нм. При увеличении концентрации ИНД в кювете наблюдается увеличение интенсивности сигнала.

Условия определения: длина волны 280 нм, регистрация 320–650 нм, чувствительность – средняя, число вспышек – 10.

Спектрофотометрический анализ проводился при помощи спектрофотометра «Agilent Cary 60».

Условия определения: скорость сканирования была 40 нм/с, регистрация 200–650 нм, абсорбция 0–1,2.

Полученные результаты могут применяются испытательными лабораториями и центрами в целях контроля качества фармацевтической продукции.

Список литературы

1. *Пахомова И.Г., Павлова Е.Ю. Нестероидные противовоспалительные средства: фокус на безопасность при выборе препарата // Consilium medicum. Неврология (приложж.), 2014.– №1.– С.30–34.*
2. *Harirforoosh S, Asghar W, Jamali F. Adverse Effects of Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs: An Update of Gastrointestinal, Cardiovascular and Renal Complications. J Pharm Pharm Sci., 2013.– 16(5).– 821–47.*
3. *Страчунский Л.С., Козлов С.Н. Нестероидные противовоспалительные средства (методическое руководство).– Смоленск: СГМУ, 2000.– 54с.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ $^{87}Sr/^{86}Sr$ В ОБРАЗЦАХ БИОГЕННОГО АПАТИТА МЕТОДОМ МК ИСП-МС

А.В. Касьянова
Научный руководитель – к.г.-м.н., с.н.с. Д.В. Киселева

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, kasyanova.1996@list.ru

Изотопный анализ стронция (Sr) является мощным и все более используемым инструментом для изучения пространственных аспектов современных, исторических и ископаемых экосистем. Изотопное отношение стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$ переходит в окружающую биосферу из горных пород практически без фракционирования и фиксируется в зубах и костях животных и человека, употребляющих растительную пищу, при замещении кальция стронцием [1].

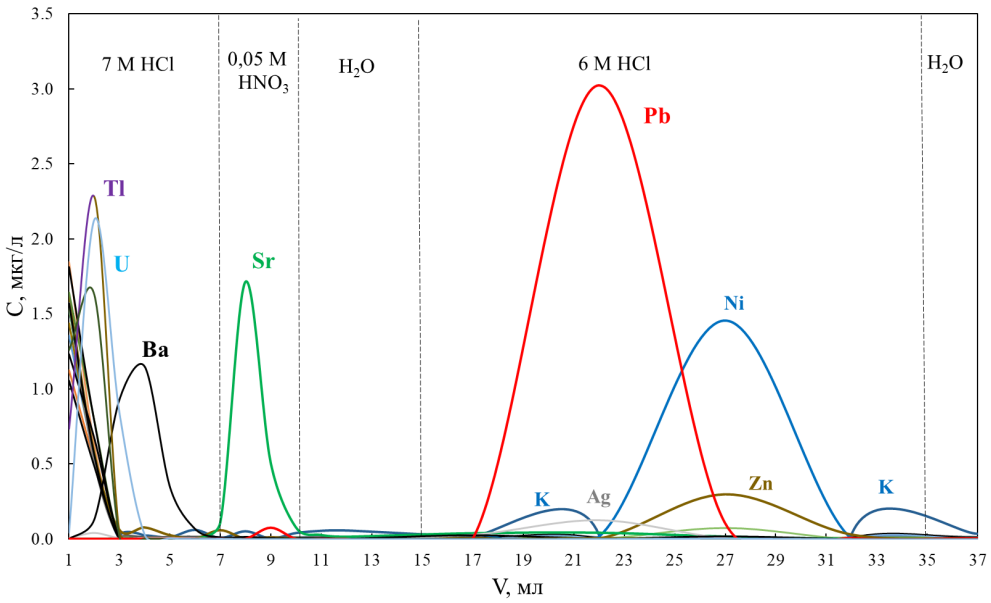


Рис. 1. *Кривые элюирования мультиэлементного раствора на смоле SR Resin*

В настоящее время многоколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МК ИСП-МС) считается одним из эталонных методов измерения изотопного отношения Sr. Поэтому целью работы являлась отработка методики изотопного анализа стронция методом МК ИСП-МС с его предварительным хроматографическим выделением.

Для снижения сигнала холостого опыта и уменьшения возможности загрязнения проб пробоподготовка и измерение образцов были проведены в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО Института геологии и геохимии УрО РАН. Все реагенты были предварительно дважды очищены при температуре ниже температуры кипения (Savillex, США; Berghof, Германия).

Для проведения изотопного анализа первоначально посредством хроматографии была получена моноэлементная фракция стронция [2]. Это позволило максимально исключить влияние мешающих элементов на результаты анализа. В работе были изучены возможности смолы SR Resin с различной высотой слоя для получения фракции стронция. Было установлено, что получаемая Sr-фракция содержит такие элементы как K (5,26%), Zn (3,80%), Pb (3,86%), In (9,48%) из расчета процентного выхода относительно загруженных 10 мкг элемента (рис. 1). Данное количество не оказывает влияния на измерение изотопных отношений Sr. Уровень контрольного (холостого) опыта составил 0,141 ppb Sr. Измеренные в стандартном образце NIST SRM 1400 отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ хорошо согласуются с литературными данными [3].

Измерения изотопного состава стронция было проведено методом брекетинга на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus. Для контроля измерительного оборудования использовался стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987 с изотопным отношением $^{87}Sr/^{86}Sr = 0{,}710263 \pm 7$ (1SD, N=62). Оценка метрологических характеристик методики была осуществлена с помощью стандартных образцов биогенного апатита Bone Meal NIST SRM 1486 и Bone Ash NIST SRM 1400.

Список литературы

1. *Copeland S.R., Sponheimer M., le Roux P.J., Grimes V., Lee-Thorp J.A., de Ruiter D.J., Richards M.P. // Rapid communications in mass spectrometry, 2008.– 22.– 3187–3194.*
2. *Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M. // Solvent Extraction and Ion Exchange, 1992.– 10.– 2.– 313–336.*
3. *Weber M. // Geostand. Geoanal. Res., 2017.– 42.– 1.– 77–79.*

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

В.В. Ким, А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, valeriyavk97@mail.ru

При анализе содержания примесей тяжелых металлов классическими физико-химическими методами необходима предварительная пробоподготовка образцов для разрушения органических соединений металлов, которые мешают точному определению их содержания. В этом отношении для проведения анализа необходимо для начала разрушить органические производные металлов [1]. Имеется два основных метода разложения органических соединений: мокрое озоление (разложение путем нагревания с кислотами окислителями);сухое озоление (сжигание пробы в муфельных печах) [2].

Стандартные методы мокрого озоления органических веществ в пробах основаны на разложении образцов концентрированными кислотами HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$.

Данные метод трудоемкий и в некоторых случаях не приводит к полному разложению органических соединений, которые препятствуют получению достоверных результатов [3].

В последнее время при анализе образцов часто применяют микроволновое облучение (МВО).

Использование МВО способствует ускорению протекания химических реакций и тем самым сокращению времени пробоподготовки.

Целью данного исследования – изучение влияния МВО на пробоподготовку проб при анализе пищевых продуктов на наличие различных металлов.

Опыт проводили в мультимодальной микроволновой печи при мощности 280 Вт в присутствии HNO_3 и H_2O_2.

К пробе в количестве 2 мл виноматериала (или 0,01 г кекса) добавляли 2 мл HNO_3 (конц.); нагревали до объема пробы 0,5 мл; к 0,5 мл пробы добавляли 0,5 мл HNO_3 (конц.) и 0,5мл H_2O_2 (конц.) и продолжали нагревать до остатка 0,5 мл.

Опыт повторяли 3 раза до достижения объема пробы 0,5 мл.

Наличие примесей металлов определяли методом вольтамперометрии.

Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения примесей металлов в образцах кексов и виноматериалов

Образец	Микроволновой нагрев Наличие металлов в образце			Нагрев в обычной печи Наличие металлов в образце		
	Cd	Pb	Время подготовки образца (мин.)	Cd	Pb	Время подготовки образца (мин.)
1611 (кекс)	<0,005	<0,17±0,5	7	<0,005	<0,03	40
1612 (кекс)	<0,005	<0,17±0,5	7	<0,005	<0,03	40
1613 (кекс)	<0,005	<0,17±0,5	7	<0,005	<0,03	40
Вино красное «Каберне»	<0,001	<0,026±0,008	7	<0,001	<0,017±0,005	40

Таким образом, результаты анализов на тяжелые металлы образцов виноматериалов и кексов, полученных в результате микроволной пробоподготовки, оказались идентичными результатам анализов для образцов, полученных нагревом на обычной печи.

Поэтому микроволновый метод пробоподготовки не уступает другим по качеству и имеет свои преимущества, например, значительное сокращение времени проведения пробоподготовки образцов к анализу – в данном случае в 6 раз.

Выражаем искреннюю благодарность за помощь в работе д.х.н, профессору Слепченко Г.Б. и Черемпей Е.Г.

Список литературы

1. *ГОСТ 26929–94. Сырьевые продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.– М.: Изд-во стандартов, 1995.*
2. *Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт.– М.: Мир, 1997.– 442с.*
3. *Губко Е.В., Капуста Е.П. Использование современных методов подготовки проб для определения содержания тяжелых металлов при санитарном контроле. // Здоровье. Медицинская экология. Наука, 2012.– Т.49.– №3–4.– С.95–97.*

ОБРАБОТКА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА

Н.В. Когай
Научный руководитель – к.х.н. М.В. Шашков

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, nsu@nsu.ru

Капиллярные колонки в настоящее время являются основным инструментом газовой хроматографии. Получение высокого качества колонок необходимо для достижения высокой разрешающей способности и наименьшего предела обнаружения различных веществ. Химическое влияние поверхности на хроматографический анализ исследуемой смеси характеризуется через асимметрию пиков, их уширение за счет адсорбции на поверхности, а также селективность разделения в процессе анализа. Для успешного применения капиллярных колонок в большинстве случаев требуется более тщательная обработка поверхности перед нанесением неподвижной фазы (НФ), так как на необработанной внутренней поверхности капиллярной колонки, обладающей недостаточной смачиваемостью, непрерывная пленка неподвижной фазы в большинстве случаев не может образоваться. Возникает так называемый эффект Релеевской нестабильности, который проявляется как образование волн жидкости и обусловлен стремлением пленки жидкости уменьшить межфазную энергию за счет уменьшения площади контакта между фазами. В процессе приготовления капиллярных колонок происходят изменения структуры поверхности, некоторые из которых до сих пор не полностью изучены из-за отсутствия подходящих физических или химических методов для прямой характеристики внутренней поверхности капилляров. Поэтому, несмотря на неопределенность абсолютного состава и структуры поверхности необходимо разработать эффективные методы обработки, которые путем анализа эмпирических данных позволят однозначно определить ключевые основы для выполнения всех требований, необходимых для наиболее эффективного разделения. Таким образом, основной целью обработки поверхности является получение хорошей смачиваемости для покрытия неподвижными фазами с последующим созданием стабильного слоя, который должен защищать все активные участки поверхности колонки, а также приводить к хорошей дезактивации поверхности.

Для осуществления поставленной цели были выдвинуты следующие задачи:

1. Разработка методов предварительной обработки поверхности для получения колонок высокого качества.
2. Разработка оптимальных условий нанесения неподвижной фазы на колонку.
3. Оценка свойств приготовленных капиллярных колонок.
4. Получение примеров разделений и оценка возможностей для решения практических задач.

В данной работе был предложен метод гидротермической обработки с использованием азотной кислоты, который показал отличный результат, о чем свидетельствует успешная дальнейшая дезактивация поверхности и нанесение неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Были использованы различные дезактивирующие агенты как для неполярных НЖФ, так и для среднеполярных НЖФ. Изучено состояние

поверхности на каждом этапе обработки и предложено описание процессов, происходящих на каждой стадии.

Таким образом приготовленная колонка демонстрирует отличное разделение в результате проведения всех стадий обработки поверхности, что доказывает эффективность выбранной методики обработки и является важной основой для дальнейших исследований.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В БЕНЗИНЕ МЕТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ПРИСАДКАХ

А.А. Котлова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.А. Очередко

Астраханский государственный университет
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, bnastysha@yandex.ru

Для доведения октанового числа бензина до необходимых единиц используют антидетонационные присадки, в том числе цимантрены, содержащие марганец, ферроцены, содержащие железо, и тетраэтилсвинец, содержащий свинец [1]. Однако избыточная концентрация этих компонентов отрицательно сказывается как на работе двигателя, так и на окружающей среде, а топлива содержащие свинец в России и вовсе запрещены. Поэтому проблема определения концентрации антидетонационных присадок в моторном топливе является актуальной проблемой.

В основе предложенного экспресс-метода определения металлов лежат хромогенные реакции, дающие контрасный переход окраски [2].

В основе определения марганца лежит также хромогенная реакция взаимодействия цимантрена с реагентом метапериодатом калия, который одновременно является и окислителем и индикатором (рис. 1).

В основе определения железа (II) лежит хромогенная реакция взаимодействия о-фенантролина с ионами железа (II), в ходе которой образуется красный комплекс (рис. 2).

В основе определения свинца (II) также лежит хромогенная реакция, в ходе которой ион свинца (II) взаимодействует с 4-(2-пиридилазо) резорцином и изменяет окраску из оранжевого в красный (рис. 3).

Экспресс-определитель представляет собой стеклянные трубки, наполненные индикаторным средством на носителе, в качестве носителя использовали мелкие гранулы силикагеля, а индикаторное средство для каждого иона определяемого металла готовили по определённой методике.

Для построения градуировочного графика готовили растворы, содержащие ион металла в различной концентрации. После чего 1 см^3 раствора пропускали через трубку, наполненную модифицированным силикагелем. Спустя 2 ми-

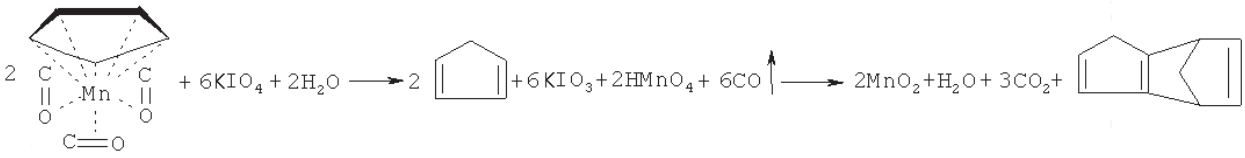


Рис. 1. *Схема взаимодействия цимантрена с метапериодатом калия*

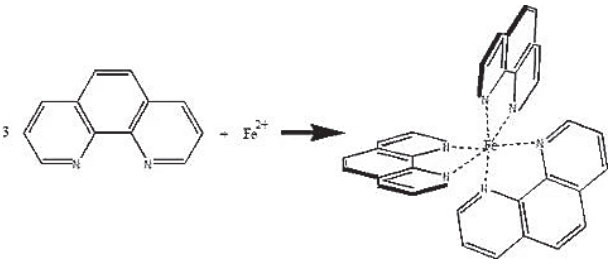


Рис. 2. *Схема взаимодействия о-фенантролина с ионом железа (II)*

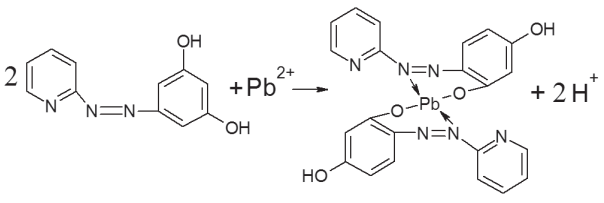


Рис. 3. *Схема взаимодействия 4-(2-пиридилазо)резорцина с ионом свинца (II)*

нуты, когда весь силикагель пропитался раствором, измеряли длину окрашенной зоны.

Для определения железа и марганца в пробе бензина необходимо через стеклянную трубку, наполненную модифицированным силикагелем, пропустить 1 $см^3$ раствора и спустя 2 минуты, когда весь силикагель пропитается пробой анализируемого бензина, измерить длину окрашенной зоны. Определение свинца в пробе бензина является более сложным. Пробу бензина разбавляют метилизобутилкетоном и стабилизируют компоненты алкилсвинца с использованием реакции четвертичного аммония с йодом и солью. Тем не менее все эти действия можно произвести в шприце и затем также пропустить полученный раствор через трубку с индикаторным средством.

Для определения точной концентрации металла в пробе используют градуировочный график, т.е. сопоставляют длину окрашенной зоны и концентрацию металла.

Таким образом, с помощью предложенного метода появилась возможность точно, быстро и просто, вне лабораторных условий определить соединения металлов в моторных топливах.

Список литературы

1. *Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов.– Уфа: Гилем, 2002.– 672с.*
2. *Котлова А.А., Белоус И.А., Кияшко А.В., Едигарьев Р.С., Очередко Ю.А. // Определение содержания железа и марганца в моторном топливе. Естественные науки, 2017.– №2(59).– С.97–102.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Е.А. Крайнюкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.И. Липских

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eak75@tpu.ru

Гиалуроновая кислота (ГК), также известная как гиалуронат или гиалуронан, представляет собой гликозаминогликан - полидисперсный полисахарид с высокой молекулярной массой и неразветвленной основной цепью, состоящей из чередующихся последовательностей β-1,4-глюконовой кислоты и β-1,3-N-ацетилглюкозаминовых фрагментов. В организме гиалуроновая кислота присутствует в коже, во внутрисуставной жидкости, в глазном яблоке (в его стекловидной ткани), в костях, яйцеклетках и клапанах сердца. Она играет важную роль в увлажнении тканей, смазывании, заживлении ран и воспалений, а также способна удерживать больше воды, чем любое другое природное вещество [1]. Таким образом, гиалуронат широко используется в косметической промышленности и в клинических исследованиях. Поэтому очень важно изучить методы определения гиалуроновой кислоты. Один из таких методов – спектрофотометрический, являющийся одним из самых быстрых и удобных методов анализа.

Известно, что ГК, обладая отрицательным зарядом благодаря наличию гидроксильных групп, может образовывать комплексные соединения с рядом катионных красителей, таких как Азур А [2], альциановый синий [3] и др.

Целью данной работы является исследование взаимодействия гиалуроновой кислоты с

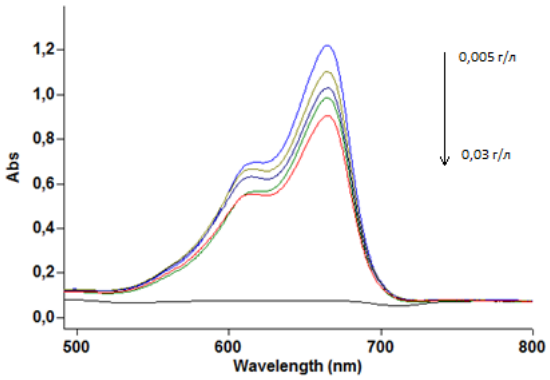


Рис. 1. *Спектры поглощения метиленового синего с увеличением концентрации гиалуроновой кислоты при 0,005, 0,015, 0,025, 0,03 г/л. Концентрация метиленового синего: $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH = 7,0*

тиазиновым красителем метиленовым синим спектрофотометрическим методом.

Экспериментальные исследования проводили на спектрофотометре Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis.

Методика эксперимента заключалась в регистрации спектров поглощения красителя в присутствии различного количества ГК при длине волны максимума поглощения 650 нм. Как видно из рисунка 1, интенсивность поглощения метиленового синего заметно уменьшается при увеличении концентрации ГК. Данная закономерность носит линейный характер в диапазоне концентраций ГК 0,005–0,03 г/дм^3.

Полученную зависимость можно использовать для дальнейшей разработки методики определения ГК в различных косметических и фармацевтических объектах.

Список литературы

1. *J. Lou, R. Stowers, S. Nam, Y. Xia, O. Chaudhuri // Biomaterials, 2018.– Vol.154.– P.213–222.*
2. *Q. Chen, X. L. Li, Q. Liu, Q. C. Jiao, W. G. Cao. H. Wan // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005.– Vol.382.– №7.– P.1513–1519.*
3. *M. Fagnola, M. P. Pagani, S. Maffioletti, S.a Tavazzi, A. Papagni // Contact Lens and Anterior Eye, 2009.– Vol.32.– №3.– P.108–112.*

СОЗДАНИЕ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А. Липовка[1], Е.В. Дорожко[1], В. Пракаш[2], А. Аль-Хамри[3], Е.С. Шеремет[1]

Научный руководитель – PhD, профессор Р. Родригес

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

[2]Университет Пенджаба
Индия, Сектор-14 Чандигарх

[3]Технический университет
Германия, г. Хемниц, D-09107, Хемниц

Введение

Одним из актуальных направлений в современном материаловедении является изготовление гибких и высокочувствительных сенсоров из материалов на основе графена. В данной работе представлен сенсор на основе оксида графена (GO) для двухканального детектирования многокомпонентных соединений посредством использования оптических и электрических методов. В качестве демонстрации работы сенсора проведено обнаружение молекулы 4-нитробензинтиола (4-NBT) указанными методами.

Теоретическая часть: оксид графена в создании сенсоров

GO – простой в синтезе, нетоксичный материал. Его отличительной особенностью является наличие в структуре кислородсодержащих групп. Таким образом, большая часть атомов углерода меняет свою гибридизацию с sp^2 на sp^3, что приводит к изменению свойств материала. Удобство использования оксида графена заключается в его гидрофильности и возможности получения его водных дисперсий, что позволяет наносить вещество на произвольные подложки. Диэлектрическая природа GO не ограничивает его применение в электронике и сенсорике – путем контролируемого удаления кислородных групп материал восстанавливается до графеноподбного – восстановленного оксида графена (rGO), обладающего высокой электрической проводимостью.

Методики: создание сенсора и двуканальное детектирование

В качестве материала использовалась водная дисперсия оксида графена, нанесенная на гибкие подложки из каптона. Восстановление GO до rGO производилось с помощью лазерного излучения для восстановления областей произвольной формы. Сенсор выполнен с учетом геометрии SPE электродов, на рабочий электрод которого электрохимически осаждены серебряные наночастицы (Ag NPs) для усиления сигна-

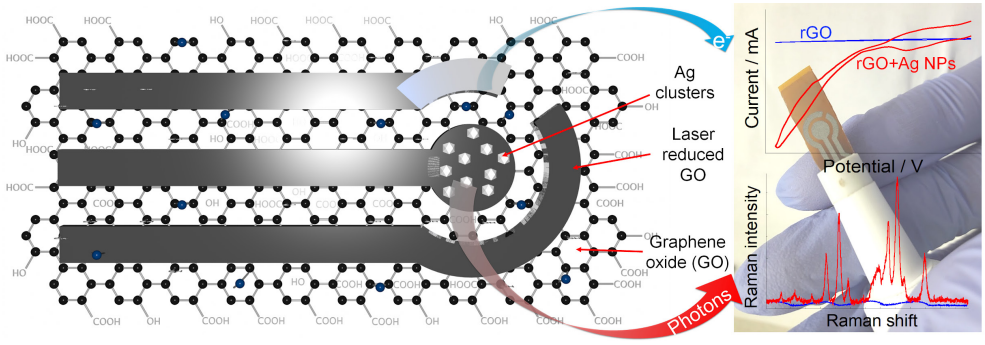


Рис. 1. *Схема разработанного сенсора и демонстрация основных результатов детектирования 4-NBT методами CV и SERS*

ла. Оптический метод детектирования – поверхностно усиленная Раман спектроскопия (SERS), электрический – циклическая вольтамперометрия (CV). Детектируемое вещество – 4-NBT.

Результаты и их обсуждение

Оценка восстановления оксида графена была выполнена с помощью SEM-EDX, существенное изменение соотношения C/O говорит об успешной модификации поверхности материала толщиной порядка 1 мкм. Согласно элементной карте, Ag NPs распределены по поверхности почти равномерно, а их внедрение приводит к усилению сигнала как в электрохимии, так и в SERS. В CV сигнал молекулы 4-NBT зарегистрирован в окне потенциалов от 0,2 до –1,8 В, при этом обнаружен явный катодный пик в области 0,4 В, связанный с десорбцией тиоловых с поверхности. Полученные раман-спектры демонстрируют характерные пики 4-NBT и 4-ABT (4-аминобензилтиол). Появление пиков 4-ABT обусловлено плазмонно-индуцированным каталитическим восстановлением 4-NBT. Доминирующий пик на 1433 $см^{-1}$ отвечает за колебания C–C (растяжение) и C–H (сгибание) [1]. При этом характерные пики можно зарегистрировать только в области с AgNPs.

В работе продемонстрирована работоспособность разработанного сенсора, имеющего потенциал для применения в гибкой электронике, контроле качества, экспресс-анализе многокомпонентных жидкостей.

Список литературы

1. *Abdelsalam M.E. Surface enhanced raman scattering of aromatic thiols adsorbed on nanostructured gold surfaces. Cent. Eur. J. Chem. 7, 446–453 (2009).*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНА D3 В РАЗЛИЧНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

А.А. Лукина
Научный руководитель – ассистент К.В. Дёрина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lukina.an@list.ru

Витамин D3 (холекальциферол) играет существенную роль в нормальном развитии и функционировании организма человека. Указанное соединение регулирует кальций-фосфорный обмен [1]. Недостаток витамина D3 в организме человека провоцирует развитие различных заболеваний, таких как остеопороз, рахит, тетания, остеомаляция, витилиго, гипокальцемия, псориаз и рассеянный склероз.

По данным исследования, проведенного Федеральным исследовательским центром питания, биотехнологии и безопасности пищи от 23% до 97% жителей РФ (в зависимости от региона проживания) испытывают дефицит

холекальциферола. Для коррекции недостатка витамина D3 применяются различные биологически-активные добавки к пище (БАД). Тем не менее, избыток витамина D3 способствует к отложению кальция в органах и тканях, кальцинации сосудов, нарушению работы желудочно-кишечного тракта и нарушениям сна. Таким образом, актуальной является задача контроля содержания холекальциферола в пищевых добавках с целью исключения гипервитаминоза витамина D3.

Для определения содержания холекальциферола в БАД наиболее часто применяют хроматографические методы анализа, в частности, высокоэффективная хроматография с масс-спектрометрической детекцией [2, 3]. Несмотря на высокую точность определения и селективность, хроматография характеризуется высокой стоимостью оборудования. В связи с чем, перспективным представляется применение электрохимических методов анализа. Основными достоинствами электрохимических методов анализа являются простота исполнения, низкая стоимость оборудования, широкий спектр возможностей в области миниатюризации и, как следствие, возможность создания широкого спектра приборов для бытовых нужд населения. Тем не менее, поскольку холекальциферол имеет молярную массу, превышающую 300 г·моль-1, получение прямого электрохимического сигнала затруднено, поскольку электроокисление подобных соединений требует высоких потенциалов. В связи с чем, для электрохимического определения холекальциферола появляется необходимость в применении сложных системы детекции.

В данной работе использовалась 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-дион-дифосфоновая кислота в качестве модификатора электродной поверхности. В качестве рабочего электрода использовались графитовый электрод, электрод с обновляемой поверхность (содержащий полиэтилен в качестве связующего) и стеклоуглеродный электрод. Процесс модификации графитовой подложки протекал наиболее полно. Тем не менее, сигнал характеризовался сниженной стабильностью. Получаемый на стеклоуглеродной подложке сигнал отличался сравнительно низким током электроокисления, по сравнению с электродом с обновляемой поверхностью. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода выступали хлоридсеребряные электроды. Фоновый электролит – фосфатный буфер с pH = 6,86.

Получен сигнал электроокисления витамина D3 при потенциале +0,75 В. Зависимость тока электроокисления холекальциферола от концентрации в ячейке линейна в диапазоне от 0 до 10 ммоль • дм^3. При увеличении концентрации аналита в ячейке зависимость выходит на плато, что позволяет предположить наличие адсорбционной составляющей в аналитической сигнале. Для проверки данной гипотезы проводили исследование тока электроокисления от скорости развертки потенциала. Полученные зависимости носят нелинейный характер, что позволяет говорить о предположительно квазиобратимом хаоарактере электродного процесса. Значение критерия Семерано составило 0,45, что позволяет сделать вывод об отсутствии вклада адсорбционной составляющей в полученный сигнал.

Список литературы

1. *Касьянова А.Н., Долбня С.В., Курьянинова В.А., Анисимов Г.С., Абрамская Л.М., Бобрышев Д.В., Ягупова А.В., Атанесян Р.А, Аксёнов А.Г. Витамин D и его биологическая роль в организме // Вестник молодого ученого, 2016.– №1.– С.7–13.*
2. *Zhang H, Quan L, Pei P, Lin Y, Feng Ch, Guan H, Wang F, Zang T, Wu J Simultaneous determination of Vitamin A, 25-hydroxyl vitamin D3 α-tocopherol in small lbiological fluids by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.Journal of Chromatography B, 2018.– 1079:1–8.*
3. *Andri B, Lebruna P, Dispas A, Klinkenberg R, Streel B, Ziemons E, Marini RD, Hubert Ph Optimization and validation of a fast supercritical fluid chromatography method for the quantitative determination of vitamin D3 and its related impurities. Journal of Chromatography A, 2017.– 1491:171–181.*

ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КОМБИНИРОВАННОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА КАДМИЯ

О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, Н.С. Медведев
Научный руководитель – д.т.н. А.И. Сапрыкин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, lundovskaya@niic.nsc.ru

Сегодня примесный состав вещества стал одной из основных его характеристик. Получение высокочистых веществ непосредственно связано с контролем их степени чистоты [1]. Методы аналитического контроля процессов очистки должны быть многоэлементными и обеспечивать низкие пределы обнаружения (ПО) аналитов (10^{-9}–10^{-6} мас.% и ниже). К таким методам относятся атомно-эмиссионные (АЭС) и масс-спектральные (МС) с возбуждением в индуктивно связанной плазме (ИСП) методы [2].

Высокочистый кадмий является прекурсором для таких полупроводниковых материалов как CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe и CdZnTe : In. Оксидные монокристаллы $CdWO_4$ (CWO), на основе высокочистого оксида кадмия находят применение в лазерной физике и электронике [3].

Первым этапом научно-исследовательской работы была оптимизация пробоподготовки и инструментальных условий АЭС ИСП анализа кадмия и его оксида. В результате были определены аналитические линии для элементов-примесей, неподверженные матричным влияниям; установлена оптимальная концентрация кадмия (20 мг/мл), при которой достигается максимальное значение отношения интенсивности аналитического сигнала к фону; способом «введено-найдено» выполнена проверка правильности результатов анализа. Для построения градуировочных зависимостей использовали образцы сравнения, содержащие добавки многоэлементных стандартных растворов фирмы «СКАТ» и внутреннего стандарта (Sc).

Разработанная АЭС ИСП методика анализа кадмия и его оксида позволяет определять 41 элементов-примесей с ПО (по 3s-критерию) в мас.% $n \cdot 10^{-7}$ – Ba, Be, Mg, Sr, Ti; $n \cdot 10^{-6}$ – Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Re, V, W, Zn, Zr; $n \cdot 10^{-5}$ – Ag, As, Bi, Fe, Ga, Hf, In, K, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Te. Внутрилабораторная прецизионность результатов анализа (sr) не превышает 0,2 [4]. Данная методика даёт возможность характеризации кадмия чистотой 5N.

В настоящее время коммерчески доступны функциональные материалы на основе кадмия чистотой 7N, для контроля их качества необходимо обеспечение ПО на уровне 10^{-6} мас.% и менее. Уверенно обеспечить требуемые ПО возможно с использованием комбинированной методики, то есть методики, включающей предварительное концентрирование микро- и нанопримесей в сочетании с методом АЭС ИСП.

Второй этап научно-исследовательской работы – разработка комбинированной АЭС ИСП методики. При проведении литературного поиска было найдено несколько работ посвященных анализу кадмия с использованием комбинированных методик. Например, для снижения ПО в работе [5] выполняли предварительное концентрирование примесей вакуумной дистилляцией кадмия через пленку собственного оксида, полученный концентрат анализировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением в дуге постоянного тока (АЭС ДПТ). Эта методика дает возможность определения 33 примесей с ПО в диапазоне от $1 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%.

Концентрирование примесей выполняли подобно [5]. Анализ концентратов проводили согласно [4]. После вакуумной отгонки возможно определение содержания 52 аналита с ПО в мас.%: $n \cdot 10^{-8}$ – Ba, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, Y, Yb; $n \cdot 10^{-7}$ – Ag, Au, B, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ho, La, Mo, Na, Ni, Sn, Ti, V, Zn, Zr; $n \cdot 10^{-6}$ – Al, As, Ga, Gd, Hf, In, K, Nb, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sm, Ta, Tb, Te, W. Разработанная методика позволяет охарактеризовать примесный состав кадмия чистотой 7N.

Следует отметить, что благодаря использованию современного источника возбуждения – ИСП, разработанная комбинированная методика по числу определяемых примесей заметно превосходит методику [5], так же сравнив ПО, можно отметить улучшение на порядок для таких аналитов, как Ba, La, Mg, Ta, W, Y.

Список литературы

1. *Девятых Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты.– М.: Наука, 2003.– 236с.*
2. *Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. // Журн. успехи хим., 2005.– Т.74.– №11.– С.1106–1117.*
3. *Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y. Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhdankov V.N. // J. Solid State Chem., 2016.– Vol.236.– P.24–31.*
4. *Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. // Журн. анал. Хим., 2018.– Т.73.– №9.– С.1–8.*
5. *Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. // Chem. Sust. Dev. 2000.– Vol.8.– №1–2.– P.85–87.*

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕПЕСТКОВЫХ ДИАГРАММ В ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

А.В. Маракаева

Научный руководитель – к.х.н, доцент И.В. Косырева

Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83, marakaeva_anastasiya@mail.ru

Визуализация данных играет важную роль при исследовании различных объектов [1, 2]. Возможности визуализации позволяют применять геометрические объекты и придавать им особые свойства: цвет, текстуру, поверхность. Лепестковая диаграмма, называемая также диаграммой-паутиной или диаграммой-звездой, представляет значения каждой категории данных по осям, начинающимся в центре и заканчивающимся на внешнем кольце диаграммы [3]. Лепестковая диаграмма позволяет анализировать значения нескольких рядов данных; применима для проведения многовариантного анализа и поиска решений в многокритериальной оптимизации.

В настоящем исследовании представлена возможность применения лепестковых диаграмм при анализе тест-средств для определения антибиотика амоксициллина в лекарственных средствах.

В качестве тест-средств применяли индикаторные бумаги, полученные импрегнированием спиртового раствора нингидрина либо п-диметиламинобензальдегида (п-ДМАБ) на целлюлозную матрицу (фильтры обеззоленные «Синяя лента», ТУ 2642-001-13927158-2003).

Исходный и рабочие растворы амоксициллина с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$–$1 \cdot 10^{-4}$ М, ввиду малой устойчивости антибиотика в растворах, готовили в день проведения эксперимента путем последовательного разбавления исходного 0,01 М HCl.

При тест-определении каплю анализируемого раствора амоксициллина, наносили на поверхность бумаги, нагревали при 95 °С в те-

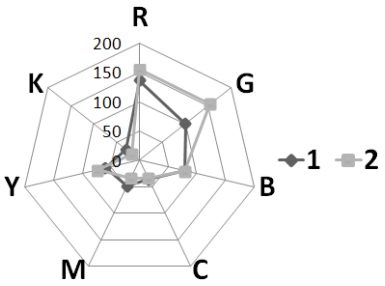


Рис. 1. *Профили лепестковых диаграмм тест-средств с иммобилизованным с нингидрином (1), с п-ДМАБ (2) при определении амоксициллина; $C_{амоксициллин} = 0,05$ моль/л, pH = 2*

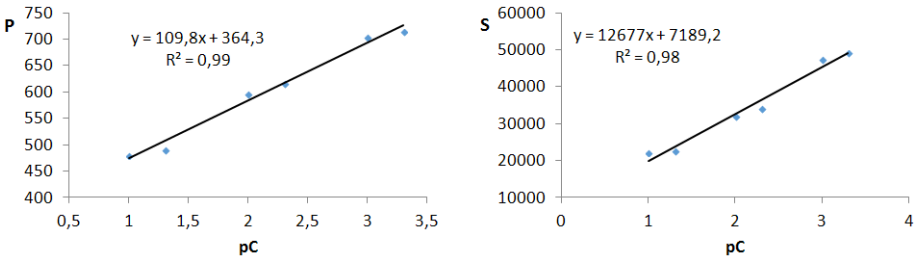


Рис. 2. *Зависимость площади (S), периметра (P) лепестковых диаграмм от концентрации амоксициллина с нингидрином; t = 95 °C*

чение 15 минут и отмечали появление окраски: фиолетовой с нингидрином и желтой с п-ДМАБ. Далее тест-средство помещали в бокс (размером 22×23×24 см с двумя полосками светодиодного освещения) и фотографировали цифровой камерой Nikon Coolpix A100 и авторской онлайн-программы. Далее изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop CS5, для этого усредняли часть фотографии с помощью фильтра «Average» и фиксировали значения интенсивности параметров трех цветовых моделей RGB, CMYK, HSB.

По найденным значениям в программе MS Excel строили лепестковые диаграммы с 7-ю осями в координатах R, G, B, C, M, Y, K для двух реакций амоксициллина с нингидрином и п-ДМАБ (рис. 1). Как видно из рисунка, каждому тест-средству соответствует свой индивидуальный «отпечаток».

Определяли параметры площадь (S) и периметр (P) полученных лепестковых диаграмм и стоили соответствующие линейные зависимости S или P от концентрации (pC) антибиотика (рис. 2).

Таким образом, применение лепестковых диаграмм позволяет осуществлять количественную оценку содержания амоксициллина.

Список литературы

1. *Hansen P.W. Pre-processing method minimizing the need for reference analyses // Journal of Chemometrics: A Journal of the Chemometrics Society, 2001.– Vol.15.– №2.– P.123–131.*
2. *Healey C.G., Enns J.T. Building Perceptual Textures to Visualize Multidimensional Datasets, The University of British Columbia, IEEE, 1998.– P.111–118.*
3. *Романова И.К. Современные методы визуализации многомерных данных анализ, классификация, реализация, приложения в технических системах // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн., 2016.– №3.– С.133–167.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЛОНАЛА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

О.Л. Мезенцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

Все вольтамперометрические методы характеризуются двумя параметрами, из которых один пропорционален концентрации, а другой эквивалентен $E_{1/2}$ и является функцией структуры вещества, подвергающегося электролизу, и состава среды. Эти два параметра интенсивно используются во всей аналитической работе. Изучение кинетических процессов, происходящих на поверхности электрода, играет немаловажную роль для установления электрохимического механизма реакции. Для применения вольтамперометрической методики в аналитической практике желательно, чтобы электрохимическая реакция, лежащая в ее основе, была кинетически обратимой, что влияет на снижение предела обнаружения органического вещества [1].

Нами поставлена цель: изучение кинетики электровосстановления бензоилпроизводных фенобарбитала на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) для установления механизма реакции. Для решения данной цели использованы методы циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде.

Исследования проводились с помощью анализатора вольтамперометрического «СТА» (ИТМ, Россия). В качестве рабочего электрода использовали «игольчатый» стеклоуглеродный электрод с длиной поверхности 12 мм, и диаметром 3 мм; в качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод (1 М KCl). Измерения проводились с использованием 0,1 М раствора сульфита натрия в качестве фонового, для изучения зависимости потенциала пика галонала от pH фонового электролита применяли буферный раствор Бриттона-Робинсона.

Барботирование азотом применялось для устранения мешающего влияния кислорода. Рабочие условия вольтамперометрического определения галонала, производного бензоилфенобарбитала, определены ранее в [2].

На основании зависимости потенциала пика от pH фонового электролита установлено, что электрохимический процесс сопровождается принятием одного протона. На циклической вольтамперограмме и на катодном, и на анодном реверсе наблюдали аналитические сигналы галонала. Соотношение между высотами полученных сигналов составляет 2/1 и разностью между потенциалами около 50 мВ, что свидетельствует о возможной обратимости электродного процесса [3] и участии одного электрона в электрохимическом процессе. Изучены зависимости $E = f(lgW)$, $I = f(\sqrt{W})$, $LgI = f(LgW)$ с использованием покоящегося и вращающегося электродов. Установлено, что процесс носит квазиобратимый характер, не является строго диффузионным, осложненный побочными процессами. Рассчитаны основные физико-химические параметры: коэффициент диффузии – $0{,}82\times10^{-8}$ см^2/с, эффективный коэффициент переноса электрона – 0,018. Для лучшего понимания механизма электрохимической реакции, проведены квантово-химические расчеты нескольких галогенпроизводных бензоилбарбитала, а так же продуктов гидролиза о-фторбензоилбарбитала: о-фторбензойной кислоты, о-фторбензамида и фенобарбитала. Установлено, что последние вещества не дают аналитических сигналов при выбранных условиях, что позволяет сделать предположение, что процесс присоединения электрона и протона связан с образованием анион-радикала в имидной группе.

Таким образом, определен возможный механизм электрохимического восстановления галонала.

Список литературы

1. *А.М. Бонд. Полярографические методы в аналитической химии.– Москва, «Химия», 1983.– 328с.*
2. *Мезенцева О.Л., Слепченко Г.Б., Филимонов В.Д., Михеева Е.В., Арбит Г.А. // Аналитика и контроль, 2018.– Т.22.– №2.– С.206–213.*
3. *Ф. Шольц. Электроаналитические методы. Теория и практика.– Москва, «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2006.– 326с.*

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25 °С

А.А. Набиев

Научные руководители – д.х.н., профессор И.М. Борисов[1]; д.х.н., профессор Л. Солиев[2]

[1]Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы
450008, Россия, г. Уфа, ул. Октябрьской революции 3а, azamjon.94@inbox.ru

[2]Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни
734003, Таджикистан, пр-т Рудаки 121, info@tgpu.tj

Одной из актуальных задач современной химии является изучение физико-химических свойств неорганических солей в различных растворителях, так как эти знания лежат в основе создания эффективных технологий очистки промышленных стоков от неорганических солей [1]. В данной работе изучена возможность выделения сульфата натрия из раствора за счет изменения физического состояния раствора (изменения полярности среды) путем добавления слабополярного изопропанола ($\varepsilon = 18{,}3$) к полярному водному ($\varepsilon = 78{,}53$) раствору. При добавлении спирта к водному раствору Na_2SO_4 снижается плотность раствора (кг/м^3), которая зависит от объемной доли спирта V в процентах в виде полинома 5-й степени

$$\rho = 1239 - 26{,}0\,V + 1{,}2\,V^2 - 2{,}8\cdot10^{-2}\,V^3 + 3{,}0\cdot10^{-4}\,V^4 + 1{,}2\cdot10^{-6}\,V^5.$$

Для определения растворимости сульфата натрия в водно-изопропанольных растворах в настоящей работе использован метод титрования согласно [2]. К водному раствору соли с известной концентрацией прибавляли спирт и перемешивали до достижения равновесного состояния. Момент достижения равновесия определяли кристаллооптическим методом [3]. Отделяли жидкую фазу и титровали раствором

хлорида бария в кислой среде в присутствии индикатора нитхромазо. При добавлении изопропанола к насыщенному водному раствору сульфата натрия снижается растворимость соли (таблица 1), вероятнее всего, вследствие понижения полярности среды. Зависимость массовой доли ω % соли в водно-изопропанольном растворе от объемной доли V % спирта описывается полиномом 7-й степени

$$\omega = 21{,}9 - 2{,}0\,V + 0{,}1\,V^2 - 6{,}0 \cdot 10^{-3} V^3 + 1{,}5 \cdot 10^{-4} V^4 - 2{,}2 \cdot 10^{-6} V^5 + 1{,}6 \cdot 10^{-8} V^6 - 4{,}8 \cdot 10^{-11} V^7.$$

Таким образом, снижение полярности водного раствора путем введения изопропанола позволяет уменьшить растворимость сульфата натрия в системе.

Таблица 1. Растворимость сульфата натрия в водно-изопропанольных растворах при 25 °С

V % спирта	ω % соли	ω % спирта	ω % воды
0	21,90	0	78,10
10	10,60	7,17	82,22
20	6,01	15,42	78,61
30	2,98	24,43	72,61
40	0,94	34,04	65,03
50	0,66	43,69	55,65
60	0,36	53,87	45,76
70	0,14	64,60	35,26
80	0,08	75,78	24,14
90	0,05	87,56	12,39

Список литературы

1. *Эрматов А.Г., Мирсаидов У.М. и др. Утилизация отходов производства алюминия.– Душанбе., 2006.– 62с.*
2. *Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. ВОДА ПИТЬЕВАЯ методы определение содержания сульфатов.: Межгосударственный стандарт ГОСТ 31940-2012.*
3. *Кочетков О.С. Основы кристаллоптики и микроскопический анализ. Методические указания.– УГТУ, Ухта, 2006.– 35с.*

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВОЙ ВКУСОАРОМАТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ ХИНИНА В НАПИТКАХ-ТОНИКАХ

А.А. Николаева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Хинин – основной алкалоид коры хинного дерева, который является эффективным противомалярийным препаратом. Хинин обладает жаропонижающими и обезболивающими свойствами [1]. Кроме того, этот алкалоид имеет сильный горький вкус, что и явилось причиной использования хинина в качестве вкусоароматической добавки в различные напитки-тоники.

Целью научной работы является разработка высокочувствительной флуориметрической методики определения хинина в безалкогольных напитках-тониках.

В напитках хинин определяют электрохимическими [2–3], спектрофотометрическими [4] и флуориметрическими [5] методами анализа.

Электрохимические и спектрофотометрические методы являются более дешевыми в аппаратурном оформлении, но обладают небольшой чувствительностью. Флуориметрические методы анализа имеют самую высокую чувствительность, но используются чаще всего в качестве детекторов в хроматографии для определения хинина в напитках [6].

Исследования проведены на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама». Результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1 содержание хинина не превышает допустимое значение 80 мг/дм^3, а также наблюдается хорошая сходимость результатов анализа хинина в напитках двумя методами.

Разработана эффективная, высокочувствительная, простая и недорогая в аппаратурном оформлении флуориметрическая методика

Таблица 1. Флуориметрический анализ напитков-тоников n=3, p=0,95, $t_{табл}$=2,78

Напиток	Флуориметрическая методика, мл	S_r	Спектрофотометрическая методика, мл	S_r	$t_{эксп}$
Schweppes	72,60±0,92	0,01	73,69±0,99	0,01	0,02
Evervess	42,39±0,83	0,01	44,41±4,91	0,04	0,05

определения хинина в безалкогольных напитках-тониках. Подобраны оптимальные условия определения хинина в 0,01 М серной кислоте. Определен процесс люминесценции хинина, установлено, что в 0,01 М H_2SO_4 наблюдается процесс фосфоресценции хинина. Благодаря выбранным условиям анализа достигнута высокая чувствительность определения и высокий предел обнаружения хинина в лекарствах и напитках.

Список литературы

1. *Samanidou V.F., Evaggelopoulou E.N., Papadoyannis I.N. Simple and Rapid HPLC Method for the Determination of Quinine in Soft Drinks Using Fluorescence Detection // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 2004.– Vol.27.– №15.– P.2397– 406.*
2. *Dar R. A., Brahman P. K., Tiwari S., Pitre K. S. Electrochemical studies of quinine in surfactant media using hanging mercury drop electrode: A cyclic voltammetric study // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012.– Vol.98.– P.72–79.*
3. *Buleandra M., Rabinca A.A., Cheregi M.C. & Ciucu A.A. Rapid voltammetric method for quinine determination in soft drinks // Food Chemistry, 2018.– Vol.253.– P.1–4.*
4. *Mikuš P., Maráková K., Veizerová L., Piešťanský J. Determination of quinine in beverages by online coupling capillary isotachophoresis to capillary zone electrophoresis with UV spectrophotometric detection // Journal of Separation Science, 2011.– Vol.34.– №23.– P.3392–3398.*
5. *Lawson-Wood K., Evans K. Determination of Quinine in Tonic Water Using Fluorescence Spectroscopy. http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/APP_Quinine_in_Tonic_Water_014133_01.pdf.*
6. *Feás X., Fente C. A., Cepeda A. Fast and Sensitive New High Performance Liquid Chromatography Laser Induced Fluorescence (HPLC-LIF) Method for Quinine. Comparative Study in Soft Drinks // Journal of Liquid Chromatography Related Technologies, 2009.– Vol.32.– №17.– P.2600–2614.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПЛАСТИЧНЫХ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАННАБИНОИДЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.В. Оберенко, С.А. Сагалаков
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Качин

Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, krasandrew@mail.ru

В настоящее время на нелегальном рынке психоактивных веществ получили широкое распространение синтетические каннабиноиды (СК) – группа соединений, которые, в частности, используются для приготовления курительных смесей. Исследования примесей наркотических средств могут помочь в установлении информации о таких вопросах как взаимосвязь между дилером и потребителем, выявление источника наркотиков, сети и маршруты доставки, способы производства и используемые реактивы и технологии. Эта информация также может использоваться государственными органами для регулирования списка прекурсоров и других химических веществ, в отношении которых необходимы меры контроля [1].

Применяемые в экспертных подразделения методы анализа СК ориентированы на установ-

ление основных наркотически-активных компонентов [2]. При проведении исследований используются капиллярные колонки с неполярной привитой фазой (5 % – фенил – 95 % – диметилполисилоксан) такие как HP-5ms, ZB-5MSi и др. При этом летучие полярные компоненты не разделяются и не идентифицируются. Имеются данные, указывающие на наличие полярных соединений в составе пластичных курительных смесей, содержащих СК [3].

Целью данной работы является оценка возможности применения капиллярных колонок с полярной привитой фазой, таких как HP-FFAP, для анализа состава полярных примесей в смесях содержащих СК.

В качестве исследуемых образцов использовали СК-содержащие пластичные курительные смеси, изъятые из незаконного оборота сотрудниками Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу в 2018 и 2019 годах.

Пробоподготовку выбранных экспертных образцов проводили в соответствии с рекомендациями [2].

Исследование проводилось на газовом хроматографе «SHIMADZU» модели «GC-2010» с масс-селективным детектором модели «GCMS-QP2010» и на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: температура инжектора – 190 °С; температура детектора – 280 °С; термостата – изменяется от 70 до 200 °С со скоростью 13° С/мин; время выдержки: при начальной температуре – 2 минуты; при конечной температуре – 25 минут; газ-носитель – гелий марки «А»; скорость потока газа носителя – 1,0 мл/мин; детектор – масс-селективный с ионизацией электронным ударом при 70 эВ; диапазон сканирования масс-спектров по полному ионному току – m/z 40–550 а.е.м.; колонка – кварцевая капиллярная HP-FFAP, длиной 50 м, ввод пробы с делением потока 1 : 40; объем вводимой пробы – 1 мкл; Спектральные библиотеки – EKBDRUGS.17; NIST14.

В результате проведённого исследования установлено, что в предложенных условиях хроматографирования возможно разделение и идентификация основных хроматографических пиков полярных компонентов, находящихся в пластичных курительных смесях содержащих СК. Наблюдается хорошая воспроизводимость времени удерживания и площади пиков компонентов, что позволяет использовать предложенный метод для сравнительного исследования экспертных образцов. Впервые в составе пластичных курительных смесей, содержащих СК были выявлено 25 соединений, таких как летучие органические кислоты, альдегиды, кетоны, производные фурана.

Список литературы

1. *Drug characterization/impurity profiling background and concepts. manual for use by national law enforcement authorities and drug testing laboratories// United Nations Office on Drugs and Crime, 2001.– URL: https://www.unodc.org/pdf/publications/st-nar-32-rev1.pdf (дата обращения: 10.01.2019).*
2. *Гладырев В.В., Дроздов М.А., Кедыс Д.Н. и др. Экспертное исследование курительных смесей, содержащих наиболее распространенные синтетические каннабиноиды.– М.: ЭКУ 9 Департамента ФСКН России, 2010.– 60с.*
3. *Oberenko A.V., Kachin S.V., Sagalakov S.A. Profiling of impurities in samples of synthetic cannabinoids seized from illegal circulation in the siberian region of the Russian Federation // Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2018.– 11(3).– 310–322.*

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ КВАРЦИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

М.С. Остапенко
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

Для выплавки ферросилиция соответствующей марки необходим метод проведения анализа кварцита, который используется в качестве исходного материала, который бы отличался точностью и экспрессностью.

Кварцит анализируется рентгенофлуоресцентным методом, который является одним из методов рентгеноспектрального анализа, основанного на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом. Его анализ производится в виде тонкоизмельченного порошка. Данная форма анализируемых образцов является трудным объектом для изучения.

Проведение пробоподготовки при неправильных условиях влияет на интенсивность спектральных линий из-за различной крупности частиц, в связи с этим снижает правильность и точность результатов определения состава кварцита.

Таким образом, целью работы являлось изучение условий пробоподготовки (размер частиц и время измельчения) на результаты проводимого анализа кварцита методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

В процессе пробоподготовки проводилось измельчение пробы в дисковой вибрационной мельнице до крупности частиц менее 50 мкм. Чем меньше и однороднее будет размер частиц пробы, тем более однородной будет спрессованная из порошка таблетка.

Для изготовления таблетированных образцов материала использовали лабораторный пресс с усилием 20 тонн. В качестве пластификатора была выбрана борная кислота. Наносили измельченный кварцит методом «напудривания», т.е. обмакивали в пробу вату, далее – стряхивали порошок на подложку. Затем тонкий слой немного увлажнили спиртом и прессовали.

Спектр кварцита охватывает широкий диапазон длин волн: Fe (λ=0,194 нм) лежат в средневолновой области спектра, а линии Si (λ=0,713 нм) – в длинноволновой. Поэтому полностью исключить влияние крупности частиц на результаты анализа невозможно, их можно только учесть или стабилизировать.

При проведении количественного анализа кварцита использовался ренгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр Supermini 200 компании Rigaku (Япония). Условия измельчения кварцита выбирались экспериментально в зависимости от времени истирания Тист. От усредненной пробы кварцита были отобраны 3 навески массой 50 г и крупностью 0,1–0,2 мм. Навески измельчали последовательно 1, 3 и 5 мин на дисковой вибромельнице. Из полученного порошка прессовали 10 таблеток. Полученные средние значения относительных интенсивностей и концентрации определяемых веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость концентрации определяемых веществ от времени истирания пробы

Время истирания, мин.	Концентрация определяемых веществ, %				
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	TiO_2
1	97,0±5,6	0,10±0,02	1,69±0,05	0,039±0,05	0,02±0,05
3	97,5±5,6	0,13±0,02	1,19±0,05	0,034±0,05	0,03±0,05
5	97,8±5,6	0,15±0,02	0,82±0,05	0,029±0,05	0,04±0,05

Из полученных данных видно, что наилучшие результаты дает истирание пробы в течение 5 мин. Однако истирать пробу дольше 5 минут нецелесообразно, т.к. высока вероятность загрязнения анализируемого образца материалами истирающей системы.

Подготовка пробы методом истирания с последующим прессованием является более простой и экспрессной, не требующей дополнительного оснащения и обучения лаборантов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЯДА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИОКСАНТЕНОНОВ

В.И. Пастухов
Научный руководитель – д.х.н. Л.А. Шундрин

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, vitpastuhov@nioch.nsc.ru

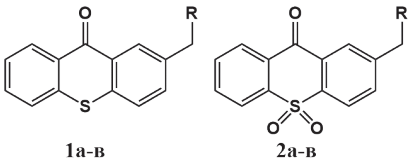
Одним из интенсивно развивающихся направлений методов современной генодиагностики является разработка генодиагностических устройств с электрохимической детекцией гибридизации ДНК на микроэлектродах. В этих целях для придания ДНК электрохимической активности применяются электрохимически активные метки (репортерные группы) с четко различающимися электрохимическими потенциалами, что позволяет электрохимическим способом дискриминировать ДНК фрагменты с вариабельностью нуклеотидных последовательносей. Соединения-кандидаты для репортерных групп должны иметь низкие редокс-потенциалы; химическую устойчивость и обратимость по отношению к электронному переносу в водных буферных средах.

Электрохимическое восстановление (ЭХВ) производных тиоксантен-9-онов (тиоксантенонов) представляет собой обратимый одноэлектронный процесс, приводящий к образованию соответствующего устойчивого анион-радикала [1].

В данной работе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt-электроде в ДМФА и смесях ДМФА-H_2O переменного состава исследовано ЭХВ ряда тиоксентенонов 1а-в и 2а-в (рис. 1) модифицированных линкерными группами для ковалентного связывания с олигонуклеотидами, используемые в качестве зондов для генодиагностики.

С помощью ЭПР-спектроскопии в сочетании с ЭХВ доказано образование долгоживущих анион-радикалов указанных соединений, интерпретированы соответствующие спектры ЭПР.

Измерены потенциалы ЭХВ соединений 1а-в, 2а-в (таблица 1). В смесях ДМФА-H_2O потенциал ЭХВ соединений 1а-в выходит за границы окна электрохимической прозрачности. В силу чего использование соединений в качестве ре-



R = O-C_6H_4-COOMe-p (**1а, 2а**);
S-C_6H_4-COOH-o (**1б**);
SO_2-C_6H_4-COOH-o (**2б**);
S-C_6H_4-CONHPr-i (**1в**);
SO_2-C_6H_4-CONHPr-i (**2в**)

Рис. 1. *Структуры модифицированных тиоксантенонов*

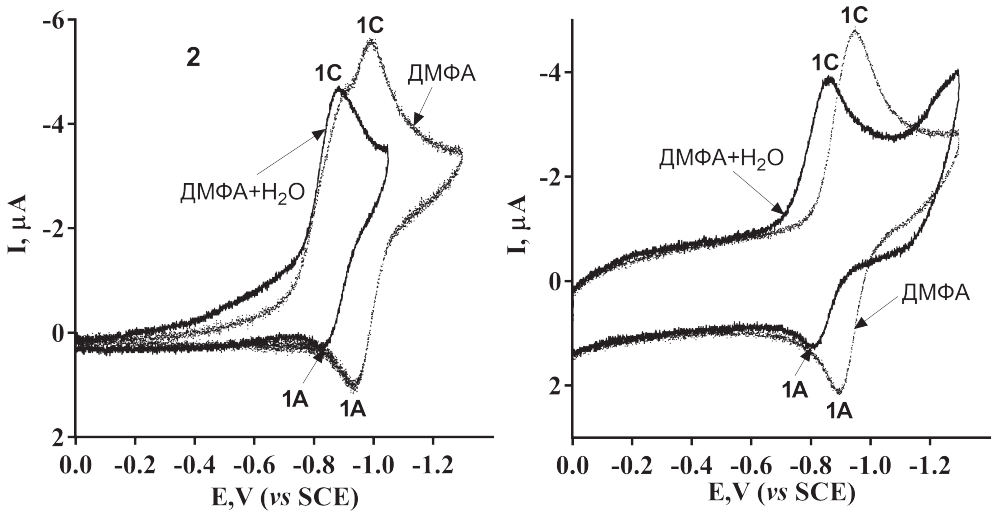


Рис. 2. *Циклические вольтамперограммы соединений **2б, в***

Таблица 1. Потенциалы электрохимического восстановления в ДМФА модифицированных тиоксантенонов **1а-в**, **2а-в** (отн. НКЭ)

Соед.	1а	1б	1в	2а	2б	2в
E_p^{1C}, В	–1,56	–1,61	–1,57	–1,11	–0,99	–0,95
E_p^{1C}, В	–1,50	–1,54	–1,60	–0,95	–0,94	–0,91

портерных групп невозможно.

Установлено, что обратимость ЭХВ сохраняется в смеси ДМФА-H_2O для соединений 2б и 2в (рис. 2).

Экстраполяцией к мольной доле H_2O $\chi=1$ получены величины $E_{1/2}$ ЭХВ для соединений 2б, 2в в H_2O: –0,725 и –0,734 В (отн. НКЭ) соответственно.

Таким образом, сохранение обратимости ЭХВ в смеси ДМФА – H_2O, низкие значения потенциалов ЭХВ соединений 2б, 2в в водной среде и устойчивость анион-радикала 2в открывают возможность применения сульфона 2б в качестве электрохимически активного модификатора олигонуклеотидов.

Работа выполнена при финансовой поддержки Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 17-03-00944.

Список литературы

1. *Vasilieva N.V. et al. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthen-9-ones and their 2-methyl S-oxide derivatives // Mendeleev Communications, 2013.– Vol.23.– №6.– P.334–336.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОАДСОРБЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.М. Пилипец
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.А. Джигола

Астраханский государственный университет
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, imprincessyourenot@mail.ru , djegola@mail.ru

На сегодняшний день актуальна проблема утилизации и переработки отходов сельского хозяйства. Растительные отходы представляют собой остатки растительного материала, полученные путем извлечения необходимой части культуры и её дальнейшей переработки. Исследователей привлекает дешевизна и экологическая безопасность природных материалов, что обуславливает использование растительных отходов в качестве сорбционного сырья в различных производственных сферах. Большинство растительных отходов нашло применение в качестве сорбентов для очистки сточных вод, например, шелуха, кожура, косточки, семена и т.п. Объектами исследования многих работ являются шелуха риса и гречихи, которые эффективно абсорбируют на себя нефтепродукты при определенных условиях, а также модифицированная рисовая шелуха является эффективным сорбентом ионов токсичных металлов [1].

Целью данной работы является исследование изоадсорбционного состояния поверхности сорбента растительного происхождения. В качестве сорбента растительного происхождения использовали жмых, который является отходами производства томатной пасты АПК «Астраханский» (г. Харабали, Астраханская область) и включает в себя кожуру и семечки томатов.

В настоящей работе использовали метод потенциометрического титрования. Эти исследования наиболее экспрессны, просты и мобильны в аппаратурном оформлении [2]. По оценке изоадсорбционной составляющей поверхности разработано несколько методик [3]. В данной работе использовался алгоритм определения изоадсорбционной точки по измерению pH суспензии с дальнейшей интерпретацией полученных данных. Показания pH снимали с помощью мультитеста «Эксперт-001», с применением стеклянного комбинированного электрода ЭКС-

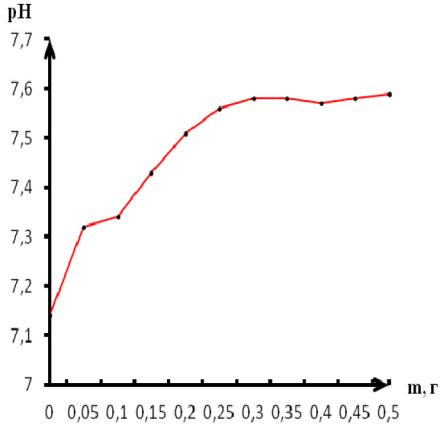


Рис. 1. *Зависимость изменения pH суспензии от массы образца*

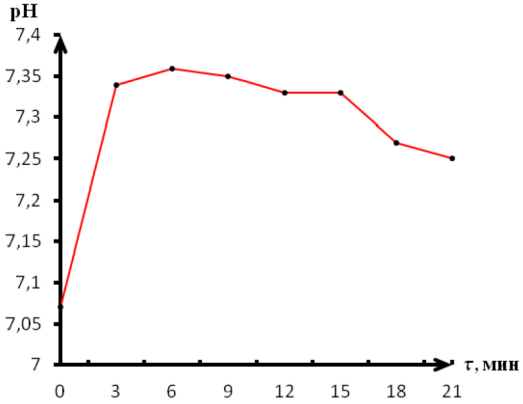


Рис. 2. *Зависимость изменения pH суспензии от времени*

10601/7. Настройка pH-метра проводилось по набору стандарт-титров 2 разряда СТ-12-1 – СТ-12-6 для приготовления рабочих эталонов pH непосредственно перед началом титрования.

При неограниченном увеличении содержания образца в растворе индифферентного электролита изосостояние поверхности определяется предельным значением pH суспензии образца жмыха [3]. Результаты представлены в виде графической зависимости pH=*f*(m) (рис. 1). Исследуя ход изменения значений pH суспензии во времени определяли pH точки нулевого заряда сорбентов методом А.П. Нечипоренко (рис. 2). Из положения экстремумов оценивали мгновенную поверхностную реакцию, которая указывает на тип апротонных центров, преобладающих на поверхности.

Анализ результатов использования различных методик исследования кислотно-основных центров, преобладающих на поверхности сорбента на основе жмыха, позволяет установить, что поверхность имеет точку нулевого заряда в щелочной среде, заряжена отрицательно и на ней предпочтительнее будут сорбироваться катионы. Полученные сведения чрезвычайно важны для рассмотрения широкого спектра применения отходов производства томатной пасты.

Список литературы

1. *Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Филиппова И.А. // Химия растительного сырья, 2005.– №2.– 52с.*
2. *Dzhigola L.A., Sadomtseva O.S., Shakirova V.V., Kargina K.V., Syutova E.A., Razgovorov P.B., Nagornov R.S. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», 2018.– Т.61.– №9–10.– С.105–112.– https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5806a.*
3. *Иконникова К.В. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.– 85с.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ L-АРГИНИНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

М.Н. Пономарева, В.А. Попова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Альфа-аминокислоты, соединенные в цепочку пептидной связью, образуют белки, выполняющие в клетках живых организмов множество различных функций. Аминокислоты синтезируются в организме, однако при сбое его работы вследствие старости, болезни или других причин может возникнуть необходимость в восполнении запасов аминокислот. Именно поэ-

тому аминокислоты повсеместно используются в качестве биологически активных добавок.

Если условия производства или хранения АМК имели нарушения, то, в конечном итоге, в добавке могут содержаться примеси, и состав продукта может не совпадать с представленным на этикетке. Поэтому разработка методов контроля качества препаратов, содержащих АМК, весьма актуальна.

L-Аргинин – АМК, способствующая поддержанию роста мышц и укреплению иммунитета, широко используется в качестве компонента в различных пищевых добавках. Это частично заменимая аминокислота, которая также участвует в синтезе молекул оксида азота.

Существует множество методик количественного определения аминокислот, однако определение L-аргинина остается малоисследованным. Основными методами определения L-аргинина в биологических объектах на данный момент являются флуориметрия [1] и высокоэффективная жидкостная хроматография [2], однако эти методы отличаются своей дороговизной и требуют сложной пробоподготовки. В связи с этим, до сих пор актуален вопрос разработки недорогого, качественного и чувствительного метода количественного определения L-аргинина в пищевых добавках для контроля их качества. Наиболее подходящим данным критериям методом является электрохимический способ.

Электрохимически L-аргинин обычно определяют совместно с другими аминокислотами [3], поэтому разработка методики его самостоятельного определения все еще актуальна.

Таким образом, цель данной работы – обнаружение сигнала и подбор условий вольтамперометрического определения L-аргинина в модельных средах.

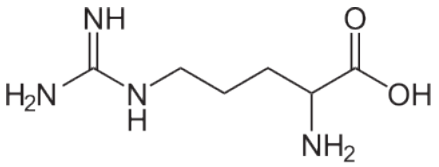


Рис. 1. *Структурная формула аргинина*

Для оценки электрохимических свойства L-аргинина проводили съемку вольтамперограмм в различных режимах развертки потенциалов. Был получен сигнал окисления L-аргинина при потенциале 1,1 В. Интенсивность сигнала увеличивалась прямопропорционально концентрации.

Главным фактором, влияющим на положение и интенсивность сигнала является pH среды. Поэтому, была изучена зависимость интенсивности тока окисления L-аргинина от кислотности среды. Оптимальное значение pH составило 12,7.

Кроме того, проведен подбор материала электрода для электрохимического определения L-аргинина. Исследованы различные типы стеклоуглеродных электродов: стержневой, дисковой PalmSens, дисковой Metrohm; и графитовый электрод. Наиболее выраженный сигнал был получен на стеклоуглеродном стержневом электроде при потенциале 1,1 В. Также была проведена модификация поверхности электрода наночастицами оксида никеля [4]. Это привело к тому, что интенсивность сигнала окисления L-аргинина увеличилась примерно в 4 раза.

Полученные данные планируется использовать при разработке методики определения аргинина в реальных образцах.

Список литературы

1. *N. Stasyuk, G. Gayda, M. Gonchar // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017.– Vol.170.– P.184–190.*
2. *H. Mao, W. Wei, W. Xiong, Y. Lu, B. Chen, Z. Liu // Clinical Biochemistry, 2010.– Vol.43.– №13–14.– P.1141–1147.*
3. *S. Hooshmand //Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2017.– Vol.146.– P.226–235.*
4. *M. Roushani, M. Shamsipur, S. M. Pourmortazavi // Journal of Applied Electrochemistry, 2012.– Vol.42.– №12.– P.1005–1011.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ NO В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

В.А. Попова
Научный руководитель – д.х.н, профессор Е.И. Короткова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vap25@tpu.ru

Макрофаги играют важную роль в развитии воспаления и, в зависимости от микроокружения, приобретают провоспалительный или противовоспалительный фенотип. Фенотип тканевых макрофагов подвержен изменениям в результате действия определенных сигналов, производимых опухолевым микроокружением, что приводит к формированию популяции макрофагов, ассоциированных с опухолью (МАО) [1]. При этом МАО способны иметь различный фенотип [2]: в опухоли отмечены как М1, так и М2-поляризованные типы [3]. Если популяция МАО, поляризованных по типу М1, подавляет развитие новообразования, то М2 (a&c) МАО способствуют росту опухоли [4]. Таким образом, можно предположить, что манипулируя фенотипом МАО, можно улучшить результат лечения рака.

Фермент индуцибельная NO-синтаза (iNOS), продуцирующая с высокой скоростью оксид азота (NO) в клетке, является важным фактором обретения тканевыми макрофагами легких функционального статуса М1. Таким образом, функциональным маркером образования макрофагов типа М1 является усиленная продукция NO. Поэтому, оценка продукции NO макрофагами может явиться важным маркером происходящего репрограммирования макрофагов при проведении терапевтических манипуляций.

Определение NO непосредственно в биологических системах требует разработки чувствительного и селективного метода для измерения его малых концентраций. Электрохимический метод, в данном случае, является одним из наиболее подходящих способов для контроля содержания NO.

Целью данной работы является электрохимическое определение NO, как маркера репрограммирования макрофагов, ассоциированных с опухолью в надклеточных жидкостях макрофагов на модифицированном электроде.

Эксперимент проводился на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (Россия, Томск). Трехэлектродная ячейка состояла из рабочего графитового электрода, модифицированного углеродными чернилами, Ag/AgCl/(KCl) использовали в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

Объектом исследования являлись надклеточные жидкости макрофагов (супернатанты), у которых изменяли тип поляризации (М1 или М2) посредством добавления липополисахаридов или интерлейкина-4 соответственно.

Супернатанты макрофагов проходили предварительную подготовку, включающую в себя очистку от белковой фракции. Для того, чтобы избавиться от мешающего влияния нитрит-ионов, поверхность электрода подвергали модификации анионообменным полимером – нафионом.

На модифицированном электроде снимались вольтамперограммы окисления NO с предварительным накоплением при $E_э = 0{,}4$ В, $t_э = 4$ с, $W = 100$ мВ $\cdot$ с$^{-1}$. При потенциале 0,9 В регистрировали пик окисления NO (рис. 1). Как видно из рисунка 1, у макрофагов типа М1 количество NO выше, чем у макрофагов с поляризацией М2.

Данный подход позволит проводить оценку уровня NO в биологических объектах, который, в свою очередь, является важным маркером происходящего репрограммирования макрофагов при проведении терапевтических манипуляций.

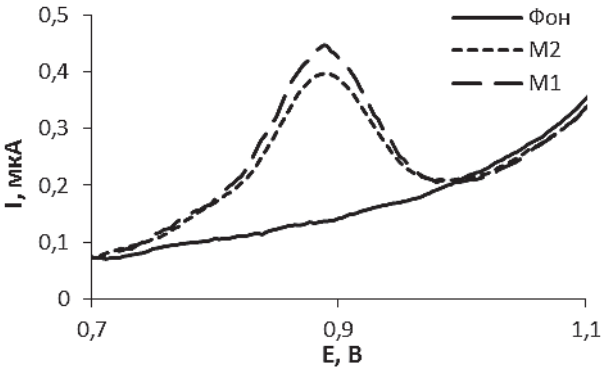


Рис. 1. *Анодные вольтамперограммы NO на МГЭ в пробах макрофагов с М1-поляризацией и с М2-поляризацией*

Список литературы

1. *Chung F.T., Lee K.Y., Wang C.W. // International Journal of Cancer, 2012.– Vol.131.– №3.– P.227–235.*
2. *Mosser D.M., Edwards J.P. Natural Reviews Immunogy, 2008.– Vol.18.– №6.– P.958–969.*
3. *Takeya M., Komohara Y., Pathology International, 2016.– Vol.66.– №9.– P.491–505.*
4. *Almatroodi S.A., McDonald C.F., Darby I.A., Pouniotis D.S., Cancer Microenvironment, 2016.– Vol.9.– №1.– C.1–11.*

ПРЯМОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОДИФА

Д.С. Репкин
Научный руководитель – д.х.н. профессор Г.Б. Слепченко

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

Одним из перспективных классов биологически активных веществ являются производные мочевины, из-за малой токсичности и широкого спектра фармакологической активности. Данный лекарственное средство под торговым названием – «галодиф», а полное название 1-[(3-хлорфенил)(фенил) метил] мочевины синтезирован в НОЦ им. Кижнера ТПУ [1]. По этой причине появилась необходимость изучения закономерностей поведения галодифа физико-химическими методами анализа, а именно вольтамперометрией [2]. Вольтамперометрические методы наиболее часто применяются ввиду разрешающей способности, простоты приборного обеспечения. Также использование вольтамперометрии позволяет решать широкий диапазон задач, включая анализ рацемических смесей лекарственных препаратов [3].

Цель данной работы: изучение физико-химических закономерностей поведения галодифа на золото-графитовом электроде методом вольтамперометрии.

Определение проводили с помощью комплекса аналитического вольтамперометрического СТА (ТУ 4215-001-20694097-98), который оснащён тремя электрохимическими ячейками для возможности проводить сразу несколько определений. Такой анализатор может осуществлять следующие режимы развертки: накопительная, постоянно-токовая, ступенчатая, дифференциально-импульсная, а также квадратно-волновая. Рабочим электродом является графитовый электрод, модифицированный раствором золота 100 мг/дм^3 в режиме «*in situ*». Вспомогательным и электродом сравнения являются хлоридсеребрянные электроды, заполненные 1 М KCl. Для фонового электролита используется боратный буфер с pH – 9,18.

«Галодиф» имеет свойство электрохимически окисляться в присутствии золота на углеродных электродах различных типов, такие как: графитовый, стеклоуглеродный и углеситаловый. Наименьшее значение остаточного тока наблюдается на графитовом электроде, который применяется в качестве индикаторного.

Четкие пики окисления галодифа получены на фоне боратного буфера с pH – 9,18. Тангенс угла наклона градуировочного графика в боратном буфере с добавлением золота выше, чем без его добавления, поэтому электрохимическое определение проводили в режиме модификации золотом. Проведены исследования влияния концентрации золота на поверхности графитового электрода, нанесенного в режиме «*in situ*» на высоту пика галодифа. Исследования показывали, что при увеличении концентрации золота до $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ г/л наблюдается увеличение высоты пика галодифа до максимального его значения. Дальнейшее увеличение концентрации золота приводит к незначительному уменьшению сигнала, вероятно, из-за прекращения изменения эффективной поверхности электрода и увеличения толщины осадка золота на нем.

На градуировочной зависимости наблюдается линейный отрезок в диапазоне концентраций: от 0,2 мг/л до 2,0 мг/л. Концентрация «галодифа» определялась по высотам аналитического сигнала со следующим диапазоном потенциалов: от +0,5 В до +1,1 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Выбраны рабочие условия для вольтамперометрического определения: потенциал накопления –1,1 В, время накопления 15 с, скорость развертки поляризующего напряжения 35 мВ/с, режим регистрации – дифференциальный.

Таким образом, нами предложены условия определения галодифа с использованием модифицированного золотом графитового электрода. Данный способ характеризуется широким диапазоном определяемых концентраций, сходимостью результатов.

Список литературы

1. *Новожеева Т.П., Горшкова В.К., // Фармакологические свойства галодифа и перспективы его клинического применения,2006.– Бюллетень сибирской медицины.– Приложение 2.*
2. *А.А. Агафонов, В.К. Пиотровский, Хим.-фарм. журн., 1991.– 25(10).– 16–19.*
3. *А.П.Томилов, Л.Г. Феоктистов. Электрохимия органических соединений.– М.: «Мир», 1976.– 730с.*

ВЫСВОБОЖДЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ ИЗ ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ H_2O/БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТ НАТРИЯ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ

А.И. Рыбакова, Н.В. Саутина, Д.Ю. Головешкина, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, alenarybakova1994@mail.ru

Одним из наиболее эффективных решений повышения доставки биологически активных веществ (БАВ) и лекарственных средств через клеточные мембраны является создание коллоидных систем, таких как микроэмульсии (МЭ), в которых происходит солюбилизация молекул. Среди достоинств формирования МЭ выделяют безвредность применяемых компонентов на организм человека, стабильность физико-химических характеристик, большую солюбилизационную емкость и оптимальную биодоступность активного вещества, что допускает создание систем с контролируемым высвобождением лекарственных средств.

Целью данной работы было получение транспортных систем на основе обратных микроэмульсий, вода-бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ)-изопропилмиристат (ИПМ) и исследование высвобождения аминокислот различной структуры (лизин, глицин, аланин, серин).

Определена максимальная солюбилизационная емкость МЭ при различном содержании ПАВ и подобрана оптимальная система для дальнейшего использования в качестве транспортной. Выяснено, что с увеличением содержания АОТ в МЭ системах увеличивается размер капель МЭ и количество солюбилизированной аминокислоты.

Изучено высвобождение аминокислот различной структуры из исследуемой МЭ. Как модель кожи использовали мембрану из целлофана. Для создания условий, имитирующих биологические объекты, в качестве приемной среды применяли раствор Рингера.

Определена концентрация аминокислоты в диализате (рис. 1) и количество вещества,

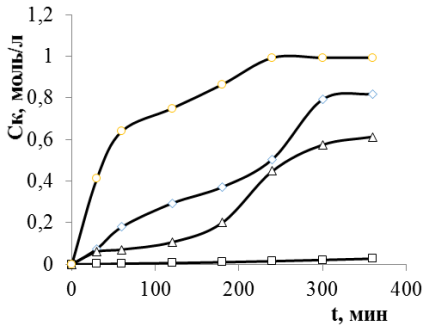


Рис. 1. *Зависимость концентрации аминокислоты в диализате (среда раствор Рингера) от времени диализа 1 – глицин, 2 – L-серин, 3 – β-аланин, 4 – L-лизин*

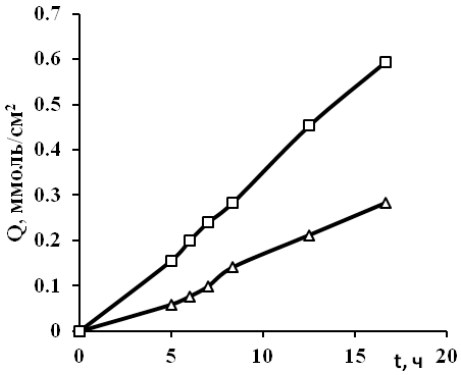


Рис. 2. *Кинетика массопереноса L-лизина микроэмульсией вода/АОТ/ИПМ в различную приемную среду, 1 – вода, 2 – раствор Рингера*

диффундировавшее через единицу площади поверхности мембраны за время t. Выяснено, что на скорость массопереноса оказывает влияние размер, функциональные группы аминокислот, а также имеет место гидрофобный эффект. Так, для аланина и серина, имеющих практически одинаковый объем молекулы, но разную гидрофобность, высвобождение более гидрофильного серина протекает быстрее.

Оценено влияние характера приемной среды (для сравнения были взяты вода и раствор Рингера) на высвобождение L-лизина. Показано, что массоперенос исследуемых аминокислот происходит легче в воду (рис. 2). При исследовании высвобождения лизина скорость массопереноса практически постоянна в течение 16 часов и составляет в случае использования в качестве диализной среды дистиллированной воды $4 \cdot 10^{-5}$ моль/(см^2 • ч), в то время как при применении раствора Рингера $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль/(см^2 • ч).

Полученные результаты указывают на перспективность использования исследуемых микроэмульсионных систем в качестве носителей аминокислот и могут быть использованы для их адресной доставки в трансдермальных пластырях медицинского назначения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-03-00187_а

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛИСТЫХ СЛАНЦАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ж. Сабитова[1], Р.О. Медведев[2]
Научные руководители – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова[1]; д.х.н., доцент В.И. Сачков[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zhamilya_sabitova@mail.ru

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, Rodionmedvedev7@gmail.com

Углистые сланцы – тонкозернистые породы, содержащие большое количество углеродистого вещества. Этот вид минерального сырья является одним из новых нетрадиционных источников золота, серебра и металлов платиновой группы.

Целью данной работы являлось определение золота и серебра в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Все эксперименты проводились с помощью анализатора фирмы «ТомьАналит», г. Томск. Прибор включает три ячейки, в каждой из которых находятся: рабочий электрод – импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод, электрод сравнения и вспомогательный электроды – хлорсеребряные электроды, заполненные раствором 1 М KCl. Электролиз проводился в кварцевых стаканах вместимостью 20 см^3.

Также в ходе экспериментов была использована микроволновая система «Mars-5» для растворения проб углистых сланцев. Химический состав проб для сравнения и сопоставления результатов, полученных нами, проведен с помощью масс-спектрометра Agilent, ICP MS7700x. Для определения элементного химического состава минерального сырья примялся метод сканирования поверхности пробы с помощью электронного микроскопа «Hitachi S-3400N».

Как было отмечено выше, углистые сланцы являются нетрадиционным источником благородных металлов, которые начали разрабатываться лишь в последнее десятилетие [1]. Они отличаются трудностью вскрытия. Помимо этого, углеродистая структура не позволяет озолять такие пробы при высоких температурах. Поэтому при озолении данных проб использовали ступенчатый режим нагрева до температуры 600–650 °С.

После озоления пробы подвергались растворению с использованием микроволновой печи. Вскрытие пробы осуществляли меняя температуру от 90 до 120 °С. При выдержке проб при таких температурах, предотвращается выделение нежелательного газообразного продукта. Выделение золота и серебра проводилось путем экстракции.

После выделения благородных металлов, проводилось определение ионов в растворе методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Потенциал электроосаждения благородных металлов составлял –0,7 В. Электроосаждение

благородных металлов проводят из растворов азотной кислоты, нитратов калия, хлорной кислоты, аммония и других электролитов [2, 3]. При определении золота и серебра чаще использовался электролит – соляная кислота.

Углеродсодержащие пробы в качестве золото- и серебросодержащего объекта анализа отличаются довольно широким диапазоном концентраций определяемых элементов, разнообразием сопутствующих компонентов пробы, концентрация которых изменяется в широких пределах. В ходе работы вычислена погрешность определения элементов методом ИВ, которая составила: при определении содержаний 10^{-6} г $т^{-1}$ серебра в пирите углистых сланцах менее 12 % . При определении содержаний 1–3 г $т^{-1}$ золота менее 23 %. Также получены данные о том, что при определении золота, увеличение чувствительности определения можно добиться используя модификатор – висмут, а при определении серебра может использоваться медь, но лишь при определенном соотношении [4].

Список литературы

1. *Курский А.Н., Витоженц Г.Ч., Мандругин А.В., Пучкова Т.В. Проблема аналитического определения металлов платиновой группы в рудах черносланцевых комплексов // в кн. Платина России, Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов.– М.: Геои.*
2. *Слепченко Г.Б., Гиндуллина Т.М., Черемпей Е.Г., и др. Разработка вольтамперометрического определения железа и серебра для оценки степени деградации наночастиц на их основе // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.318.– №3.– 46–49с.*
3. *Вахобова Р.У., Зарипова А.М., Хамзаева Г.Ч., Бобиев Г.М. , Пачаджанов Д.Н.Определение серебра методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде // Доклады академии наук республики Таджикистан 2015.– Т.58.– №8.*
4. *Kolpakova N.A., Sabitova Z.K., Sachkov V.I., Medvedev R.O., Nefedov R.A., Orlov V.V. Determination of Au (III) and Ag (I) in Carbonaceous Shales and Pyrites by Stripping Voltammetry.– Minerals 2019.– 9.– 78.– DOI: 10.20944/preprints201812.0239.v1.*

ИЗУЧЕНИЕ СОХРАНЯЕМОСТИ И СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ 2,6-ДИМЕТОКСИФЕНОЛА ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

А.П. Самочернова[1], А.П. Чернова[1], В.К. Шорманов[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

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

[2]Курский государственный медицинский университет
Россия, г. Курск, asamocernova@gmail.com

Важной составляющей большинства растительных объектов являются фенольные соединения. В клетках животных и человека синтез полифенольных соединений невозможен, поэтому они попадают в организм в основном с растительной пищей, оказывая тем самым благоприятное воздействие [1]. 2,6-диметоксифенол обладает положительной биологической активностью, а также проявляет антиоксидантные свойства. С другой стороны, исследуемое вещество обладает канцерогенными свойствами и является токсичным по отношению к теплокровным животным и человеку [2]. LD_{50} составляет 545 мг/кг для крыс. Известны случаи отравления 2,6-диметоксифенолом, в том числе и с летальным исходом [3]. Поэтому контроль фенольных соединений является важным в практике химико-токсикологического анализа. На данный момент остается недостаточно изученным вопрос сохраняемости 2,6-диметокифенола в биологическом материале.

Целью нашей работы являлось исследование сохраняемости и степени извлечения 2,6-диметоксифенола из биологического материала.

Объектом исследования являлся 2,6-диметоксифенол (по номенклатуре ИЮПАК), или

сирингол (Sigma Aldrich CAS 91-10-1). По физическим свойствам 2,6-диметоксифенол – это моноклинные кристаллы желтого цвета с ярко выраженным запахом фенольных соединений. В качестве биологического материала для изучения сохраняемости 2,6-диметоксифенола использовалась говяжья печень. Для эксперимента готовили три модельные смеси. Каждая модельная смесь содержала 60 г мелкоизмельченной биологоческой ткани в которую вносили 60 мг 2,6-диметоксифенола, а затем тщательно перемешивали. Для контрольного опыта готовили модельные смеси не содержащие 2,6-диметоксифенол. Полученные образцы проверяли на сохраняемость исследуемого вещества при температурах: 0 °С, 3–5 °С, 19–22 °С.

Определение наличия 2,6-диметоксифенола в образцах проводили через 24 часа, 7, 14, 30 суток на УФ-спектрофотометре Cary 60 при длине волны 190–400 нм. Для этого предварительно проводили двукратное экстрагирование образцов в гексане в течении 30 минут. Содержание 2,6-диметоксифенола определяли по уравнению градуировочного графика $A = 0{,}0069\,C + 0{,}0949$, полученного на предыдущих этапах исследования [4].

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что 2,6-диметоксифенол становится менее устойчивым с ростом температуры. Сроки сохраняемости 2,6-диметоксифенола при температурах 0 °С, 4–5 °С, 18–22 °С в неизменном виде составили 30, 14, 7 суток соответственно. Установлено, что на 30 день сохраняемости исследуемое вещество не было обнаружено при температуре 18–22 °С .

Таким образом, проведены исследования по сохраняемости 2,6-диметоксифенола в трупном материале. Полученные данные могут быть использованы в практике судебно-медицинской экспертизы для определения сроков сохраняемости исследуемого вещества в биологическом материале.

Список литературы

1. *Племенков В.В. Введение в химию природных соединений.– Казань, 2001.– 376с.*
2. *Москвин А.В. И др. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементорганических соединений.– С.-Пб.: НПО «Профессионал», 2011.– 1276с.*
3. *Бандман [и др.]. Вредные химические вещества. Галоген и ксилородсодержащие органические соединения: Справ. изд / А. ЛСПб: Химия , 1994.– 688с.*
4. *Чернова (Асташкина) А.П., Самочернова А.П., Шорманов В.К., Цацуа Е.П. Спектрофотометрическое определение 2,6-диметоксигидроксибензола в субстанции и биологическом материале // Научные исследования в области медицины и фармакологии: сборник научных трудов по итогам Международной научно-практической конференции, Саратов, 25 Апреля 2017.– Саратов: СГУ, 2017.*

НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПЕРОКСИДАЗНОЙ АКТИВНОСТИ

Е.В. Свиридова

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

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

В последнее время наноматериалы на основе углерода получили широкое распространение в различных областях, особенно в биомедицине, сенсорике и в качестве материалов для электроники, вследствие их фотофизических и химических свойств. Одним из наиболее интересных применениймподобных наноматериалов является использование в качеств замены природных ферментов [1].

В данной работе рассматривается возможность применения нанокомпозита на основе углеродных квантовых точек (УКТ), модифицированных аредиазониевыми (АДТ) солями и ионами железа, в качестве стабильного аналога пероксидазы. Модификация УКТ является удобным и эффективным методом для создания ковалентной связи между УКТ и необходимой химической группой [2].

УКТ были получены методом, разработанным Zhu et al. [3]. Первой стадией модификации УКТ является модификация с использованием 4-карбоксибензолдиазоний тозилата, далее на полученный наноматериал сорбировались ионы железа. На каждом этапе модификации наноматериал был охарактеризован методами УФ-спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии, динамического рассеяния света (измерение размера молекул и потенциала). Схема модификации углеродных квантовых точек представлена ниже.

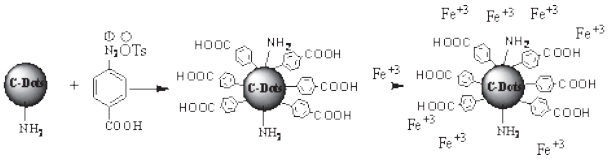


Рис. 1. *Схема модификации УКТ с использованием АДТ-солей и ионов железа*

Было показано, что наночастицы C-Dots-АДТ-COOH@Fe^{+3} являются катализаторами для реакции окисления основных субстратов пероксидазы, в частности, 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ), в присутствии H_2O_2 и могут быть использованы для качественного и количественного обнаружения перекиси водорода в растворе как аналог пероксидазы.

Полученные кинетические кривые окисления ТМБ от концентрации вносимой перекиси водорода и ТМБ имели гиперболическую форму, что соответствует модели Михаэлиса-Мэнтен для ферментативной кинетики. По уравнению Лайнуивера-Берка были проведены преобразования кинетических кривых в линейную форму для расчета основных кинетических параметров процесса. Рассчитанные кинетические параметры процесса окисления ТМБ, сравнивали с уже известными кинетическими параметрами фермента и других наноматериалов.

По полученным результатам можно судить, что C-Dots-АДТ-COOH@Fe^{+3} частицы обладают меньшей специфичностью к ТМБ, чем пероксидаза и наноматериал Fe_3O_4, однако по отношению к H_2O_2 модифицированные квантовые точки демонстрируют большую специфичность, чем Fe_3O_4.

Список литературы

1. *Y. Lin, J. Ren and X. Qu, Acc. Chem. Res., 2014.– 47.– 1097–1105.*
2. *S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J.-R. Zhang, Y. Song, H. Jin, K.-Q. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, Angew. Chem. Int. Ed., 2013.– 52.– 3953–3957.*
3. *Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Yang Min, Hwang Ho Yun, Kim Honyuk, and Chi Ki-Wan // Organic letters, 2008.– Vol.10.– №18.– P.3961–3964.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОЛА И ЭТИЛЦЕЛЛОЗОЛЬВА В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА

Е.А. Семенова, Л.С. Медведева
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.С. Ермаков
Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26,
semenova.e.a.0506@gmail.com

Реактивное топливо относится к топливу, предназначенному для авиационных воздушно-реактивных двигателей. Важно, чтобы топливо обладало всеми свойствами, предъявляемыми к нему [1], так как качество реактивного топлива напрямую влияет на работу двигателя. Для улучшения эксплуатационных свойств в топливо вводят различные присадки [2]. Присадки вводят в топливо в малых концентрациях: от нескольких ppm до нескольких тысяч ppm, чтобы не ухудшать другие характеристики топлива. Это приводит к трудностям, связанным с количественным и качественным анализом топлива. В связи с этим, для обеспечения эксплуатационной надежности авиационной техники актуальной задачей является контроль содержания присадок, вводимых в реактивное топливо, на всех этапах от его производства до применения по назначению.

Наиболее часто используемыми на терри-

тории России являются присадки «Агидол-1» и «Жидкость И». Первая присадка – органическое соединение класса фенолов с техническим названием ионол, улучшающее противоокислительные свойства авиационного топлива [3]. Другая присадка относится к ПВКЖ (противоводокристаллизационные жидкости), которые позволяют снизить образование конденсата в топливном баке при перепаде температур и способствуют растворению льда [4]. Основным ее компонентом является этилцеллозольв - моноэтиловый эфир этиленгликоля, практически универсальный растворитель.

В реактивном топливе ионол определяют с помощью таких методов, как тонкослойная хроматография [5], газовая хроматография [6] и ИК-спектрометрия [7]. Этилцеллозольв в реактивном топливе определяют согласно ГОСТ [8] методом газожидкостной хроматографии. Также в настоящее время контроль содержания ПВКЖ в топливе в ВВС России осуществляется рефрактометрическим и колориметрическим методами [9].

Таким образом, в данный момент отсутствует экспрессная методика, позволяющая определять и ионол, и этилцеллозольв в топливе одним методом, на одной установке, непосредственно за несколько часов до вылета, когда заливается топливо в бак и становятся понятны условия полета. Поэтому целью данной работы стала разработка экспрессной методики количественного вольтамперометрического определения присадок в модельных растворах реактивного топлива с предварительной жидкостно-жидкостной экстракцией присадок.

Эффективность разработанной методики была экспериментально подтверждена. Предел обнаружения ионола составил $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ М, наименьшая определяемая концентрация этилцеллозольва – $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ М. Время анализа не превышает одного часа.

Список литературы

1. *ГОСТ 10227-86.Топлива для реактивных двигателей. Технические условия.– М., 2005.– 8с.*
2. *ГОСТ Р 18.12.01-2015.Технологии авиатопливообеспечения. Функциональные и технологические параметры автотопливозаправщиков (топливозаправщиков) аэродромных. Требования заказчика.– М., 2015.– 35с.*
3. *под ред. Рахманкулов Д.Л. Товароведение нефтяных продуктов. В 8 кн. Кн. 2 Моторные топлива.– М.: Интер, 2006.– 611с.*
4. *ГОСТ Р 52906-2008.Оборудование авиатопливообеспечения. Общие технические требования.– М., 2008.– 38с.*
5. *РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел.– М.: Союзтехэнерго, 1989.*
6. *Львов Ю.Н., Писарева Н.А., Ланкау Я.В., Старостина А.К. // Электрические станции, 1998.– №1.– С.59–60.*
7. *Красная Л.В., Гаврилов П.А.,Приваленко А.Н., Зуева В.Д., Чернышева А.В. Патент RU 2593767 C1, 2016.– 8с.*
8. *ГОСТ 8313-88.Этилцеллозольв технический. Технические условия.– М., 2002.– 14с.*
9. *Ощенко А.П., Бурмистрова О.А., Шарин Е.А. // ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва. [Электронный ресурс]: http://osmometer.ru/articles/article_5.htm (дата обращения: 12.11.2018).*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И.В. Семенова, А.О. Гусар

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, semenova_irina_1997@mail.ru

Фолиевая кислота (ФК) – это витамин группы В, который как и все витамины играет важную роль в нашем организме. Этот витамин необходим для формирования красных кровяных клеток, нормального пищеварения, отвечает за рост клеток и участвует в синтезе ДНК и РНК. Помимо этого, ФК необходима при планировании и на протяжении беременности, так как важна для формирования и развития здорового плода [1].

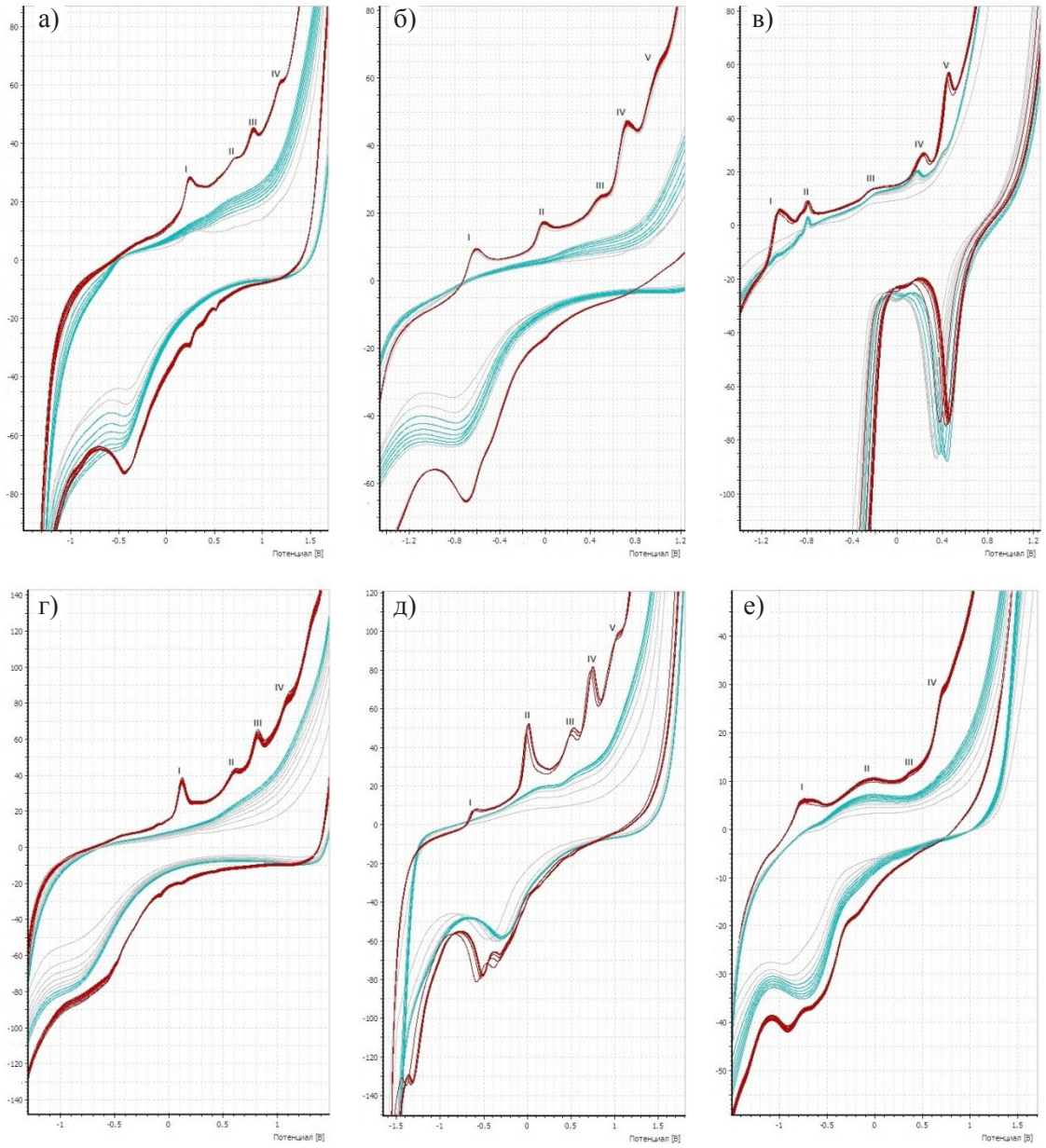


Рис. 1. *Влияние изменения буферного раствора: а) – Буфер Бриттона-Робинсона pH = 2,0; б) – Буфер Бриттона-Робинсона pH = 6,25; в) – Буфер Бриттона-Робинсона pH = 12,5; г) – Ацетатный буфер pH = 4,01; д) – Фосфатный буфер pH = 6,86; е) – Тетраборатный буфер pH = 9,1*

Наш организм способен вырабатывать ФК самостоятельно, но в небольших количествах. Большая часть витамина поступает с продуктами питания. Для нормального функционирования взрослого человека необходимо потреблять около 400 мкг витамина в сутки [2].

Для определения ФК используют различные методы: флуориметрия, ВЭЖХ, капиллярный электрофорез и вольтамперометрия [3].

Целью данной работы было определение ФК методом вольтамперометрии. В качестве рабочих электродов использовались импрегнированные графитовые электроды. Электродами сравнения и вспомогательными электродами являлись хлоридсеребрянные электроды.

В ходе работы было исследовано влияние pH на окисление ФК на импрегнированных графитовых электродах. На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы ФК при использовании различных буферных растворов. Наблюдалось, что электрохимическое поведение ФК сильно зависит от pH среды: изменяется интенсивность, положение и количество сигналов. Из рисунка видно, что для определения ФК оптимальным является фосфатный буфер pH = 6,86, так как при данном буфере проявляют-

ся более интенсивные пики окисления ФК. Был проведен эксперимент на наличие ФК в лекарственном препарате «Фолацин». Полученные сигналы от стандарта ФК полностью соответствуют сигналам наблюдаемых в Фолацине по интенсивности пиков, количеству и положению.

Таким образом, импрегнированные графитовые электроды и фосфатный буферный раствор с pH = 6,86 можно рекомендовать для вольтамперометрического определения ФК в фармпрепаратах после доработки методики КХА.

Список литературы

1. *Алимбекова О.А. // Синергия наук, 2018.– №20.– С.755–768.*
2. *Григорян О.Р., Гродницкая Е.Э. // Акушерство и гинекология, 2005.– №5.– С.47–49.*
3. *Девятин В.А. Методы химического анализа в производстве витаминов.– М.: Медицина, 1964.– 348с.*

РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ АСТРАХАНСКОГО РЕГИОНА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

О.В. Староверова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шакирова

Астраханский государственный университет
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, svv_2004@mail.ru

Сегодня проблема очистки водных ресурсов является по-прежнему актуальной. Вредные химические элементы и вещества попадают в водоемы, ухудшая их санитарное состояние и вызывая необходимость ее очистки перед использованием ее для хозяйственно-питьевых и некоторых промышленных

Мероприятия, направленные на очистку водных объектов от различных токсикантов, помогут сберечь и сохранить чистоту водного бассейна планеты. Из существующих, на сегодняшний день, приемов и методов очистки наибольшее внимание привлекают методы, основанные процессах сорбции.

Настоящее исследование направлено на изучение сорбционной способности растительного сырья Астраханской области с целью его дальнейшего использования для очистки воды от различного рода токсикантов. Объектами исследования в работе послужили водные экстракты стеблей, корней и соцветий камыша, рогоза и тростника, произрастающих в нижней пойме реки Волги.

В ходе экспериментальных исследований была изучена удельная поверхность вышеуказанных объектов. Эксперимент проводили с использованием стандартной методики [1], на модельных растворах, в качестве органического реагента был взят кристаллический фиолетовый. Параллельно проводили опыты с активированным углем, с целью сравнения результа-

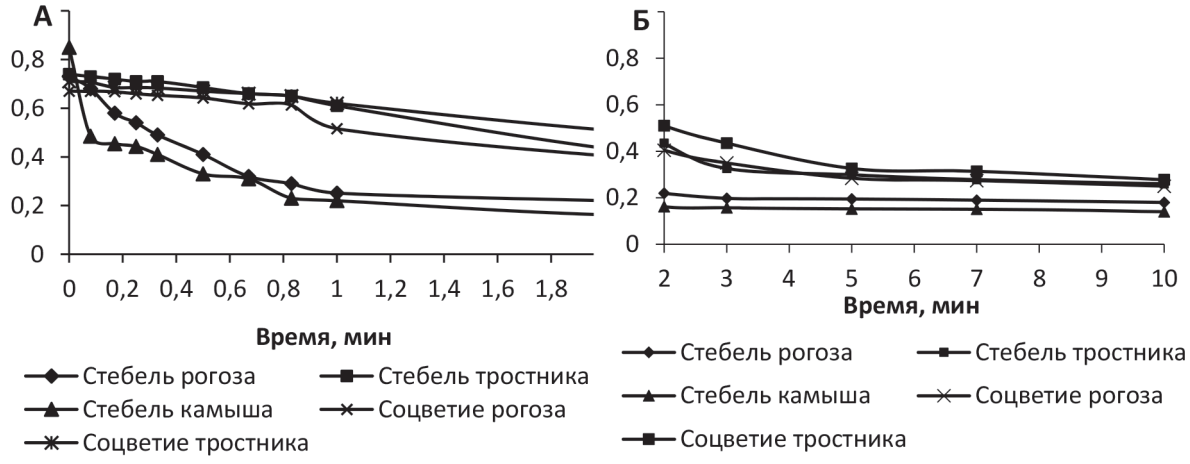


Рис. 1. *Кинетические кривые сорбции кристаллического фиолетового на растительном сырье*

тов. Полученные в ходе эксперимента значения представлены в таблице 1.

Анализируя полученные результаты (см. табл. 1), отметим, что удельная поверхность рассматриваемых объектов растительного сырья достаточно высока и согласуется с этим показателем для активированного угля. Наибольшей удельной поверхностью обладают корни, стебли и соцветия тростника.

Также была изучена продолжительность процесса сорбции, которую определяли измерением времени установления адсорбционного равновесия в системе растительное сырье – водный раствор кристаллического фиолетового [2]. Полученные данные зависимости оптической плотности от времени представлены на рисунке 1.

Как видно из представленных данных (см. рис. 1) скорость процесса адсорбции кристаллического фиолетового, растительным сырьем достаточно высокая. Поглощение основной массы органического красителя происходит за первые три минуты, а равновесие в системе наступает примерно за десять минут.

Данные результаты позволяют предположить, что рассматриваемые объекты вполне можно использовать в качестве сорбентов, однако окончательные выводы можно сделать только после проведения полного изучения растительных материалов.

Список литературы

1. *ГОСТ 4453−74. Уголь активный осветляющий древесный по-рошкообразный: Взамен ГОСТ 4453-48. Введ. с 01.01.76.– М. : Изд-во стандартов, 1974.– 21с.*
2. *Шакирова В.В., Садомцева О.С., Кошкин Е.М., Кожина // Естественные науки, 2016.– №4(57).– С.118–124.*

МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Е.А. Сютова[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.А. Джигола[2]

[1]Астраханский государственный медицинский университет
Россия, г. Астрахань, ул. Бакинская 121, Elizoveta_ast@mail.ru

[2]Астраханский государственный университет
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, djegola@mail.ru

Для борьбы с зимней скользкостью использование природных материалов обладает рядом преимуществ: высокой селективностью, химической, термической и механической стабильностью, экологичностью, однако имеется ограничение по температурным интервалам их применимости. В качестве модифицирующих компонентов, с учетом физико-химических свойств и антропогенных показателей, применяют хлориды натрия, калия, кальция и магния, но оптимальным выбором является хлорид кальция [1].

При описании сорбционных процессов поглощения ионов кальция применение кинетических моделей позволяет охарактеризовать механизм сорбции минеральными сорбентами с целью последующего определения рациональных условий осуществления технологического процесса производства противогололедных материалов.

Объектами исследований являлись сорбенты, полученные путем нехимической переработки минерального сырья Астраханской области, добываемого открытым карьерным способом: мергель, минерал опал мергелевого типа (опока), глина.

Исследование процессов адсорбции ионов кальция осуществляли в статических условиях, оценивая убыль сорбата в различные промежутки времени. Анализ содержания ионов до и после адсорбции проводили прямой потенциометрией с учетом фона [2]. Модельные растворы хлорида кальция готовили объёмно-весовым способом, рабочие растворы заданной концентрации – методом последовательного разбавления. Во всех экспериментах поддерживали соотношение Ж : Т = 25 : 1 ($см^3/г$).

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования кинетики адсорбции ионов кальция в статических условиях, а также проведение математической обработки инте-

Таблица 1. Кинетические константы адсорбции, рассчитанные по модели Еловича, T = 293 K

Сорбент	$\tau_0 = 0$			$\tau_0 = 1$		
	R^2	$\alpha \cdot 10^{-3}$, г·(ммоль·мин.)$^{-1}$	β, г·ммоль$^{-1}$	R^2	$\alpha \cdot 10^{-3}$, г·(ммоль·мин.)$^{-1}$	β, г·ммоль$^{-1}$
Опал	0,818	4,71	250	0,767	$7{,}06 \cdot 10^{-4}$	1667
Глина	0,886	11,24	114	0,882	0,0145	85
Мергель	0,958	9,66	129	0,542	0,0487	23

гральных кинетических кривых, позволяют отметить, что, существенное влияние оказывает процесс хемосорбции и описывается уравнением Хо-Маккей (n = 2).

Результаты свидетельствуют о необходимости учета взаимодействия в системе «сорбат–растворитель–сорбент». Для чего применяют уравнение Еловича в гетерогенных системах с учетом сорбционной ёмкости. Таким образом, кинетические параметры могут быть рассчитаны из линейной зависимости $Q_\tau = f(\ln(\tau))$. Константы уравнения могут быть определены при построении зависимости $Q_\tau = f(\ln(\tau + \tau_0))$ по наклону и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. В таблице 1 представлены значения констант, рассчитанных по модели Еловича.

Результаты объясняются с высокоупорядоченной структурой сорбента, позволяющей рассматривать поверхность материала как неоднородную гомогенную систему. Линейная зависимость наблюдается только для $\tau_0 = 0$, что свидетельствует о быстром протекании процесса хемосорбции и возможности десорбции ионов кальция с исследуемых минеральных сорбентов ($\beta >> \alpha$).

Анализируя в целом полученные результаты можно с большей долей вероятности предположить образование в системе «сорбент–растворитель–сорбат» интермедиатов или ассоциатов. Об ассоциативном механизме процесса свидетельствуют полученные кинетические данные.

Список литературы

1. *Vasilenko M.I., Goncharova E.N., Narzev V.M., Sokolova Y.D., Evtushenko E.I. // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2005.– Vol.6(1).– P.1622–1633.*
2. *Dzhigola L.A., Syutova E.A. // Proceedings of higher educational institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology", 2018.– Vol.61.– №9–10.– P.98–104.– https://doi.org/ 10.6060/ivkkt.20186109-10.5805a.*

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ Е122, Е124 И Е133 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Е.А. Титова

Научный руководитель – к.х.н, доцент Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, elenka.titova.95@mail.ru

Известно, что любой искусственный пищевой краситель может считаться потенциально опасным. Процесс измерения массовой концентрации синтетических красителей является актуальным при контроле качества готовой продукции. Среди разрешенных пищевых красителей, наиболее распространенными являются красители трифенилметанового ряда, к которым относится Синий Блестящий (Е133), а также азокрасители Понсо 4R (Е124) и Кармуазин (Е122). В многочисленных методах определения искусственных красителей обязательным является наличие процедуры предварительного их выделения из пищевой матрицы, которую осуществляют с помощью твердофазной или жидкофазной экстракции с последующей десорбцией. Наибольший интерес представляют методы сочетающие извлечение пищевого красителя с последующим его определением в твердой фазе, исключающие стадию десорбции.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования в качестве

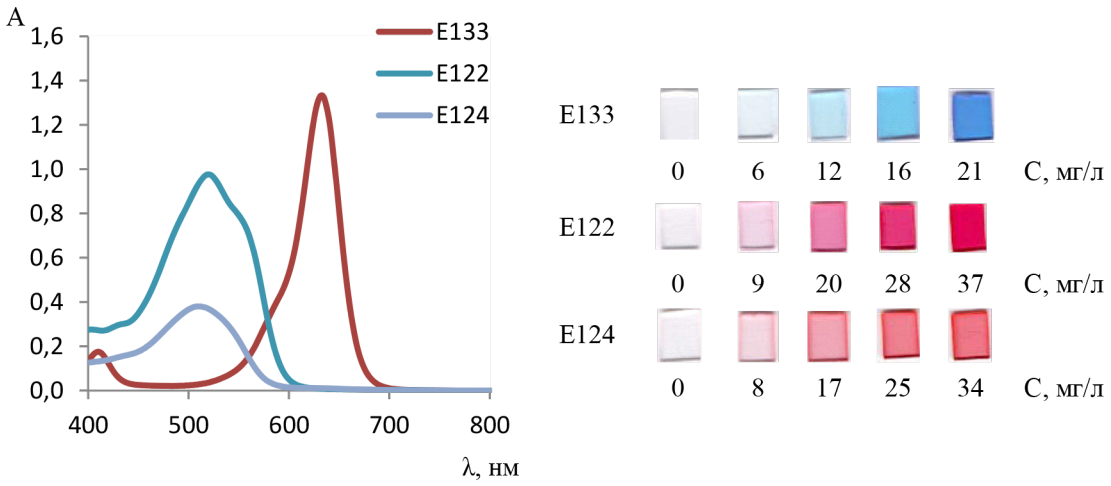


Рис. 1. *Спектры поглощения красителей Е122, Е124 и Е133 в ПММ и их сканированное изображение*

твердофазного экстрагента пищевых красителей полиметакрилатную матрицу (ПММ) и разработка методики твердофазно-спектрофотометрического определения пищевых красителей Е122, Е124 и Е133 с использованием ПММ.

ПММ представляет собой полимерный материал, содержащий функциональные группы, способные извлекать определяемое вещество из анализируемого объекта. ПММ получали в виде прозрачных тонких пластин толщиной 0,5 мм, из которых вырезали образцы размером 6×8 мм, радикальной блочной полимеризацией.

В работе была исследована твердофазная экстракция пищевых красителей ПММ в зависимости от pH среды. Установлено, что все исследуемые красители извлекаются ПММ в кислой среде, что связано со сложным строением красителей, которые находятся в различных ионных формах. Краситель Е133 в растворе существует в виде биполярного иона $H_2R^{\pm}$ в широком диапазоне pH 0–8, максимальная сорбция исследуемого красителя ПММ наблюдается при pH 0–1.

Азокрасители Е122 и Е124 в растворе существуют в формах HR^{2-}, H_2R^{-} при pH от 0 до 12 и в HR^{3-}, R^{4-} при pH от 0 до 13, соответственно. Максимальная сорбция красителя Е122 и Е124 наблюдается при pH от 0 до 0,5. На рис. 1. представлены спектры поглощения исследуемых красителей в ПММ после их извлечения из растворов, которые идентичны их спектрам поглощения в растворе. Максимумы поглощения красителей в ПММ наблюдаются на длине волны $\lambda = 630$ нм для Е133, $\lambda = 505$ нм для Е124 и $\lambda = 516$ нм для Е122, что свидетельствует о нахождении Е133 в форме $H_2R^{\pm}$, Е122 в форме HR^{2-}, Е124 в форме HR^{3-} в ПММ.

Коэффициенты концентрирования красителей в кислых средах ПММ составляет 87, 10 и 33 для Е122, Е124 и Е133 соответственно.

Построены градуировочные зависимости для твердофазно-спектрофотометрического определения красителей с использованием ПММ при разном времени контакта (5, 15, 30 и 45 минут). Предел обнаружения, рассчитанный по 3S критерию равен 0,05 мг/л для Е122, 0,51 мг/л для Е124 и 0,08 мг/л для Е133 при времени контакта ПММ с раствором красителя 30 минут.

Разработанная методика апробирована при определении красителей Е122, Е124 и Е133 в кондитерских изделиях, напитках и косметических средствах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДОМЕНТИЛА

Т.В. Токмина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.И. Липских
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, t.tokmina57@yandex.ru

В современной медицине интенсивно развивается область создания пролекарств – химически модифицированных форм лекарственных средств, которые в результате метаболитических процессов превращаются в само лекарственное средство [1]. Одним из наиболее распространенных способов создания пролекарств является получение их сложных эфиров, которые в процессе гидролизации выделяют активное вещество.

В данной работе в качестве объекта анализа было выбрано инновационное противовоспалительное средство индоментил (ИМЛ; ООО «Ифар», г.Томск). ИМЛ – противовоспалительное средство, представляющее собой ковалентно связанные индометацин и ментол. По внешнему виду это мелкокристаллический порошок белого или почти белого цвета, без запаха, который умеренно растворим в диметилформамиде, практически нерастворим в хлороформе и воде, имеет температуру плавления от 73 до 75 °С, не имеет каких-либо посторонних примесей.

Целью данной работы является подбор условий электрохимического определения ИМЛ для последующей разработки методики его определения. Для определения подлинности субстанции был снят ИК спектр на приборе Agilent Technologies Cary 600 в дисках с KBr в области от 4000 до 400 $см^{-1}$ (рис. 1) и по положению полос поглощения полученный спектр полностью совпадает со спектром, представленным в фармакопейной статье.

Известно, что индоментацин проявляет электрохимическую активность в анодной области потенциалов на различных типах индикторных электродов [1, 2]. Исследование электрохимических свойств субстанции проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2

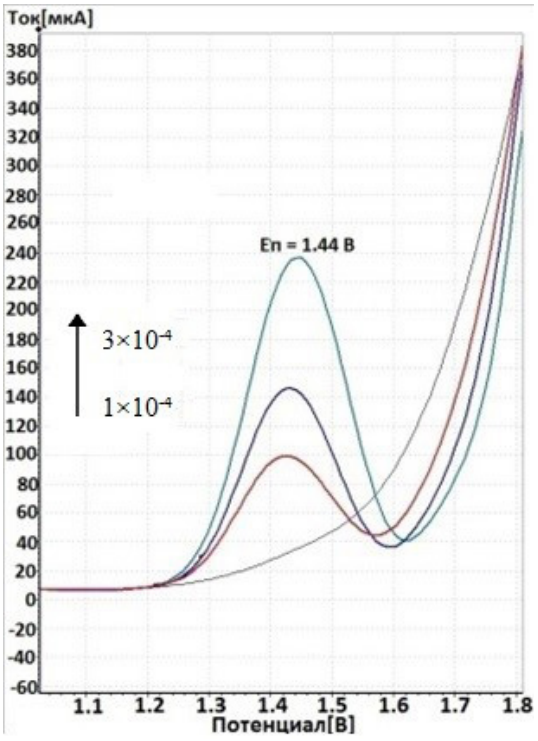


Рис. 2. *Анодные вольтамперограммы ИМЛ в зависимости от концентрации (С = 1 • 10⁻⁴–3 • 10⁻⁴ М) в 0,1 М $NaClO_4$(спирт), W = 100 мВ/с)*

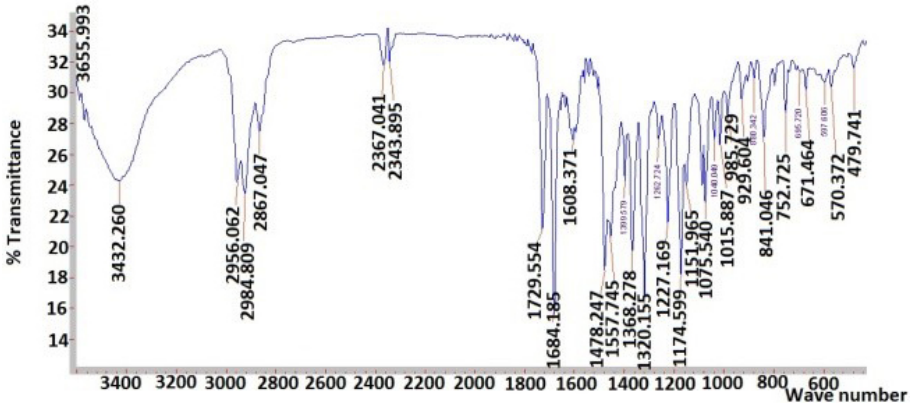


Рис. 1. *ИК-спектр ИМЛ*

(ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия) в трехэлектродной ячейке. Стеклоуглеродный электрод использовали в качестве индикаторного, хлоридсеребряные электроды – в качестве вспомогательного и электрода сравнения. Фоновым электролитом служил 0,1М спиртовой раствор перхлората натрия. В данных условиях эксперимента четкий сигнал ИМЛ был получен при потенциале 1,44 В в анодной области, соответствующей окислению молекулы. На рис. 2 Показан пик окисления ИМЛ, интенсивность которого увеличивается пропорционально концентрации добавляемой субстанции.

Электрохимический сигнал ИМЛ достаточно устойчивый в данных условиях эксперимента и подходит для дальнейшей разработки методики определения исследуемой субстанции.

Список литературы

1. *Parajuli R., Pokhrel P., Lamichane S., Shrestha S. // J. Drug Del. Therap., 2015.– Vol.5.– №3.– P.5–9.– https://doi.org/10.22270/jddt.v5i3.1140.*
2. *M.A.A. Ragab, M.A. Korany, S.M. Galal, A.R. Ahmed. // Bioanalysis, 2018.– Vol.11.– №2.– P.73–84.– https://doi.org/10.4155/bio-2018-0165.*
3. *Y. Liu, Q. Huang, C. Zhang, C. Liang, L. Wei, J. Peng. // J. Electrochem. Sci., 2018.– Vol.13.– P.1484–1494.– doi: 10.20964/2018.02.39.*

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМАТ-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

Н.С. Трифонова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Саранчина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, natalya_trifonova_1996@mail.ru

Бромат оказывает канцерогенное действие на организм человека и способен вызывать рост злокачественных образований. Бромат калия является пищевой добавкой Е924а и используется в качестве улучшителя хлеба и муки, для гашения пены в газированных напитках, в производстве пива, сыра, несмотря на запрет его применения в настоящее время в странах Европы, Канаде, Японии, России. Еще одним из путей его воздействия на человека является употребление питьевой воды, в которой бромат-ионы образуются в процессе обработки и дезинфекции.

В последнее время для определения различных веществ часто используют реагенты, иммобилизованные на твердых носителях. Методики определения бромата с использованием твердой фазы малочисленны. Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения индикатора, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице (ПММ), для разработки твердофазно-спектрофотометрической методики определения бромата.

Для определения бромата выбрали необратимый редокс-индикатор метиловый красный (МК) [1]. Получение ПММ проводили согласно методике, указанной в патенте РФ №2272284. Иммобилизацию индикатора в полимерную матрицу проводили в статическом режиме путем взаимодействия раствора индикатора с матрицей в течение 1 минуты.

Взаимодействие метилового красного, иммобилизованного в ПММ, с анализируемым раствором сопровождалось обесцвечиванием матрицы пропорционально содержанию бромата в растворе вследствие процесса окисления индикатора. В качестве аналитического сигнала выбрали оптическую плотность полиметакрилатной матрицы при 525 нм, соответствующую максимуму поглощения индикатора в матрице.

Заметное влияние на аналитический сигнал оказывает содержание хлороводородной кислоты в анализируемом растворе. Удовлетворительных значений сигнал достигает после контакта матрицы с раствором бромата при концентрации

Таблица 1. Влияние содержания метилового красного в ПММ на параметры градуировочной зависимости определения бромата

Содержание индикатора в ПММ, мг/г	A_{525}	Уравнение градуировочной зависимости	ДОС, мг/л	ПО, мг/л	r
0,049	0,524	A = 0,502 – 0,371 c	0,1–0,50	0,060	0,990
0,087	0,843	A = 0,829 – 0,489 c	0,1–0,75	0,046	0,994
0,132	1,099	A = 1,159 – 0,595 c	0,1–1,00	0,030	0,991
0,162	1,389	A = 1,363 – 0,721 c	0,1–1,00	0,014	0,989
0,179	1,457	A = 1,392 – 0,720 c	0,1–1,00	0,014	0,998

кислоты в растворе 1,0–3,5 моль/л. Оптимальная концентрация кислоты в растворе составляет 1,0–2,0 моль/л.

Исследование влияния времени взаимодействия МК, иммобилизованного в ПММ, с броматом на аналитический сигнал показало, что сигнал достигает максимальных значений при взаимодействии матрицы с раствором в течение 30–40 мин. При определении бромат-ионов с использованием индикатора, иммобилизованного в ПММ, установлено время взаимодействия матрицы с анализируемым раствором 30 мин.

Изучено влияние содержания индикатора в ПММ на аналитические параметры градуировочной зависимости определения бромата. Содержание МК в матрице варьировали путем изменения концентрации рабочего раствора индикатора для процесса иммобилизации в диапазоне 20–90 мг/л. Результаты представлены в табл. 1. Видно, что при содержании МК в матрице равном 0,162 мг/г достигается максимальный диапазон определяемых содержаний (ДОС) и минимальный предел обнаружения (ПО), не изменяющиеся при дальнейшем увеличении содержания индикатора в матрице.

Разработана простая методика твердофазно-спектрофотометрического определения бромата с использованием МК, иммобилизованного в ПММ. Методика позволяет проводить количественное определение бромата в диапазоне концентраций 0,1–1,0 мг/л с пределом обнаружения – 0,014 мг/л.

Список литературы

1. *Васильев В.П. Аналитическая химия. В двух книгах. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа.– М.: Дрофа, 2009.– 366с.*

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТА В ПИЩЕВОЙ СОЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Д.А. Федан, М.К. Пашкевич
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, dmitry061093@mail.ru

Иод является одним из микроэлементов необходимых для нормального и полноценного функционирования организма человека. Его дефицит может приводить к снижению умственного потенциала, а также развитию серьезных заболеваний. Поступление иода в организм осуществляется в основном за счет употребления иодсодержащих пищевых продуктов и воды. На территории Российской Федерации содержание иодирующих добавок в пересчете на иод строго регламентировано и составляет (0,040±0,015) мг/г, поэтому необходим регулярный контроль их содержания, что обуславливает актуальность разработки простого и дешевого метода, по-

зволяющего проводить оперативный контроль содержания иодирующих добавок в пищевой соли. На сегодняшний день для определения количества иода в пищевой соли наиболее часто используется титриметрическая методика ГОСТ Р 51575-2000, однако в последнее время все большую популярность приобретают твердофазные, комбинированные экспресс методы, в особенности твердофазная экстракция со спектрофотометрией.

В данной работе предложен экспресс метод иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения иодата в пищевой соли с использованием полиметакрилатной матрицы (ПММ) в качестве твердофазного экстрагента.

ПММ получали в виде прозрачной пластины толщиной 0,50±0,02 мм из которой нарезали образцы размером 6,0×8,0 мм и массой 0,05 г.

В основе методики определения иодата лежит его окислительно-восстановительная реакция с иодидом в кислой среде.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Для ее осуществления к аликвоте исследуемого раствора содержащей иодат-ионы прибавляли хлороводородную кислоту и избыток иодида калия, разбавляли дистиллированной водой до объема 25 мл, затем в полученный раствор вносили ПММ для экстракции выделившегося в ходе реакции свободного иода. Экстракция иода сопровождается изменением окраски ПММ, в зависимости от количества иодата содержащегося в исследуемом растворе, от бледно-желтой до желто-коричневой (рис. 1).

Спектры поглощения, экстрагированного иода в ПММ имеют два максимума поглощения на длинах волн 365 и 290 нм, что свидетельствует о нахождении иода в ПММ в виде трииодид-иона. ПММ с экстрагированным иодом не теряют интенсивности светопоглощения в течении нескольких месяцев.

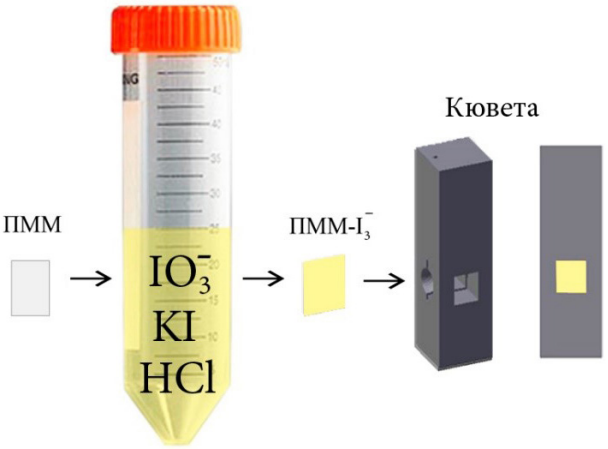


Рис. 1. *Схема определения иодата с использованием ПММ*

При подборе оптимальных условий для определения иодата с использованием ПММ было показано, что наибольшая чувствительность определения достигается при концентрациях в анализируемом растворе иодида калия 0,02 % и хлороводородной кислоты 0,02–0,03 М, при этом оптимальное время контакта ПММ с анализируемым раствором составляет 5 минут. Градуировочная зависимость, построенная при таких концентрациях реагентов, характеризуется пределом обнаружения, рассчитанным по 3-s критерию ПО = 0,03 мг/л, и диапазоном определяемых содержаний в пределах 0,20–3,60 мг/л.

Предложенная иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика была апробирована при определении иодата в пищевой соли различных марок, при этом относительное стандартное отклонение не превышало 4 %. Проверка правильности полученных результатов путем их сравнения с результатами определения по методике, представленной в ГОСТ Р 51575-2000 свидетельствует о том, что иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения иода обеспечивает требуемую точность анализа.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ КАК ИНДИКАТОРА ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНА С В ОВОЩАХ И ФРУКТАХ

К.Р. Хазиева, Р.У. Уалданов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ramazan.ualdanov@mail.ru, kamilya.khazieva@gmail.com

Предъявляемые требования к оценке пищевой ценности продуктов питания ставят перед химиками задачу применения новых высокочувствительных инструментальных методов, позволяющие оценивать основные органические вещества – витамины в минимальных содержаниях – от доли мкг до десятков мг [1–4]. Организм человека и животных практически не синтезирует витамины, поэтому он получает их с пищей: овощами и фруктами. Важным из списка основных витаминов является витамин С, который участвует в основных обменных процессов в организме человека. Содержание витамина С в организме взрослого человека составляет (20–100) мг в сутки, у детей и подростков (30–70) мг. Концентрация витамина в обогащенных продуктах обязана присутствовать (2–10)% суточной нормы. Содержание витамина С в пищевых продуктах меняется в широком диапазоне и, в основном, составляет от 0,03 до 0,10 г/кг [2–4]. **Целью данных исследований** являлась оценка возможности и применения метода инверсионной вольтамперометрии при определении содержания витамина С в овощах и фруктах. В настоящее время определение витамина С (аскорбиновой кислоты) проводят по ГОСТ 24556-89 Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С. Приведенные способы оценки витамина С в пищевых и биологических объектах обладают невысокой чувствительностью, достаточно трудоемкие, используются большие навески и поэтому большой объем реактивов, мало экспрессны. Разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ЮМХ» (г. Томск) методика количественного химического анализа проб детского питания, соков, фруктов, ягод методом инверсионной вольтамперометрии позволяет определять концентрации аскорбиновой кислоты в диапазоне от 0,002 до 25 г/кг с высокой экспрессностью. Проведение измерения с пробоподготовкой составляет около 30 мин. Метод вольтамперометрии компьютеризирован и автоматизирован. Методика имеет широкую область использования: от продуктов детского питания до соков, фруктов. Материалы и отчеты на пропись методики прошли метрологическую экспертизу и согласование в Уральском НИИ Метрологии Госстандарта РФ. В разработанном документе – единственный метод, позволяющий проводить анализы различных видов пищевых и биологических объектов. В разработанном методе сокращены многие показатели: количества применяемых реактивов – 3 (против 10–12 по ГОСТ 24556-89; в используемом стандарте применяются ядовитые вещества, например, сероводород и др.), значительно сокращено время анализа 20–30 мин. Погрешность определения содержания определяемого вещества в различных группах пищевых продуктов составляет 6–19% и диапазон измеряемых содержаний составляет 30–2500 мг/кг (по существующим стандартам погрешность составляет 10–20% для всех вариантов титриметрического метода. Нет диапазона определяемых содержаний. Нами проведена оценка содержания витамина С в различных плодах и овощах. Отмечена тенденция их разрушения в зависимости от времени года.

Список литературы

1. *МУК 2.3.2.721-98 Определение безопасности и эффективности биологически-активных добавок к пище. Методические указания.*
2. *СанПиН 2.3.1.560-96 Гигиенические требования к качеству безопасности п ственного сырья и пищевых продуктов.*
3. *МБТ 5061-89 МЗ СССР Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов.*
4. *Тутельян В.А., Суханов Б.П., Австриевских А.Н., Поздняковский В.Н. Биологически-активные добавки в питании человека.– Томск, 1999.*

БИОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ La(III) И Sm(III)

Ю.Д. Хилло
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев
Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, yulik_vveditevas@mail.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают уникальными химическими и физическими свойствами, благодаря чему широко используются в различных областях промышленности. Для концентрирования РЗЭ из бедных растворов перспективным является сорбционный метод, который позволяет сконцентрировать микрокомпоненты на небольшой массе сорбента и отделить их от сопутствующих макрокомпонентов.

Для концентрирования и определения редкоземельных элементов предложено большое количество сорбентов, но особого внимания заслуживают сорбенты на основе природных материалов растительного происхождения, химически модифицированные ионообменными группами.

Фосфаты образуют малорастворимые соединения с РЗЭ, поэтому в данной работе для извлечения РЗЭ из растворов использованы биосорбенты на основе рисовой (ФС-761), ячменной шелухи (ФС-744, ФС-745) и древесных опилок (ФС-728), модифицированные фосфорнокислыми группами. Биосорбенты получены при обработке материалов растительного происхождения растворами мочевины, диметилформамида и фосфорной кислоты в различных соотношения, в результате чего они характеризуются различной степенью фосфориллирования.

Исследованы сорбционные свойства биосорбентов по отношению к La(III) и Sm(III).

Время установления сорбционного равновесия для биосорбентов по отношению к La(III) и Sm(III) не превышает 10 мин. Максимальная степень извлечения (99%) La(III) и Sm(III) биосорбентами ФС-728, ФС-761, ФС-745 достигается в диапазоне pH 2–6. Снижение степени извлечения при pH<1 связано с увеличением концентрации ионов H^+ в растворе, которые вступают в конкурирующую реакцию с ионообменными фосфорнокислыми группами биосорбентов. При pH>6 снижение степени извлечения связано с конкурирующими реакциями гидролиза лантана(III) и самария(III) в растворе. Для сорбента ФС-744 степень извлечения La(III) Sm(III) не превышает 55%, поскольку данный сорбент, характеризуется низкой степенью фосфориллирования. Сорбционные емкости биосорбентов ФС-728, ФС-761 ФС-745 по отношению к La(III), определенные из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляют 0,7, 0,5 и 0,8 ммоль/г соответственно. Сорбционная емкость биосорбента ФС-744 по отношению к Sm(III) составляет 0,003 ммоль/г.

Для описания изотерм сорбции La(III) биосорбентами ФС-728 и ФС-761 использовали линейный вид уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры для моделей изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха для биосорбентов ФС-728, ФС-761 по La(III)

Параметры	ФС-728	ФС-761
$q_{эксп}$ (мг/г)	97,3	69,5
Уравнение Лэнгмюра		
q_{max} (мг/г)	100	74,1
k_L (л/мг)	0,877	1
R_L	0,0009–0,0071	0,0008–0,0063
R^2	0,9999	0,9996
Уравнение Фрейндлиха		
K_F (мг/г)	34,5	139
n	4,02	1
1/n	0,2489	1
R^2	0,7953	0,9999

Изотермы сорбции La(III) биосорбентами лучше описываются уравнением Ленгмюра с высокими значениями коэффициентов линейной корреляции. Сорбционная емкость, рассчитанная из линейной формы уравнения Лэнгмюра, совпадает со значениями, полученными экспериментально.

Полученные сорбенты использованы для выделения и концентрирования РЗЭ из растворов после пробоподготовки лигнитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00105.

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЕЛИДОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Ф. Хусаинова
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с., профессор Г.Б. Слепченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, albinana0309@mail.ru

Хелидоновая (4-оксо-4Н-пиран-2,6-дикарбоновая) и меконовая (3-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2,6-дикарбоновая) кислоты являются одними из самых важнейших природных соединений γ-пирона, относящиеся к группе флавоноидов. Впервые хелидоновая кислота (ХК) выделена в 1839 году из млечного сока чистотела большого (*Helidonium majus*), откуда и получила свое название. На сегодняшний день имеются данные о содержании хелидоновой кислоты в десятках растительных объектов, таких как: плоды марроканской пальмы, цветках ландыша майского, проростков сорго двуцветного и др. Данную кислоту также получают синтетическим путем из этилоксалата и ацетона. Широкий интерес к хелидоновой кислоте обусловлен не только для использования в промышленности в качестве лигандов металло-органических соединений для их разделения [1], но и с точки зрения перспективного лекарственного вещества, обладающего различными видами биологической активности: обезболивающей, противомикробной, противовоспалительной [2, 4]. Поэтому, целью данной работы являлось обобщение литературных данных о методах определения хелидоновой кислоты в объектах растительного происхождения.

На сегодняшний момент известны следующие методы анализа: титриметрические, оптические и хроматографические.

Наибольшее распространение находят в последнее время различные варианты хроматографии, особенно метод ВЭЖХ, благодаря своей высокой чувствительности, которая достигается использованием УФ, флуориметрического и электрохимического детектирования. При проведение ВЭЖХ используют длину волны 272 нм, который соответствует максимуму поглощения ХК в растительном экстракте, должен быть отчетливый пик и отделяться от примесей, что докажет отсутствие примесей в ХК.

Перспективным электрохимическим методом определения хелидоновой кислоты являются вольтамперометрические методы анализа, благодаря своей высокой чувствительности и низкой стоимостью оборудования. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств веществ.

Исследование электрохимических свойств хелидоновой кислоты, а также ее комплекса с кальцием и медью были описаны в статье [4]. Изучение проводили снятием циклических квадратно-волновых вольтамперограмм на статичной ртутной капле. Показано, что потенциал пика хелидоновой кислоты зависит от pH фонового электролита и данный процесс является кинетически контролируемым, т.е. является обратимым. Была установлена структура комплексов хелидоновой кислоты с кальцием, медью и ванадием. Изучение структуры ХК и полученных на ртутных электродах результатах показало, что ХК может обладать самостоятельной окислительно-восстановительной активностью.

И поэтому разработка методики определения хелидоновой кислоты представляет актуальность для стандартизации сырья и лекарственной формы.

Однако, насколько нам известно электрохимические окислительно-восстановительные свойства хелидоновой кислоты и его координационный потенциал в отношении ионов металлов не исследовались. Кроме того, важно отметить, что окислительно-восстановительное поведение биологически происходящих соединений и активность их хелатов металлов, исследованных электрохимическими методами, могут обеспечить более глубокое понимание их воздействия на различные биологические процессы.

Список литературы

1. *Determination of titanium and zirconium and their separation from each other with chelidonic acid / A.K. Majumdar, S.P. Bag // Analitica chimica acta, 1963.– №28.– С.293–295.*
2. *National Center for Advancing Translational Sciences. Inxight:Drugs.– [Электронный ресурс] – режим доступа: https://drugs.ncats.io/substance/T33U4W5K6O.*

3. *Dhirendra Kumar Singh, Kavita Gulati, Arunabha Ray. Effects of chelidonic acid, a secondary plant metabolite, on mast cell degranulation and adaptive immunity in rats. Available online 9 September 2016.*

4. *Dijana Jadres˘ko, Matija Kaks˘a, and Zora Popovic´. Electrochemical Characteristics of 4-oxo-4 H-pyrandicarboxylic Acid (Chelidonic Acid) and some of its Metal Complexes.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА В ПОЧВАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРИОДАТ-ИОНОВ

К.С. Черных

Научные руководители – к.т.н., доцент С.Ю. Лоханина; к.х.н. Л.В. Трубачева

Удмуртский государственный университет

426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1, KseNia16091998@yandex.ru

Агрохимический анализ почв выполняется при оценке их загрязненности, осуществлении контроля за изменением плодородия, за динамикой изменения ряда агрохимических показателей. По результатам анализа составляются картограммы, показывающие степень их обеспеченности биогенными элементами (P, K, N, Mg), микроэлементами, или потребность почвы в гипсовании и известковании. Одним из важных микроэлементов, оказывающих влияние на почвенные процессы и усиливающих избирательное поглощение ионов из питательных растворов, повышающих устойчивость растений к неблагоприятным факторам внешней среды, является марганец. Марганец в почвах определяют в различных формах: подвижной, обменной, валовой [1]. Валовое содержание определяют, как правило, неразрушающими методами исследования (например, спектроскопическими). Концентрацию остальных форм устанавливают после их извлечения различными экстрагирующими растворами.

Определение содержания подвижного и обменного марганца проводят по нормативным документам [2, 3], допущенным к применению в установленном порядке. Методики предусматривают фотометрическое определение с помощью формальдоксима, в щелочной среде взаимодействующего с Mn^{2+}, с образованием красно-коричневого комплекса (λ_{max} =455 нм, $\varepsilon_{max}=1{,}12\cdot10^4$). Фотометрическое определение ионов Mn(II) в этом случае реализуется в присутствии высоких концентраций аммиака (20 см^3 – 0,6% [3], $\omega(NH_3)\approx1{,}9\%$ [2]). Диапазоны определений по методикам [2, 3] находятся в пределах от 10 до 132 млн$^{-1}$.

Для анализа вод различных типов аттестованные методики предусматривают фотометрирование растворов MnO_4^--ионов. Ионы Mn(II) переводят в перманганат-ионы в кислой среде с помощью сильных окислителей, одним из которых может выступать KIO_4. Молярный коэффициент перманганат-ионов в 5 раз меньше, чем у комплекса Mn(II) с формальдоксимом. То есть определение массовой концентрации Mn(II) в случае оценки аналитического сигнала, обусловленного MnO_4^--ионами, менее чувствительно. Поэтому целью работы является исследование возможности определения ионов марганца в различных формах при низких содержаниях (меньших 10 млн$^{-1}$) фотометрическим методом в присутствии периодата.

На первом этапе разработаны алгоритмы фотометрических определений подвижного и обменного марганца в почвах с предварительным его окислением периодатом калия в кислой среде. На втором этапе исследования получены

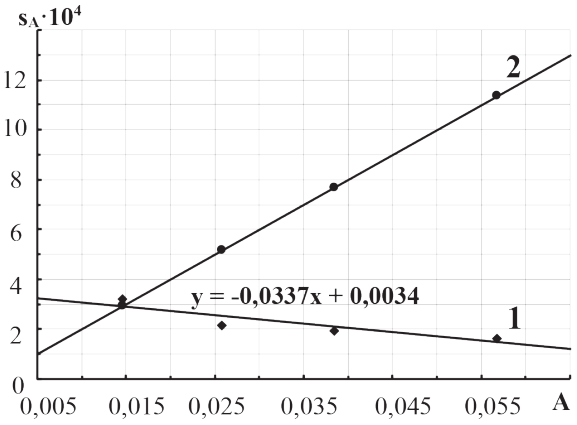


Рис. 1. *Определяемый минимум фотометрического метода определения обменного Mn в почвах: 1 – экспериментальная $s_A = f(A)$, рассчитанная методом наименьших квадратов; 2 – прямая $A = 5 \cdot s_A$*

зависимости $A = f(C)$ от 1 млн$^{-1}$ до нижнего предела диапазона действия методик [2, 3]. В ходе проведения расчетов использовали экспериментальную зависимость $s_A = f(A)$. Мерой определяемого минимума считали координаты точки пересечения прямых $s_A = f(A)$ и $A = 5 \cdot s_A$.

Число концентраций, не предусмотренных методиками измерений для построения градуировочных графиков, выбрано равным четырем, количество параллельных определений – пяти.

В качестве примера на рисунке представлена зависимость, полученная в ходе определения содержания обменного Mn. Абсцисса точки пересечения $A_{min} = 0{,}014$. Рассчитанная по ее значению минимальная концентрация $C_{min} = 2{,}3$ млн$^{-1}$. Таким образом, фотометрический метод определения содержания обменного Mn в почвах в присутствии периодата позволяет определять концентрации от 2,3 млн$^{-1}$, что ниже предела действия методик [2, 3].

Список литературы

1. *Мартынова, М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях (аналитический обзор) / М.В. Мартынова // Экологическая химия, 2012.– 21(1).– С.38–52.*
2. *ГОСТ Р 50685 Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО.– М.: Изд-во стандартов, 1994.– 10с.*
3. *ГОСТ 26486 Почвы. Определение обменного марганца методами ЦИНАО.– М.: Изд-во стандартов, 1985.– 7с.*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Ag(I) БИЛИГАНДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

С.О. Шалда

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

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, svetlana.shalda@yandex.ru

Благодаря своим уникальным химическим и физико-химическим свойствам серебро широко используется в различных областях науки и техники, в частности, в ювелирной и электротехнической промышленности, при получении специальных сплавов и катализаторов. Однако низкое содержание серебра в геологических и промышленных материалах ставит задачу разработки методов концентрирования перед его последующим определением. Среди методов концентрирования наиболее эффективным является сорбционный метод, сочетающий простоту аппаратурного оформления и высокую эффективность. В последнее время для концентрирования цветных и платиновых металлов находят применение химически модифицированные силикагели.

В качестве сорбентов использовали силикагель химически модифицированный меркапто- и аминогруппами в различном мольном соотношении. В качестве основы для синтеза использовали Silica Gel 60 фирмы Merck, а в качестве модификаторов 3-аминопропилтриэтоксисилан и 3-меркаптопропилтриэтоксилан (Aldrich). Характеристики синтезированных сорбентов представлены в табл.1.

Степень извлечения Ag(I) всеми исследованными сорбентами из растворов азотной кислоты при 20 °C и времени контакта фаз 20 мин. практически не зависит от концентрации кислоты и составляет 98–100 % в диапазоне 0,2–6,0 М HCl. При сорбции Ag(I) из растворов хлороводородной кислоты количественное извлечение достигнуто не было, максимальная степень извлечения наблюдалась при концентрации кислоты 0,2 М и составила 90 % для всех исследованных сорбентов.

При сорбции Ag(I) из растворов хлороводородной кислоты время достижения сорбционного равновесия составляет 10 мин. При сорбции Ag(I) из растворов азотной кислоты время достижения количественного извлечения зависит от соотношения меркапто- и аминогрупп на поверхности сорбента и составляет 5 мин. для сорбентов 1 и 2, и 15 мин. для сорбента 3.

Для определения сорбционной емкости билигандных сорбентов были построены изотермы сорбции, представленные на рисунке 1.

Таблица 1. Характеристики сорбентов

Сорбент	Функциональные группы	Концентрация функциональных групп, ммоль/г
Сорбент 1	$-(CH_2)_3-NH_2$ $-(CH_2)_3-SH$	1,41 0,52
Сорбент 2	$-(CH_2)_3-NH_2$ $-(CH_2)_3-SH$	0,87 0,95
Сорбент 3	$-(CH_2)_3-NH_2$ $-(CH_2)_3-SH$	0,48 1,20

Сорбционная емкость сорбентов 1, 2 и 3 по Ag(I), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции составила 0,50, 0,93 и 1,14 ммоль/г соответственно, и практически совпадает с количеством привитых меркаптогрупп на поверхности, что подтверждает предположение об извлечении Ag(I) за счет комплексообразования с меркаптогруппами сорбентов. Изотермы сорбции проанализированы на соответствие математическим моделям Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

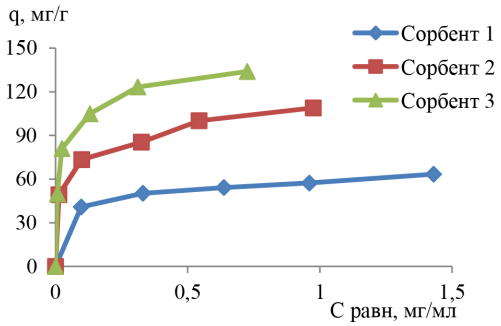


Рис. 1. *Экспериментальные изотермы сорбции Ag(I) из 2 М раствора HNO_3*

Билигандные сорбенты, имеющие на поверхности аминогруппы, более эффективно извлекают Ag(I) из растворов вероятно за счет снижения гидрофобности поверхности этих сорбентов по сравнению с меркаптосиликагелем. При этом из растворов хлороводородной кислоты Ag(I) извлекается менее эффективно, чем из азотнокислых растворов из-за высокой устойчивости хлоридных комплексов серебра.

ПОДБОР СТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ МЕТОК ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

П.Г. Шевелева, Е.П. Христунова, Е.В. Дорожко
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

В последнее десятилетие возрос интерес к проведению электрохимических анализов для количественного определения молекул-мишеней в клинических и биологических образцах [1, 2]. Электрохимические сенсоры, основанные на сигнале от наночастиц (НЧ) металлов, представляют собой новую тенденцию в аналитической химии [2]. Конъюгаты, состава металлические НЧ-антитела, часто используются в качестве электрохимических маркеров, благодаря их биоспецифическому связыванию с молекулами-мишенями. НЧ серебра ввиду уникальным оптическим, химическим, а также электрохимическим свойствам широко используются среди различных наночастиц металлов. Несколько факторов влияют на стабильность и биологическую активность НЧ до связывания с биомолекулами. В работе особое внимание было уделено оптимизации процедуры синтеза НЧ серебра, а также сравнительная оценка влияния стабилизаторов на электрохимические свойства наночастиц. Высокомолекулярные природные и синтетические соединения в основном используются в качестве стабилизаторов для предотвращения агрегации НЧ и защиты их от коагулирующего действия электролитов. Недавние публикации подтверждают, что крахмал и бычий сывороточный альбумин (БСА) могут быть использованы в качестве стабилизатора для НЧ серебра [3, 4].

На начальном этапе исследований НЧ серебра были синтезированы двумя методами. Растворы НЧ серебра исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и УФ-спектрофотометрией. После завершения синтеза, НЧ серебра были стабилизированы крахмалом и БСА. Полученные конъюгаты были протестированы на агрегативную устойчивость, раствором хлорида натрия, концентрацией в 10 раз выше порога быстрой коагуляции. Такая концентрация была использована для оценки

Таблица 1. Определение защитного числа с различными стабилизаторами коллоидного серебра

Стабилизатор, исходная концентрация %	Восстановитель	Порог коагуляции NaCl, моль • $л^{-1}$	Размер НЧ серебра, нм	Защитное число коллоидного серебра, г/г (теоретическое)
Крахмал, 0,5	Цитрат натрия	0,1	10–14	13,4
БСА, 0,5	Боргидрид натрия	0,2	5–10	3,2

защитного действия стабилизаторов. Результаты определения защитного числа с различными стабилизаторами коллоидного серебра представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что значения между защитными числами и порогом коагуляции стабилизаторов различны. Применительно к нашему эксперименту, БСА обладает лучшей стабилизирующей способность, меньший стабилизирующий эффект оказывает крахмал. Эти данные характеризуют защитную способность стабилизаторов только в отношении конкретных экспериментальных условий и, в частности, для НЧ серебра. Значение защитного числа зависит от ряда факторов: дисперсии, метода синтеза НЧ, природы восстановителя, pH среды. В связи с этим для решения практических задач стабилизации НЧ необходимо проводить такую оценку с учетом конкретных задач исследования.

Список литературы

1. *Wang R., Liu W.D., Wang A.J., Xue Y., Wu L., Feng J.J. / A new label-free electrochemical immunosensor based on dendriticcore-shell AuPd@Au nanocrystals for highly sensitive detection of prostate specific antigen. // Biosens. Bioelectron, 2018.– Vol.99.– P.458–463.*
2. *Wan Y., Zhou Y.G., Poudineh M., Safaei T.S., Mohamadi R.M., Sargent E.H., Kelley S.O. / Highly specific electrochemical analysis of cancer cells using multi-nanoparticle labelling. Angew. // Chem. Int. Ed., 2014.– Vol.53.– P.13145–13149.*
3. *You C.C., Chompoosor A., Rotello V.M. / The biomacromolecule-nanoparticle interface. // Nano Today, 2007.– Vol.2.– P.34–43.*
4. *Gnanadhas D.P., Thomas M.B., Thomas R., Raichur A.M., Chakravortty D. / Interaction of silver nanoparticles with serum proteins affects their antimicrobial activity in vivo. // Antimicrob. Agents Chemother, 2013.– Vol.57.– P.4945–4955.*

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБАМИДА С п-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

А.И. Щеголева

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.С. Писарева

ПАО «КуйбышевАзот»

445007, Россия, г. Тольятти, ул. Новозаводская 6

Тольяттинский государственный университет

445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская 16, as.mail2012@yandex.ru

Карбамид является одним из самых широко используемых азотных удобрений, составляющим значительную долю на мировом рынке. Важное значение имеет возможность надежного определения содержания карбамида в технологических пробах с целью контроля производственного процесса. Традиционным методом определения малых концентраций карбамида является фотометрический метод, основанный на реакции карбамида с п-диметиламинобензальдегидом (п-ДМАБА) с образованием основания Шиффа, окрашенного в зелено-желтый цвет. Метод получил широкое распространение благодаря высокой чувствительности и возможности проведения реакции при комнатной температуре.

Многими исследователями было отмечено [1, 2], что для применения данной реакции в фотометрическом анализе следует учитывать ряд особенностей, связанных с равновесием реакционной системы. Конденсация альдегида с карбамидом обратимо связана с кислотным гидролизом основания Шиффа. Для определения карбамида требуется тонкий подбор условий, обеспечивающих высокую интенсивность и стабильность аналитического сигнала.

Цель данной работы состояла в оптимизации условий фотометрического определения карбамида в промышленных выбросах. Исследования проводились на спектрофотометре UNICO 1201. Анализируемые растворы объемом 50,0 см^3 содержали 1,0 мг карбамида и 500 мг п-ДМАБА (если не указано иное). Фотометрирование проводили через 20 минут после смешения реагирующих веществ относительно раствора сравнения, содержащего все применяемые реактивы, кроме карбамида, при длине волны 440 нм.

Изучено влияние концентрации п-ДМАБА на оптическую плотность в диапазоне концентраций от 100 до 1500 мг в анализируемом растворе. Установлено, что с увеличением концентрации п-ДМАБА оптическая плотность возрастает. Оптимальная концентрация альдегида должна определяться исходя из необходимого предела обнаружения карбамида. Кроме того, следует учитывать возрастающий сигнал фона, так как п-ДМАБА поглощает в области 440 нм (e_{440}=55).

Существенное влияние на выход продукта реакции оказывает pH раствора, обеспечивающий протонирование альдегида и активацию карбонильного центра, каталитирование конденсации альдегида с карбамидом и гидролиз получаемого основания Шиффа. Зависимость оптической плотности от pH раствора представлена на рисунке 1. При снижении pH оптическая плотность раствора снижается, что свиде тельствует о сдвиге равновесия в сторону гидролиза основания Шиффа. Следует отметить, что

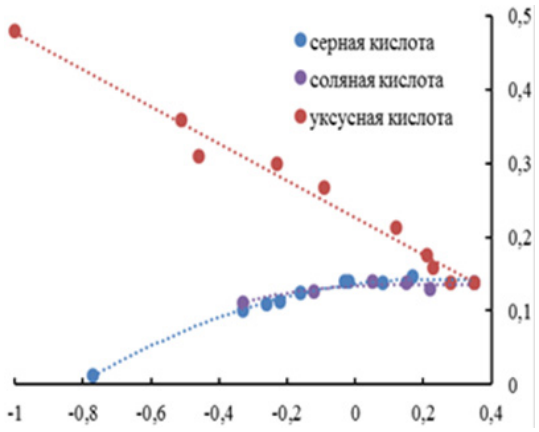


Рис. 1. *Зависимость оптической плотности от pH раствора*

внесение в раствор уксусной кислоты приводит к значительному возрастанию оптической плотности, что приводит к снижению предела обнаружения карбамида.

Эффективным приемом, позволяющим увеличить выход продукта в кислотно-катализируемой реакции, является введение в раствор мицелл анионногенных ПАВ. В работе [3] отмечено, что применение мицеллярного катализа позволяет снизить предел обнаружения гидразина в 5 раз и на порядок концентрацию п-ДМАБА. Нами установлено, что при введении в анализируемый раствор лаурил-сульфата натрия в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,25 М значительно увеличивается оптическая плотность раствора; при концентрации лаурилсульфата натрия 0,08 М предел обнаружения карбамида снижается в 4 раза при уменьшении концентрации альдегида в 2 раза. Кроме того, определено, что при введении в раствор 500 мг п-ДМАБА, 3,5 М уксусной кислоты, 0,08 М лаурил-сульфата натрия достигается предел количественного определения карбамида 0,05 мг, что значительно ниже, чем в [4]. Дальнейшая оптимизация методики будет направлена на возможность ее применения для определения карбамида в сточных водах и воздухе рабочей зоны.

Список литературы

1. *Cline R.C., Fink R.M. // An. Chem., 1956.– Vol.28.– №1.– P.47–52.*
2. *Roijers A.F.M., Tas M.M. // Clin. Chim. Acta, 1964.– Vol.9.– P.197–202.*
3. *Яцимирский А.К., Яцимирская Н.Т., Кривова С.Б. // Журн. общ. химии, 1992.– Т.62.– №4.– С.916.*
4. *ПНД Ф 14.1:2:3:4.155-99 Количественный химический анализ вод. Методика определения содержания мочевины в питьевых, при-родных и сточных водах фотометрическим методом.– М: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2014.– 16с.*

РАСЧЁТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ХОЛИНХЛОРИДА

И.В. Юрченко, А.А. Касаткина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.В. Фомина

Ангарский государственный технический университет
665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского 60, ivan.yurchenko@list.ru

Холинхлорид (ХХ) – высокоэффективная добавка в корм сельскохозяйственных животных, компонент медикаментов. Сегодня Россия импортирует ХХ [1, 2]. Его производят в виде водного раствора 70–75 масс.% или в твёрдом виде. Исходными реагентами для синтеза ХХ являются: триметиламин (ТМА), хлороводород, этиленоксид (ЭО). Известно несколько способов синтеза ХХ [2, 3]. Синтез из гидрохлорида триметиламина и оксида этилена в водной среде в присутствии катализаторов (ТМА, щёлочь) является наиболее простым и эффективным [2]:

$$(CH_3)_3NHCl + C_2H_4O \rightarrow [(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]^+Cl^-.$$

При этом неисключены и побочные реакции (табл. 1).

Практическая реализация химического производства основана на термодинамических и кинетических расчётах протекающих реакций. В открытой печати о производстве ХХ информации недостаточно. Выполнение расчёта тепловых эффектов основной и побочных реакций синтеза ХХ явилось целью данного этапа работы.

Таблица 1. Тепловые эффекты реакций в газовой фазе, кДж/моль

$(CH_3)_3NH^+ + C_2H_4O \rightarrow [(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]^+$, $\Delta H^0_r = -132{,}0$ кДж/моль

$C_2H_4O + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH$, –87,1	$C_2H_4O + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2OH$, –113,9

Таблица 2. Средние энергии разрыва связей, кДж/моль [5, 6]

Связь	Справочник [5]	По Мелвин-Хьюзу [6]	По Коттреллу [6]	По Полингу-Сыркину [6]	Принятые в расчёте
C–H	413	413,0	378,6	357,98	396,0
N–H	391	385,0	352,7	348,5	381,0
O–H	463	438,0	–	–	450,5
C–C	**346**	331,8	277,0	**262,30**	344,0
C–O	358	333,1	322,6	314,0	344,5
C–N	305	275,7	232,2	323,8	297,0
C–Cl	339	318,0	–	293,0	328,0

Таблица 3. Теплоты образования по средним энергиям связей

№	Уравнение реакции	$\Delta H^0_{r,298}$, кДж/моль	
		расчет	табл. [4]
1	$2C_{гр} + 3H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightarrow HOCH_2CH_2OH_{(г)}$	–381,5	–389
2	$2C_{гр} + 5/2H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} + 1/2Cl_{2(г)} \rightarrow ClCH_2CH_2OH_{(г)}$	–258,8	–
3	$2C_{гр} + 2H_{2(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow ClCH_2CH_2Cl_{(г)}$	–136,0	–130*
4	$2C_{гр} + 3H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(г)}$	–230,3	–235
5	$2C_{гр} + 5/2H_{2(г)} + 1/2Cl_{2(г)} \rightarrow CH_3CH_2Cl_{(г)}$	–107,6	–112
6	$2C_{гр} + 3H_{2(г)} \rightarrow CH_3CH_{3(г)}$	–79,1	–85
7	$3C_{гр} + 4H_{2(г)} \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_{3(г)}$	–111,8	–104
8	$C_{гр} + 5/2H_{2(г)} + 1/2N_{2(г)} \rightarrow CH_3NH_{2(г)}$	–20,0	–23
9	$2C_{гр} + 7/2H_{2(г)} + 1/2N_{2(г)} \rightarrow (CH_3)_2NH_{(г)}$	–20,7	–19
10	$3C_{гр} + 9/2H_{2(г)} + 1/2N_{2(г)} \rightarrow (CH_3)_3N_{(г)}$	–21,4	–24

Расчёт тепловых эффектов химических реакций при наличии справочных данных выполняют по теплотам образования или сгорания реагентов и продуктов. К сожалению, для хлорида триметиламмония, этиленхлоргидрина и ХХ справочных данных по теплотам их образования в широком доступе нет. В таких случаях прибегают к методам приближённого расчёта: по энергиям связей, по методу поправок, по теплотам сгорания с привлечением термических характеристик отдельных групп атомов и связей. В таблице 1 представлены результаты расчёта теплот реакций с использованием энергий разрыва связей для газообразных веществ ($\Delta H^0_{f,298}$ (ЭО)=–52,6 кДж/моль [4]).

В справочной литературе приведены несколько рядов средних энергий связей для органических соединений, энергий диссоциации двухатомных и многоатомных молекул на атомы и радикалы. Разброс между данными разных авторов по средним энергиям связей достигает 80 кДж/моль (табл. 2). Расчёты теплот реакций синтеза ХХ выполнены по значениям энергий связей, представленным в последнем столбце таблицы 2. Возможность их использования проверена на ряде реакций (табл. 3) с известными значениями теплот образования. В дальнейшем планируется выполнить термодинамические расчёты для условий, приближенных к реальному производству ХХ.

Список литературы

1. *Каталог продукции ООО «Химпром», г. Кемерово.– Инт-т ресурс: https://extream.ru/PRO-DUKTSIYA_4.htm (дата обращ. 25.10.18).*
2. *Козловский Р.А. Теоретические основы управления селективностью в промышленных каталитических процессах оксиэтилирования. Дисс. ... д.х.н.– М.: РХТУ, 2011.– 306с.*
3. *Алексеев Н.Ф., Егоров А.М., Ливен А.В. и др. Способ поучения холинхлорида. Изобретение № 938386/23-4. 1965. Бюллетень № 23.*
4. *Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой.– СПб.: Иван Фёдоров, 2003.– 240с.*
5. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии.– Киев: Наукова думка, 1987.– 832с.*
6. *Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин.– Л.: Химия, 1974.– 200с.*

Подсекция 3.1 Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

РОЛЬ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В СОЗДАНИИ НОВОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА

К.А. Леонов

ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4, leonov_k90@mail.ru

Сегодня физико-химические методы анализа приобретают все большее значение для разработки и испытаний новых высокоэффективных и безопасных лекарственных средств. Получившие распространение в различных отраслях качественный и количественный анализы играют важную роль в фармацевтическом контроле качества, доклинических и клинических исследованиях инновационных фармакологически активных соединений. Физико-химические методы, основанные на использовании как физических, так и химических свойств веществ часто имеют ряд преимуществ перед классическими химическими методами – высокая чувствительность, избирательность, экспрессность, возможность унификации и автоматизации [1].

Государственная Фармакопея (ГФ), регламентирующая лишь фармацевтический анализ лекарственных средств, содержит десятки общих статей и разделов по физико-химическим методам.

С переизданием ГФ эти статьи существенно перерабатываются и дополняются с учетом современных достижений в области теории и практики фармацевтического анализа.

Одними из важнейших стадий разработки нового лекарственного препарата являются доклинические исследования на животных и клинические исследования с привлечением здоровых добровольцев и пациентов, основная цель которых заключается в оценке безопасности и специфической биологической активности для решения вопроса о возможности последующей регистрации препарата. Ключевое значение имеют физико-химические методы анализа в ходе исследований токсичности, фармакокинетики, фармакодинамики, иммунобезопасности и т.д., позволяющих определить безопасные и эффективные дозы и схемы введения препарата для показания и противопоказания его к применению [2].

В настоящей работе показано применение множества различных современных физико-химических методов анализа в разработке и испытаниях инновационного антитромботического лекарственного средства. Новое соединение, полученное в лаборатории органического синтеза ООО «Ифар» (г. Томск), представляет собой производное индолинона – 2-[2-[5-(гидроксиметил)-3-метил-1,3-оксазолидин-2-илиден]-2-цианоэтилиден] индолин-3-он (кодовое наименование – GRS). Разработанный антиагрегант с новым механизмом действия дополнительно обладает антигипертензивными и кардиопротекторными свойствами.

В процессе разработки методов контроля качества новой фармацевтической субстанции и дальнейшего включения их в проект нормативной документации использовали следующие физико-химические методы: для определения подлинности – ИК- и УФ-спектроскопию, ЯМР- и масс-спектрометрию, для количественного определения действующего вещества – потенциометрическое титрование, примесей – ВЭЖХ с УФ-детектированием, для количественного определения остаточных органических растворителей – газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектированием. Для контроля качества готовой лекарственной формы при определении подлинности, количествен-

ного содержания, однородности дозирования и высвобождения in vitro в тесте «Растворение» применяли ВЭЖХ с УФ-детектированием. Все аналитические процедуры валидировали согласно международным требованиям ICH Q2B.

Для количественного определения GRS в плазме крови, моче и тканях органов лабораторных животных использовали метод ВЭЖХ с УФ- и масс-спектрометрическим детектированием [3]. По результатам количественного содержания в биообразцах рассчитывали фармакокинетические параметры, в результате чего удалось определить абсолютную и относительную биодоступность вещества, скорость и степень его выведения, установить вид готовой лекарственной формы, дозу и путь введения. Инновационное антитромботическое лекарственное средство в настоящий момент находится на стадии клинических испытаний.

Список литературы

1. *Глущенко Н.Н. Фармацевтическая химия: Учебник для студ. сред. проф. учеб. заведений. Под ред. Т.В. Плетеневой.– М.: Издательский центр «Академия», 2004.– 384с.*
2. *Жердев В.П., Литвин А.А. // Фармакокинетика и фармакодинамика, 2005.– №2.– С.10–13.*
3. *Леонов К.А., Вишенкова Д.А., Бакибаев А.А. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2017.– Т.17.– №3.– С.451–459.*

ЭКСТРАКЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.Ж. Абилхан, Ж.Ж. Салимгереева, А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н. Г.Я. Губа

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

На сегодняшний день в медицинской практике широко используются лекарственные средства растительного происхождения, имеющие малую токсичность и мягкость действия, которые можно применять длительное время без вреда для организма [1]. К таким веществам относится и лабазник вязолистный (Лб).

В последнее время большой интерес уделяется поиску и созданию новых ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий при переработке растительного сырья. Одним из перспективных направлений считают применение микроволнового излучения [2].

Лекарственные растения не только обладают ценными лечебными свойствами, но и являются источником для получения лекарственных средств. Присутсвующие в разных растениях флавоноиды представляют собой полифенольные соединения, обладающие антивирусными, антиаллергическими и противовоспалительными свойствами.

Цель данного исследования – определение оптимальных условий экстракции флавоноидов из лабазника вязолистного в условиях микроволнового облучения (МВО).

В качестве объектов исследования использовали Лб, предварительно измельчённый и пропущенный через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. В качестве экстрагента для извлечения флавоноидов использовали водно-спиртовые смеси различной концентрации. Соотношение Лб:экстрагент составляло 0,5 г : 30 мл. Экстракцию проводили в мультимодальном реакторе в колбе, соединённой с обратным холодильником при мощностях 80 Вт, 280 Вт, и на водяной бане при температуре 80 °С. Экстракты фильтровали через воронку Бюхнера в колбу Бунзена и полученные водно-спиртовые извлечения вливали в мерную колбу, вместимостью 50 мл и доводили до метки. Экстракты исследовали методом УФ-спектроскопии, предварительно разбавив их водно-спиртовым раствором с соотношением 0,5 мл экстракта:10 мл водно-спиртовый раствор (таблица 1). Как аналог для сравнения эффективности методики использовали водяную баню.

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что при 70 %-ной концентрации водно-спиртовой смеси метод не оказывает существенного влияния на экстракцию флавоноидов из Лб.

Таблица 1. Экстракция Лб водно-спиртовым экстрагентом в условиях МВО

Условия экстракции					Результаты спектрофотометрического анализа образцов	
Водно-спиртовый экстрагент, % спирта	Соотношение ЛРС : экстрагент	Соотношение р-р : растворитель	Время, мин.	Вт, (в.б.);	λ, нм	D (оптич. плотн.)
25	0,5 : 30	0,5 : 10	15	В.б.	272	1,777
25	0,5 : 30	0,5 : 10	15	80	272	1,843
25	0,5 : 30	0,5 : 10	15	280	272	1,934
40	0,5 : 30	0,5 : 10	15	280	272	3,1
70	0,5 : 30	0,5 : 10	15	280	272	1,515
70	0,5 : 30	1 : 10	15	в.б.	272	2,768
70	0,5 : 30	1 : 10	15	80	272	2,684
40	0,5 : 30	1 : 10	15	80	272	2,949
25	0,5 : 30	1 : 10	15	80	272	3,718

В случае экстракции флановоидов из Лб в условиях МВО при 80 Вт оптимальным является 25%-ный водно-спиртовый раствор.

Изучена кинетика экстракции флавоноидов 25%-ным экстрагентом при 80 Вт и показано, что оптимальное время экстракции составляет 7–10 мин. Полученные результаты позволяют выбирать требуемые условия экстракции.

Список литературы

1. *И.В. Шилова, И.А. Самылина, Н.И. Суслов Разработка ноотропных средств на основе растений Сибири // Томск: Издательство «Печатная Мануфактура», 2013.– С.268.*
2. *В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья // Химия растительного сырья, 2014.– №4.– С.21–42.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОЙ ЭМУЛЬСИИ МАСЛА ОБЛЕПИХОВОГО (*Hippophaes oleum*) И РАСТВОРА КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА ДЛЯ НАРУЖНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Н.Л. Адильжанова, Х.Б. Нугуман

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.В. Фигуринене

Карагандинский государственный медицинский университет

110000, Казахстан, г. Караганда, ул. Гоголя 40, adilzhanova@kgmu.kz

Введение. В фармацевтике перспективным считается использование наноразмерных частиц лекарственных средств, сопоставимых с размерами биомишеней, для усиления терапевтического эффекта [1], например применение наночастиц серебра уже доказало эффективность при лечении различных заболеваний [2]. Известным лекарственным препаратом является также масло облепиховое, как полностью натуральный продукт с широким спектром терапевтического действия. Объединение двух лекарственных препаратов, один из которых является гидрофильным, а другой липофильным, для усиления лечебного эффекта (синергизма), представляет определенный научный и технологический интерес.

Целью данного исследования является подбор оптимального соотношения масла облепихового и раствора коллоидного элементного серебра для получения устойчивой эмульсии наружного применения с улучшенными антибактериальными свойствами.

Методика эксперимента. Для получения устойчивой к расслоению эмульсии использо-



Фото 1.

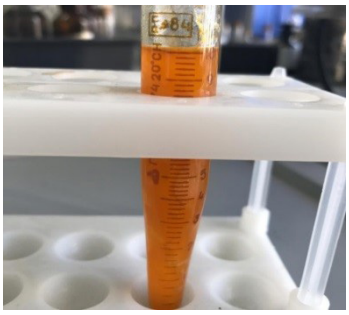


Фото 2.

вали аптечный препарат Масло облепиховое (*Hippophaes oleum*), аптечный препарат Протаргол (раствор коллоидного серебра, 1%), сухой агар для микробиологических исследований в качестве эмульгатора, бидистиллированную воду. Концентрации компонентов в суммарном объеме эмульсии 10 мл представлены в таблице 1.

Для смешивания компонентов эмульсии применяли лабораторный шейкер. Эмульсию готовили таким образом, чтобы соотношение гидрофильной и гидрофобной фаз было 1:1. Растворы агара готовили с предварительным набуханием. Во всех опытах число повторностей равно двум.

Результаты и их обсуждение. В опыте №1 расслоение фаз происходит через 5 минут (фото 1), так как водная фаза содержит относительно большое количество частиц элементного серебра с большим атомным весом и оседает быстро. В опытах 2–4 расслоение происходит довольно быстро (примерно через 5–15 минут), образования геля не происходит (фото 1). При высоких концентрациях агара (опыты 5–7) об-

Таблица 1.

N опыта	Масло облепиховое, мл	Концентрация Протаргола, %	Концентрация агара, %
1.	50	0,5	–
2.	50	0,01	0,1
3.	50	0,25	0,1
4.	50	0,5	0,1
5.	50	0,01	0,5
6.	50	0,25	0,5
7.	50	0,5	0,5

разуется устойчивый гель, который не разрушается через 10 суток и более (фото 2). Возможно продление «жизни» получаемой эмульсии с применением натурального эмульгатора агара за счет использования свежеприготовленного раствора наноразмерного серебра вместо аптечного Протаргола.

Таким образом, были подобраны оптимальные соотношения получения устойчивой эмульсии масла облепихового, Протаргола и природного эмульгатора агара для наружного применения.

Список литературы

1. *Брикунова О.Я. // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 29 Мая – 1 Июня 2017.– Томск: НИ ТПУ, 2017.– С.243–244.*
2. *Галдецкая К.А., Христунова Е.П. // Материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 21 – 24 Мая 2018.– Томск: НИ ТПУ, 2018.– С.311–312.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ГЕПАРИНСОДЕРЖАЩИХ ИНЪЕКЦИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Н.В. Асеева, Д.А. Вишенкова
Научный руководитель – Д.А. Вишенкова

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

Гепарин – является уникальным природным антикоагулянтом крови, одним из старейших лекарств по сей день широко используемым в медицинской практике.

Качество каждого препарата или субстанции, выходящих на рынок к потребителю, его упаковка, условия и срок хранения, а также методы контроля качества устанавливаются согласно Государственной Фармакопее РФ. Однако, невзирая на широкое применение гепарина во врачебной практике в Государственной Фармакопее РФ XIV 2018 года, отсутствуют статьи на лекарственные препараты и субстанцию, которые содержат его в качестве действующего вещества. В связи с этим, определение качества гепаринсодержащих инъекционных препаратов является целью настоящего исследования.

Для этого определен ряд показателей согласно ГФ РФ XIV [1], а именно растворимость, цветность, плотность, мутность, pH, температура разложения, показатель преломления (индекс рефракции), угол вращения.

Проведено исследование микробиологической чистоты инъекционных препаратов гепарина согласно ОФС 1.2.4.0002.18 Государственной Фармакопеи РФ XIV 2018 года.

Подтверждена структура гепарина физико-химическим методом анализа – спектрометрии в инфракрасной области.

Проверялось качество исследуемой субстанции гепарина, методом капиллярного электрофореза [2]. По результатам электрофоретических исследований, выявлено что, гепарин используемый в работе, не содержит примесей.

Методом УФ-спектроскопии определено количественное содержание гепарина. По результатам проведенных исследований, предложена методика определения гепарина в комплексе с не использованным ранее хининиминовым катионным красителем толуиленовым синим, поскольку гепарин не поглощает в УФ области.

Изучено поведение комплекса Нер : ТС от pH. Выявлено, что при добавлении Нер в воде, HCl и в NaOH наблюдается смещение полосы поглощения красителя.

По разнице полос поглощения ТС, комплекс Нер : ТС определено, что при использовании 1 мМ раствора HCl наблюдается наибольшее смещение полосы поглощения комплекса Нер : ТС относительно полосы поглощения ТС.

С помощью метода молярных отношений был установлен состав комплекса гепарин-краситель 1 : 2 в 1 мМ HCl.

Подобраны рабочие условия для определения гепарина в модельных растворах, предложена методика его количественного определения. Для разработки методики определения гепарина в комплексе с толуиленовым синим в фоновом растворе 1 мМ соляной кислоты, записаны спектры поглощения в области от 400 до 800 нм в зависимости от концентрации гепарина. По полученным экспериментальным данным построен график зависимости интенсивности оптической плотности от концентрации гепарина. В диапазоне концентраций гепарина от 6 до 24 мг/л график носит линейный характер. Правильность методики количественного определения гепарина в модельных растворах проверялась методом «введено-найдено». Согласно проведенным исследованиям количественное содержание гепарина в лекарственных препаратах соответствует заявленному в инструкции.

Установлены значения нижнего предела количественного определения гепарина в лекарственных препаратах, а также предела обнаружения по разработанной спектрофотометрической методике с использованием красителя ТС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» 4.5752.2017/БЧ от 01.01.2017.

Список литературы

1. *Государственная фармакопея Российской Федерации XVI издание Том 1 [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://resource.rucml.ru/feml/pharmacopia/14_1/HTML/index.html — (Дата обращения: 05.12.2018).*
2. *Электронный ресурс: http://docs.cntd.ru/document/902119674. Министерство здравоохранения и социального развития РФ. Письмо от 8 сентября 2008 года №03И-578/08 «О контроле качества посторонних примесей в препаратах гепарина.*

ВЫДЕЛЕНИЕ ВАНИЛИНА, ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

О.А. Бастрыгина, Е.А. Ефременко
Научный руководитель – к.х.н, доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oab11@tpu.ru , eae19@tpu.ru

Ванилин представляет собой синтезированные бесцветные кристаллы с соответствующим запахом бензальдегида. Брутто формула ванилина: $C_8H_8O_3$. Синтезируемый 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид используется в пищевой, фармацевтической промышленности, применяется при изготовлении парфюмерной продукции [1]. С другой стороны, он способен накапливаться в печени и в больших концентрациях привести к летальному исходу (LD_{50}: крысы, перорально, 2 г/кг) [2]. Для определения ванилина в пищевых продуктах используются хроматографические, спектрофотометрические методы и метод капиллярного анализа. Данных по определению бензальдегида в биологическом материале отсутствуют.

Целью данной работы являлось изучение оптических свойств ванилина и выделение его из биологического материала.

В рамках исследования был выделен ванилин из препарата «Ванилин кристаллический» (ГОСТ 16599-71) методом двухкратной экстракции с дальнейшим выпариванием досуха. В качестве экстрагента использовали хлороформ. В результате были получены белые игольчатые кристаллы с запахом ванилина. Идентификацию продукта проводили методом ИК-спектроскопией на приборе Cary600 (Agilent, США) и установили подлинность вещества. Оптические свойства ванилина изучали в спиртовом растворе. Для исследования готовили модельные спиртовые растворы с концентрацией ванилина, М: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6. В работе использовали 96% этиловый спирт, который применяется в качестве основного растворителя в практике судебной медицинской экспертизы. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряли на спектрофотометре Cary60 (Agilent, США) в кюветах с толщиной рабочего слоя 10 мм в диапазоне длин волн $\lambda = (200–400)$ нм. Установлено, что в электронных спектрах анализируемого вещества наблюдаются полосы поглощения с максимумами значений, нм: 230,0; 279,0; 309,0, что соответствует литературным данным. По полученным данным построили калибровочный график по методу наименьших квадратов и рассчитали уравнение прямой для длины волны 279 нм: $y = 0{,}7506x + 0{,}3209$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0{,}95$.

Следующим этапом работы было определение ванилина в биологическом материале. В качестве биологического материала была выбрана говяжья печень. Методика заключалась в следующем: в биоматрицу (5 г печени) помещалось исследуемое вещество в различных концентрациях, мг: 5; 7,5; 10; 12,5; 15. Далее жидкие извлечения собирали в пробирку и повторяли настаивание в экстрагирующем агенте (этиловый спирт 96%). Собранные фракции извлечений исследовали методом ТСХ на пластинках Sorbifil с УФ-детектированием. Полученные на пластинках пятна элюировали в этаноле в течение 10 минут. Содержание бензальдегида в элюате определяли спектрофотометрически при длине волны 279 нм на УФ-вид. спектрофотометре Cary60 (Agilent, США) в кюветах с толщиной рабочего слоя 10 мм. Используя уравнение прямой определили количество ванилина в биологическом материале.

Таким образом, в ходе исследований были

изучены оптические свойства 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида методом электронной спектрофотомерии в этиловом спирте и определили количество. Полученные данные могут быть использованы для разработки методики определения ванилина в биологическом материале.

Список литературы

1. *Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О., Малинка Е.В., Теслюк О.И. Твёрдофазно ю люминесцентное определение 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида в коньяках и бренди [Электронный ресурс].– // URL:ttp://www.rusnauka.com/43_DWS_2015/Chimia/6_203179.doc.htm (Дата обращения: 25.01.2019).*
2. *Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н., Доронин С.Ю. Фотометрическое определение анилина и его мононитропроизводных с п-диметиламинокоричным альдегидом. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1996.– Т.39.– №6.– С.33–35.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ БАКТЕРИЙ *Acinetobacter calcoaceticus*

М. Бирюков, А.П. Чернова, Е.В. Плотников

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, biryukov.mm@ya.ru

Фармакологические препараты на основе солей лития находят применение в терапии психических расстройств на протяжении многих лет. Показана эффективность соединений лития при биполярном расстройстве, в регуляции иммунных реакций, при заболеваниях сердечно-сосудистой системы. В настоящее время существует большое количество работ, в которых изучается взаимодействие ионов лития с системами организма человека и животных [1]. Известны работы [2, 3], в которых описано влияние хлорида лития на культуры микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus thuringiensis*, *Listeria monocytogenes*. Показано, что введение LiCl оказывало ингибирующее действие на ферментные и транспортные системы микроорганизмов, но в ряде случаев было отмечено стимулирование роста бактерий. Однако исследования органических солей лития на метаболизм и жизнеспособность бактерий в литературе не описаны.

Целью данной работы является исследование влияния органических соединений лития на жизнеспособность бактерий в условиях стресса.

Для исследований был использован штамм углеводородокисляющих бактерий *Acinetobacter calcoaceticus*, выделенный из загрязненной нефтепродуктами почвы. В качестве органических соединений были выбраны литиевые соли пировиноградной и аскорбиновой кислот.

На первом этапе исследования проводили на мясопептонном бульоне (МПБ), который является благоприятной для роста бактерий средой. Содержание солей лития в колбах со средой составляло, ммоль/л: 0 (контрольный образец); 1,28; 12,77; 21,28. Культивирование проводили в течение 24 часов в термостате-шейкере (90 об/мин, 27 °С). Количественный учет бактерий проводили по методу Коха.

На втором этапе исследования изучали рост бактерий в условиях стресса, на обедненной питательной среде – физиологическом растворе. Условия культивирования и содержание солей лития не отличались от вышеописанных.

Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

По результатам экспериментов с бактериями

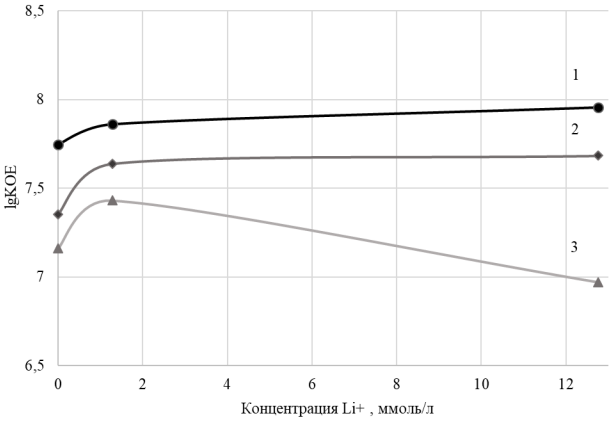


Рис. 1. *Зависимость количества бактерий от концентрации пирувата (1, 2) и аскорбата лития (3) на физиологическом растворе*

Acinetobacter calcoaceticus выявлен ингибирующий эффект органических соединений лития на благоприятной питательной среде. В условиях стресса наблюдается стимулирующий эффект пирувата лития и ингибирующее действие соли аскорбиновой кислоты. Угнетение роста бактерий на МПБ связано с ингибированием ионом лития метаболических ферментов. Незначительное увеличение количества бактерий при использовании физиологического раствора в качестве среды объясняется участием пирувата лития в важных обменных процессах клетки. Ингибирующий эффект аскорбата лития вызван возможным прооксидантным эффектом аниона.

Список литературы

1. *Плотников Е.Ю., Силачев Д.Н, Зорова Л.Д., Певзнер И.Б., Янкаускас С.С., Зоров С.Д., Бабенко В.А., Скулачев М.В., Зоров Д.Б. // Биохимия, 2014.– Т.79.– №8.– С.932–943.*
2. *Cox L.J., Dooley D., Beumer R. // Food Microbiology, 1990.– Vol.7.– P.311–325.*
3. *Hui Rong Li, Wei Ming Liu, Shi Jing Cheng, Yang Jiang // Advanced Materials Research, 2014.– Vol.955–959.– P.445–449.*

ОЦЕНКА ФЕРМЕРСКОГО МОЛОКА, РЕАЛИЗУЕМОГО В САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ, КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАТУРАЛЬНОГО СЫРНОГО АРОМАТИЗАТОРА

А.В. Борисова, К.В. Поликарпова
Научный руководитель − к.т.н., доцент А.В. Борисова

Самарский государственный технический университет
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 133, +7(846)332-27-13, polik.ksu@yandex.ru

Для производства натурального сырного ароматизатора необходимо исследовать молоко на сыропригодность, т.е. его способность к свёртыванию, образованию сгустка надлежащей плотности, а также способность к брожению и созданию среды, необходимой для развития и

Таблица 1. Химический состав и физико-химические свойства фермерского молока

№	Название молока	Белок/ Жир	Значение pH	Кислотность, °Т	Плотность, кг/м^3	Сычужная проба, 1%
1	ПлемСовхоз-Кряж, Корова Чёрно-пёстрая, тип Самарский	3,3 г, 2,6%	6,43	14	1029,6	Сгусток с гладкой поверхностью, упругий на ощупь, без глазков
2	Димитровка, Нефтегорский район, Корова полевая, породы красно-пёстрая, чёрно-пёстрая	3,7 г, 2,9%	6,56	16,5	1031,4	Сгусток с гладкой поверхностью, упругий на ощупь, без глазков
3	Димитровка, Нефтегорский район, Козы белые, рогатые, короткошёрстные	3,7 г, 3,0%	6,47	19	1031,4	Сгусток с гладкой поверхностью, упругий на ощупь, без глазков
4	Августовка, Большечерниговский район, корова породы чёрно-белая	3,9 г, 3,6–4%	6,56	15	1031,5	Сгусток с неровной поверхностью, мягкий на ощупь, вспучен, с наличием глазков, дряблый или хлопьевидный
5	Хрящевка, Козы белые рогатые	3,5 г, 4–6,1%	6,51	13,5	1031,9	Сгусток с гладкой поверхностью, упругий на ощупь, без глазков

деятельности полезных микроорганизмов и прежде всего молочнокислых бактерий.

Ферментно-модифицированную сырную массу, которая является основой для будущего натурального сырного ароматизатора, получают из сыропригодного молока. Свёртывание в молоке обусловлено ферментным гидролизом связи между фенилаланином и метионином в полипептидной цепи к-казеина. В результате чего образуется гелевая структура казеинат-кальцийфосфатного комплекса. Если тепловая обработка молока перед свёртыванием (пастеризация, ультрапастеризация) проведена правильно, то образование сгустка происходит, но при несоблюдении параметров (значение pH, кислотность, температура) технологии получения, молоко может не свернуться. В таблице 1 представлены данные исследуемых образцов.

По результатам таблицы 1 установлено, что свёртываемость молока не зависит от вида животного и его породы. Также выявлено, что в козьем молоке содержание белка и массовой доли жира больше, чем в коровьем; кислотность козьего молока выше коровьего, а значение плотности в пределах нормы у каждого вида молока.

Из табл. 1 следует, что 90% из 5 исследованных образцов фермерского молока способны к образованию сгустка. Поэтому при выборе фермерского молока для получения вкусоароматических добавок в лабораторных условиях необходимо тщательно подходить к оценке его свойств.

Для приготовления сыра и натурального сырного ароматизатора можно использовать фермерское молоко. Предпочтительнее использовать молоко соответствующее нормативным значениям pH, титруемой кислотности, плотности и органолептических показателей молока.

Список литературы

1. *Алифанова Ю.П., Востроилов А.В., Алифанов С.В. Влияние породы и качества молока // Вестник Воронежского государственного аграрного университета, 2010.– С.342–345.*
2. *Прошкина Т.Г., Белов А.Н., Одегов Н.И., Шалимова Е.В. Влияние сезонных особенностей состава молока на сыропригодность // Сыроделие и маслоделие, 2010.– №3.– С.28–31.*
3. *Благодарина Л. М. Сыропригодность молока // Димитровоград, Технологический институт – филиал ФГБОУ ВПО «Ульяновская государственная сельскохозяйственная академия им. П.А. Столыпина», 2014.– С.30–33.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА ПО ОТНОШЕНИЮ К СУПЕРОКСИД-АНИОН-РАДИКАЛУ

К.А. Братишко[1,2], М.В. Зыкова[2], Е.Е. Буйко[1,2], Л.А. Логвинова[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, Kr-1295@mail.ru

Существование всех живых организмов связано с поглощением и утилизацией молекулярного кислорода в дыхательной цепи митохондрий. В ходе присоединения к его молекулярной триплетной форме одного электрона образуется набор интермедиатов, таких как гидропероксид, супероксид-анион радикал и др. С одной стороны, они являются триггерами многих физиологических процессов (передача внутриклеточного сигнала, образование биологически активных веществ, обладающих гормональной активностью). С другой же, при нарушении баланса между синтезом и утилизацией активных форм кислорода (АФК), наблюдается экспоненциальный рост их концентрации. В результате мишенями их действия становятся эссенциальные вещества клеток (например, липиды, углеводные компоненты плазмалеммы и др.). Появляются так называемые «дефектные молекулы», которые искажают многие физиологические процессы.

Таким образом, окислительный стресс является предрасполагающим фактором многих заболеваний, таких как сахарный диабет, забо-

левания печени, сердца, почек и др. Поэтому в настоящее время природные антиоксиданты (АО) приобретают все большее значение в профилактике и лечении таких заболеваний, обусловленных неконтролируемой активацией свободнорадикального окисления, как атеросклероз, ишемические поражения миокарда и др. Перспективной группой таких веществ являются гуминовые кислоты, представляющие собой сложные высокомолекулярные полифункциональные, полиморфные соединения, обладающие высокой биологической активностью, в том числе и антиоксидантной. Существует большое число методов оценки антиоксидантной активности: спектроскопические, фотометрические, волюмометрические и др. Нами был использован специфический биологический тест, основанный на использовании нитросинего тетрозолия (НСТ) с неферментативной генерацией супероксид-анион-радикала.

Таким образом, целью работы является сравнительная оценка антирадикальной активности ГК торфа по отношению к анион-радикалу кислорода.

Объектами исследования являлись ГК 8 различных видов торфа, из которых 4 верховых и 4 низинных вида, выделенные 0,1 моль/л раствором натрий гидроксида. Инкубационная смесь имела общий объем 1000 мкл и содержала: KH_2PO_4 – KOH буфера концентрацией 20 ммоль (pH 7,4), ФМС (6 мкмоль), НАДН (75 мкмоль), НСТ (50 мкмоль). Исследуемые ГК вводили в модельную систему в виде водных растворов, их конечные концентрации составляли: 2,5; 5; 10; 20; 40; 100; 200 мкг/мл.

Способность ГК подавлять реакцию супероксид-анион-радикала (O_2^-) – зависимого восстановления нитросинего тетразолия (НСТ) оценивали по величине эффективности ингибирования данной реакции (в %). Антирадикальную активность оценивали по показателю IC_{50} – концентрация исследуемых ГК, при которой скорость реакции восстановления НСТ уменьшалась в 2 раза.

Исследование антирадикальной активности в отношении анион-радикала кислорода по реакции восстановления НСТ до формазана показало, что ГК взаимодействуют с супероксид-анион-радикалом в диапазоне концентраций от 2,5 до 200 мкг/мл. Показатели IC_{50} для исследуемых образцов ГК составили: 5; 36,25; 5; 7; 100; 16,25;17,5; 18,25 мкг/мл. Наибольшую активность показали образцы верховых видов торфа: сфагново-мочажинного, магелланикум и фускум. Значение показателя IC_{50} для них было достигнуто при значительно меньшей концентрации ГК, что позволяет сделать вывод об их более высокой антирадикальной активности по сравнению с низинными видами торфа.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что все исследуемые образцы ГК обладают прямым антирадикальным эффектом в отношении супероксид-анион-радикала в широком диапазоне концентраций, а также были установлены средне-эффективные концентрации для исследуемых образцов ГК каждого образца.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ pHLIP-ОПОСРЕДОВАННОГО НАКОПЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ОПУХОЛИ

О.Я. Брикунова[1], А.Н. Ванеев[3], В.А. Науменко[3], А.С. Семкина[3], Т.Р. Низамов[3], М.А. Абакумов[3]
Научный руководитель – к.б.н., доцент А.Г. Першина[1,2]

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

[3]Национальный исследовательский технологический университет
119049, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 4, osy_23@mail.ru

В связи с высокими перспективами использования наночастиц для терапии и диагностики злокачественных новообразований, большое внимание в настоящее время уделяется разработке систем для адресной доставки наночастиц в опухоль. В данных системах используются различные векторные молекулы, которые способствуют удерживанию наночастиц в опухоли

за счет специфических взаимодействий. Одной из перспективных стратегий доставки является использование pH-зависимого выстраивающегося пептида pHLIP. pHLIP чувствителен к изменению pH среды. При локальном закислении межклеточной pH (ниже 7,0) — характерном свойстве многих солидных опухолей — pHLIP меняет свою конформацию и встраивается в мембрану клетки [1]. Важно отметить, что ввиду уникальности каждой опухоли варьирование выраженности маркера, используемого для адресной доставки наночастиц, может оказывать большое влияние на эффективность их накопления. Установление зависимости эффективности адресной доставки наночастиц от выраженности маркера является важной задачей.

Целью настоящей работы было изучить зависимость накопления наноматериала на основе наночастиц оксида железа, конъюгированных с pHLIP, в опухоли от значения внутриопухолевой pH.

В работе использовали магнитные наночастицы оксида железа со среднем диаметром ~11 нм, модифицированные полиэтиленгликолем, и ковалентно конъюгированные с пептидом pHLIP (МНЧ-pHLIP). Исследование проводили на мышах линии Balb/c с подкожно привитой аденокарциномой молочной железы 4T1. МНЧ-pHLIP в фофсфатно-солевом буфере (PBS) внутривенно вводили животным опытной группы; животным контрольной группы вводили PBS. Накопление наночастиц в опухоли исследовали методом магнитно-резонансной томографии через 2, 4 и 24 часа после введения. Значение pH внутри опухоли измеряли с помощью pH-чувствительного наноэлектрода. Количественную оценку накопления магнитных наночастиц в опухолевой ткани проводили на основании определения содержания ионов железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП).

Через 4 часа после внутривенного введения МНЧ-pHLIP на T2-взвешанных изображениях опухолей наблюдали подавление сигнала, которое усиливалось через 24 часа, и свидетельствовало о накоплении наночастиц в опухоли. Накопление наночастиц в опухоли было подтверждено данными АЭС-ИСП. Так через 24 часа после введения МНЧ-pHLIP в гомогенатах опухолей животных опытной группы наблюдали повышение концентрации ионов Fe, по сравнению с группой контроля. Однако эффективность накопления значительно варьировала между индивидуальными животными. Анализ показал, что концентрация железа в опухоли, определенная по данным АЭС-ИСП, коррелировала с измеренным значением внутриопухолевой pH ($R^2 = 0,99$; $p = 0,01$).

Таким образом, накопление наночастиц, модифицированных pH-зависимым встраивающимся пептидом, в опухоли рака молочной железы мыши 4T1 линейно зависело от значения внутриопухолевой pH.

Список литературы

1. *Adochite R.C., et al., Targeting breast tumors with pH (low) insertion peptides. Mol Pharm., 2014.– 11– P.2896–2905.*

СПОСОБНОСТЬ ПОЛИСАХАРИДОВ БЕРЕЗЫ (*Betula pendula Roth.*, *Betula pubescens Ehrh.*) СВЯЗЫВАТЬ ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ В МЕХАНИЗМЕ ИХ ГИПОЛИПИДЕМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Е.Е. Буйко[1,2], О.А. Кайдаш[2], К.И. Ровкина[1,2]
Научные руководители – д.фарм.н. М.В. Белоусов; к.биол.н., доцент В.В. Иванов

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, buykoevgen@yandex.ru

Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются основной причиной смертности в развитых странах [1]. Наряду с сахарным диабетом, ожирением и метаболическим синдромом, одной из основных причин ССЗ является атеросклероз, а дислипидемии диагностированы у 17% населения мира [2]. Несмотря на широкий арсенал лекарственных средств для лечения атеросклероза и его осложнений, проблема терапии атеросклероза еще полностью не решена ввиду побочных эффектов или недостаточной эффективности липид-корригирующих средств в конкретных случаях. Остается актуальным поиск новых эффективных и малотоксичных веществ, в том числе растительного происхождения, способных снижать уровень атерогенных липидов, а также новых мишеней их действия. Согласно данным литературы, полисахариды (ПС) растений и грибов оказывают гипохолестеринемическое и гиполипидемическое действия [3] преимущественно за счет связывания желчных кислот (ЖК) в кишечнике и снижения их энтерогепатической циркуляции с уменьшением уровня холестерола в организме.

Целью работы является изучение способности полисахаридов, полученных из листьев березы (*Betula pendula Roth.*, *Betula pubescens Ehrh.*), сорбировать ЖК в экспериментах in vitro.

К 1 мл раствора ЖК (холевая, дезоксихолевая, таурохолевая или гликохолевая кислоты) (1,2 мМ раствор натриевой соли) добавляли 10 мг ПС или 10 мг препарата сравнения холестирамина (секвестрант ЖК). Контрольная проба не содержала ПС и холестирамин. Пробы инкубировали 60 минут при 37 °С и центрифугировали при 25 000 g 30 минут, затем пропускали через концентратор Vivaspin 20 ПЭС 10 кДа (Sartorius, Германия). В профильтрованной жидкости определяли количество не связавшихся ЖК спектрофотометрически ферментативным циклическим методом с использованием набора «ТВА» («Randox», Великобритания). Далее, рассчитывали количество ЖК, связываемых 10 мг ПС или холестирамина, и связывающую способность для каждой ЖК.

При оценке результатов использовали проверку на соответствие выборок нормальному закону распределения по критерию Шапиро-Вилка, достоверность различий была оценена непараметрическим критерием Манна-Уитни с использованием программ Microsoft Excel 2007 (Microsoft Corp., США) и SPSS Statistics 17,0 (IBM, США). Различия считались достоверными при $p < 0,05$. Результаты представлены в виде медианы (Me) и квартилей (Q1–Q3).

Установлено, что 10 мг ПС связывает 0,50 (0,44–0,52) мкмоль холевой, 0,74 (0,73–0,76) мкмоль дезоксихолевой, 0,57 (0,53–0,59) мкмоль гликохолевой и 0,58 (0,51–0,60) мкмоль таурохолевой кислот. Связывающая способность ПС для ЖК составляла от 42,2 до 52,9%, что несколько ниже, чем у холестирамина (от 74,5 до 99,3%). По способности связываться с ПС ЖК располагались в ряд: дезоксихолевая → гликохолевая → таурохолевая → холевая.

На основании гидрофильно-гидрофобного индекса ЖК подразделяют на гидрофильные, обладающие гепатопротекторными свойствами, и гепатотоксичные гидрофобные [4]. Связывающая способность ПС более выражена для гидрофобной дезоксихолевой кислоты (51,6 (51,3–52,9) %). Таким образом, полисахариды, полученные из листьев березы, подобно холестирамину связывают ЖК и, в большей степени, гидрофобную дезоксихолевую кислоту.

Список литературы

1. *Heidenreich P.A. et al. // Circulation, 2011.– Vol.123.– №8.– P.933–944.*
2. *Catapano A.L., Reiner Z., De Backer G. et al. // Eur. Heart J., 2011.– Vol.32.– №14.– P.1769–1818.*
3. *Mengome L.E. et al. // British Journal of Pharmacology and Toxicology, 2014.– №5(6).– P.186–193.*
4. *Тюрюмин Я.Л., Шантуров В.А., Тюрюмина Е.Э. // Acta Biomedica Scientifica, 2011.– №4–2(80).– С.347–352.*

ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОКСИЧНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ ЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ

А.М. Игнатова
Научный руководитель – д.м.н., профессор М.А. Землянова

ФНЦ Медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения
614990, Россия, г. Пермь, ул. Монастырска 82, iampstu@gmail.com

В практике изучения токсичности веществ в нанодисперсной форме используются гистологические изображения, полученные методами оптической микроскопии, а также изображения, полученные средствами электронной микроскопии. Их описательная характеристика не информативна с точки зрения сопоставления результатов, поэтому повышение информативности таких исследований является катальной задачей.

Цель исследования определить способы повышения информативности исследований токсичности наноразмерных искусственных частиц использованием анализа изображений.

Для того, чтобы оценить морфометрические параметры на основе известных подходов, был разработан алгоритм обработки гистологических изображений, представленный на рис. 1.

Показателем токсического повреждения живых тканей является степень альтерации ядер клеток, наличие признаков апоптоза клеток и некротических образований. Повреждения ядер, зафиксированные при цифровой съемке, отличаются от показателей нормы прежде всего перепадом насыщенности окрашивания в зоне повреждения (рис. 2, а и б). Эти перепады при бинаризации изображения отображаются как незаполненные пространства (рис. 2, в) внутри проекции силуэта ядра клетки. При подсчете общих морфометрических данных, например, диаметра ядра и его площади, программными средствами эти признаки повреждений могут быть корректированы (рис. 2, г).

В качестве метода определения состояния тканей в работе использовался метод построения диаграмм Вороного [1]. Построение диаграммы Вороного позволяет разбить плоскость на многогранники в соответствии с точками на этой плоскости, таким образом, что разбитие происходит наиболее рационально относительно точек. В работе при построении диаграмм ядра клеток приняты за точки, а полученные многоугольники за усредненные очертания клеток. От-

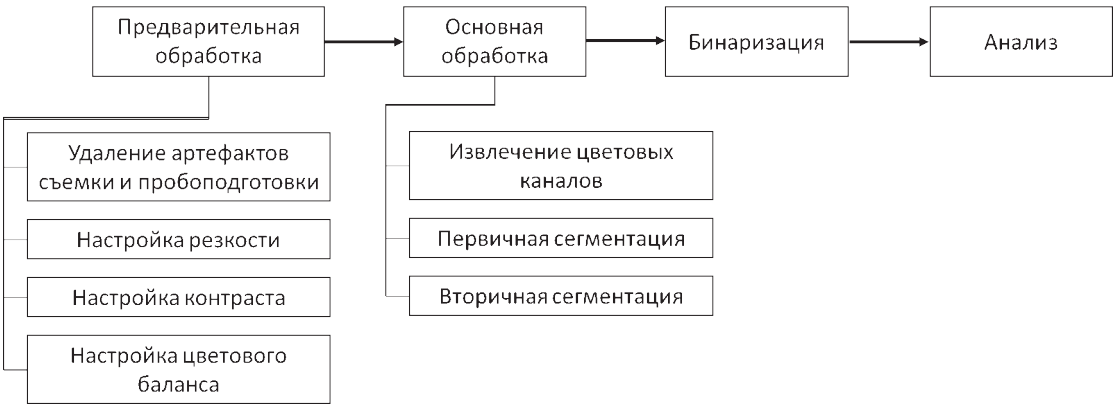


Рис. 1. *Алгоритм обработки гистологических изображений*

клонения будут выражаться двумя возможными вариантами: первый – преобладание многогранников меньшего размера, второй – большего размера, относительно установленного контроля.

Таким образом, представлены способы повышения информативности исследований токсичности наноразмерных искусственных частиц использованием анализа изображений через ступенчатый алгоритм и использование метода построения диаграмм Вороного.



а б в г

Рис. 2. *Изображение ядра гепатоцита при цифровой обработке изображения (×400):*

а – оригинал изображения ядра без повреждений, б – оригинал изображения ядра с повреждениями (стрелками отмечены перепады в окрашивании), в – проекция ядра после бинаризации без обработки, г – проекция ядра после бинаризации с обработкой

Список литературы

1. *Землянова М.А., Степанков М.С., Игнатова А.М., Сибирцев Р.С. Исследование и оценка острой токсичности и кумулятивных свойств нанодисперсного оксида алюминия при пероральном поступлении // Вестник Пермского университета. Серия: Биология, 2018.– №3.– С.313–317.*

ЭКСТРАКЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ АЛЬФРЕДИИ ПОНИКШЕЙ И КНЯЖИКА СИБИРСКОГО В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ (МВО)

А.М. Ипокова, Ж.Ж. Салимгереева, А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н. Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alina-m1997@mail.ru

В последние десятилетия люди активно используют лекарственные средства, полученные из растительного сырья, при различных заболеваниях, что обусловлено их малой токсичностью, отсутствием побочных эффектов при длительном применении.

Флавоноиды – полифенольные соединения, которые присутствуют в различных растениях. Они обладают противовоспалительными, антиаллергическими, антивирусными свойствами. По антиоксидантной активности флавоноиды превосходят витамины С, Е и каротиноиды [1].

Микроволновое излучение достаточно активно используется при экстракции различных низкомолекулярных органических соединений из природного органического сырья, прежде всего растительного [2].

Цель данного исследования – определение оптимальных условий экстракции флавоноидов из альфредии поникшей и княжика сибирского в условиях МВО.

В качестве объектов исследования использовали альфредию поникшую (Ал) и княжик сибирский (Кн), предварительно измельчённые и пропущенные через сито диаметром отверстий 0,5 мм. В качестве экстрагента для извлечения флавоноидов использовали водно-спиртовые смеси различной концентрации. Экстракцию проводили в СВЧ-камере в колбе, соединённой с обратным холодильником. После этого полученное извлечение отфильтровывали через бумажный фильтр с помощью водоструйного насоса, далее помещали раствор в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки экстрагентом соответствующей концентрации. Экстракты исследовали методом УФ-спектроскопии. Результаты представлены ниже в таблице 1.

Из приведённых данных следует, что оптимальное соотношение Ал:экстрагент составляет 1 : 40, при этом с увеличением разбавления экстракция возрастает. Увеличение мощности с 80 Вт до 280 Вт не приводит к увеличению экстракции флавоноидов из Ал.

Важным параметром, влияющим на экстракцию флавоноидов из ЛРС является концентрация водно-спиртовой смеси. Оптимальная

Таблица 1. Экстракция Ал. и Кн. водно-спиртовым экстрагентом в условиях МВО

Условия экстракции				Результаты спектрофотометрического анализа образцов			
Водно-спиртовый экстрагент	Соотношение ЛРС : экстрагент		Вт, (в.б.)	γ, нм		D (оптич. плотн.)	
	Ал	Кн		Ал	Кн	Ал	Кн
25%	–	1 : 30	в.б.	–	325	–	1,764
25%	0,5 : 20	1 : 30	80	284	325	2,742	1,832
40%	0,5 : 20	1 : 30	80	288	325	2,434	1,640
10%	0,5 : 20	1 : 30	80	287	322	3,012	1,693
95%	0,5 : 20	–	80	290	–	1,864	–
95%	1 : 40	–	80	289	–	2,318	–
95%	1 : 30	–	80	289	–	1,608	–
95%	1 : 20	–	80	283	–	1,477	–
95%	0,5 : 20	–	280	283	–	1,477	–
25%	–	1 : 15	80	–	325	–	1,881
25%	–	1 : 22	80	–	326	–	1,716
25%	–	0,5 : 22	80	–	325	–	1,383

концентрация водно-спиртовой смеси для экстракции флавоноидов из Ал. составляет 10%. Отметим, что при экстракции при обычном нагреве оптимальным экстрагентом является 95% спирт.

Для Кн. оптимальным экстрагентом – 25% спирт. При обычных условиях аналогичный оптимальный экстрагент.

Таким образом, подобраны оптимальные условия проведения микроволновой экстракции для трав Ал и Кн.

У Ал. полосы поглощения находятся в диапазоне (283–290 нм), что соответствует полосам поглощения флавонов, а у Кн. полосы поглощения находятся в пределах (322–326 нм), что показывает наличие флавонолов [1].

Список литературы

1. *И.В. Шилова, И.А. Самылина, Н.И. Суслов Разработка ноотропных средств на основе растений Сибири // Томск: Издательство «Печатная Мануфактура», 2013.– С.268.*
2. *В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья // Химия растительного сырья, 2014.– №4.– С.21–42.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОДЫ-СЫРЦА С АДСОРБИРОВАННЫМ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Ж.Н. Кайнарбаева, А.М. Картай, Б.К. Доненов

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.Б. Умерзакова

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»

050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, zhaniya_90nk@mail.ru

В последние годы проведение исследований по разработке новых биоразлагаемых ПАВ и поиск новых видов альтернативного сырья для их создания становится крайне актуальным. Среди доступных исходных материалов для производства биоразлагаемых ПАВ биомасса микроводорослей имеет хороший потенциал по следующим причинам: более высокие темпы роста, чем источники наземной биомассы; способность фиксировать газообразный CO_2 до органических веществ с использованием солнечной энергии при выращивании в самых разных климатах и

Таблица 1. Условия получения биомассы Спирулины в различных питательных средах

Основной биогенный элемент питательной среды	Барботиро вание среды	t среды, °С	Содержание биомассы, г/л	
			начальное	конечное
$NaHCO_3$	воздух + CO_2	21,5	0,208	1,66
сода-сырец/CO_2		23,4	0,191	3,63

на почвах; способно хранить солнечную энергию в богатых энергией соединениях, таких как липиды; отсутствие прямой конкуренции за земледелие и способность использовать соленые источники воды.

Нами проводятся работы по созданию сырьевой базы биоразлагаемых ПАВ из биомассы Спирулины в условиях Казахстана и микроводорослей Казахстанских озер. В качестве объектов исследований выбраны кроме биомассы Спирулины, полученной путем автофототрофного культивирования штамма из мировой коллекции культуры, хранящейся в Норвежском Институте Водных Исследований, и массово производимой среди промышленно освоенных в мире культур микроводорослей [1], биомасса микроводоросли Botryococcus и образованной на ее основе органического материала из озера Балхаш [2], а также биомасса дикой культуры микроводоросли из безымянного содового озера вблизи лесхоза Сугур Павлодарской области.

Следует отметить, что возможность использования биомасс микроводорослей для разработки на их основе каких-либо производств, в первую очередь, определяется продуктивностью биомассы. В настоящей работе приводятся результаты работ по варьированию альтернативными ресурсами основных биогенных элементов, а именно источника углерода в питательной среде для увеличения выхода биомассы микроводорослей. В качестве питательной среды использовали среду Заррука: макроэлементы (г/л) – $NaHCO_3$, 8,0; KNO_3, 2,0; $(NH_4)_2HPO_4$, 0,12; NaCl, 1,0; карбамид, 0,02; Na_2EDTA, 0,08; + дистиллированная вода, а также микроэлементы (г/л) – Na_2EDTA, 0,5; H_3BO_3, 2,86; $MnCl_2 \times 4H_2O$, 1,81; $ZnSO_4 \times 7H_2O$, 0,222; $CuSO_4 \times 5H_2O$, 0,079; MoO_3, 0,015; NH_4VO_3, 0,02296; $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$, 0,04398; $K_2Cr_2(SO_4)_4 \times 24H_2O$, 0,0960; $NiSO_4 \times 7H_2O$, 0,04398; $Na_2WO_4 \times 2H_2O$, 0,01794; $Ti(SO_4)_3$, 0,040), в которой товарный $NaHCO_3$ замещен эквивалентным количеством раствора природной соды-сырца, предварительно подвергнутая абсорбции CO_2 дымового газа угольной электростанции (сода-сырец/CO_2). Время выращивания микроводоросли составляло 17 дней в условиях естественного освещения при температуре окружающего воздуха 20–30 °С. Среду аэрировали с помощью подачи чистого воздуха или смеси газа CO_2 с воздухом. Для работы использовали соду-сырец, добываемую промышленным способом в Танатарских озерах (Кулиндинская степь, Алтайский край), в которой массовая доля Na_2CO_3 составляла 32,6 %. После абсорбции в соде-сырце происходит трансформация карбоната натрия в бикарбонат натрия согласно общеизвестному уравнению: $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow 2NaHCO_3$, и содержание бикарбоната по данным рентгенофазового анализа (в виде троны $Na_2CO_3 NaHCO_3$) достигает 52 %. Установлено, что использование соды-сырца/CO_2 вместо $NaHCO_3$ при неизменности всех остальных биогенных элементов состава Заррука в питательной среде положительно влияет на процессы роста и образования биомассы Спирулины: ростовые характеристики в случае соды-сырца/CO_2 превосходят аналогичные показатели в сравнении со случаем, когда основным биогенным элементом выступает пищевая сода (см. таблицу 1).

Исходя из полученных данных, данная питательная среда может быть рекомендована для выращивания биомассы микроводорослей в укрупненных масштабах.

Список литературы

1. *Kainarbayeva Zh.N., Kartay A.M., Sarieva R.B., Donenov B.K., Umerzakova M.B. // Хим. журн. Казахстана, 2018.– №3.– С.133–144.*
2. *Donenov B.K., Imanbekov K., Kainarbayeva Zh.N., Joldassov A.M., Kozybayev A. // Новости науки Казахстана, 2015.– №4.– С.55–73.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ N-АЦЕТИЛ-L-ЦИСТЕИНА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.А. Кривошеина, В.А. Попова
Научный руководитель – д.х.н, профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aak139@tpu.ru

Традиционно N-ацетил-L-цистеин (NAC) используется для лечения заболеваний дыхательных путей, а внутривенное введение NAC широко используется при лечении отравления парацетамолом [1]. Но в последнее время было обнаружено, что он также способствует лечению рака, СПИДа и некоторых других тяжелых заболеваний [2]. В связи с этим возникает необходимость его количественного определения.

Существующие на данный момент методы определения NAC, такие как спектрофотометрия, хроматография и флуориметрия зачастую требуют длительной подготовки, а их аппаратура и эксплуатационные расходы слишком дороги для обычного анализа. По сравнению с этими вариантами, в аналитических методах электрохимическое обнаружение является привлекательным методом из-за его простоты, низких затрат и высокой чувствительности.

Таким образом, целью данной работы является обнаружение сигнала и подбор условий для вольтамперометрического определения NAC.

Исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (г. Томск, Россия), в трехэлектродной ячейке, при постоянно-токовом режиме развертки потенциалов. В качестве рабочего электрода использовали ртутный электрод. Электродом сравнения и вспомогательным электродом выступали платиновый и хлоридсеребряный электроды соответственно.

Для первичной оценки электрохимических свойств NAC была получена циклическая вольтамперограмма окисления-восстановления в фосфатном буфере с pH 6,86 (KH_2PO_4, Na_2HPO_4) на ртутном электроде. При потенциалах Еп=–0,354 В и Еп=–0,265 В регистрировали аналитический сигнал окисления и восстановления на ртутном электроде соответственно (рисунок 1).

Также была исследована зависимость интенсивности аналитического сигнала NAC от pH фонового электролита. Эксперимент проводился на катодной развертке в условиях постоянно-токовой вольтамперометрии. Было установлено, что катодный сигнал NAC сильно зависит от pH фонового электролита. При значении pH фонового электролита от 2,03 до 5,06 наблюдались наибольшие значения тока восстановления NAC. Максимальное значение достигается при pH 2,03. При смещении pH в нейтральную и щелочную сторону интенсивность тока уменьшается. Сигнал NAC с максимальной интенсивностью был получен в кислой среде. Однако, при pH 2,03 и 3,21 потенциал сигнала смещен в более отрицательную сторону на 0,1 В. Поэтому, в качестве рабочего был выбран pH 4,07.

Полученные данные будут использованы в дальнейших исследованиях, в том числе при разработке методики определения NAC в биологических объектах.

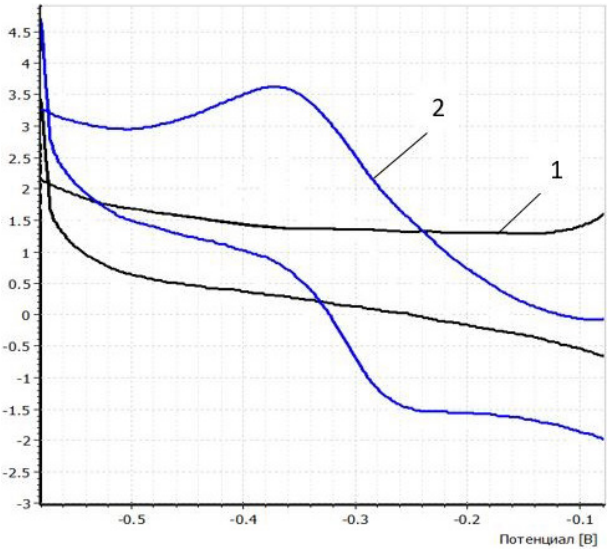


Рис. 1. *Циклическая вольтамперограмма NAC на ртутном электроде в фосфатном буфере (pH = 6,86), W = 60 мВ/с (1 – фоновая линия, 2 – NAC (C = 1 • 10⁻⁴ М))*

Список литературы

1. *Kelly G.S. // Alternative Medicine Review, 1998.– Vol.3.– №2.– P.114–127.*
2. *Vries D.N., Flora D.S. // J Cell Biochem Suppl., 1993.– Vol.53.– №17.– P.270–277.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ МЕЛЬДОНИЯ И l-КАРНИТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АРЕНДИАЗОНИЕМ

В.П. Крюковский, О.Л. Мезенцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asmint@mail2000.ru

Мельдоний (3-(2,2,2-триметилгидразиний) пропионата дигидрат) является структурным синтетическим аналогом γ-бутиробетаина – предшественника карнитина. Мельдоний характеризуется антиангинальным, антигипоксическим, кардиопротективным, адаптогенным, метаболическим эффектами [1]. Установление значений концентраций данного препарата в пробах мочи необходимо в допинг-контроле, т.к. препарат отнесен в список класс S4 (Гормоны и модуляторы метаболизма) допингового списка и запрещён к применению в соревновательный и внесоревновательный период [2].

Предложены методики хроматографического определения мельдония в биологических объектах [3, 4], обеспечивающие чувствительность и селективность определения аналитов в сложных матрицах при минимальной пробоподготовке «dilute and shoot». В то же время приборы для ВЭЖХ-МС/МС-анализа требуют наличия специалиста, способного проводить измерения и верно интерпретировать получаемые аналитические сигналы. Поэтому, использование хроматографических методов экономически не выгодно для проведения рутинных скрининговых исследований у спортсменов на базах подготовки команд.

При разработке методик количественного определения органических веществ в биологических объектах (моча), необходимо учитывать мешающее влияние эндогенных компонентов, особенно в случаях близкого химического строения между ними. Поэтому, целью нашей работы являлась оценка возможности одновременного вольтамперометрического определения мельдония и карнитина (ацилкарнитина) в пробах биологических объектов с использованием модифицированного солями арендиазония золото-графитового электрода.

Рабочие условия вольтамперометрического определения мельдония на золото-графитовом электроде определены ранее в [5]. В ходе работы, определен тип модификатора – соль арендиазония с карбоксильным заместителем, обеспечивающий увеличение чувствительности определения мельдония. При добавлении карнитина без изменения рабочих условий, наблюдается незначительное разделение получаемых аналитических сигналов, поэтому вторым этапом проведена оптимизация вольтамперометрического детектирования методом планирования двухфакторного эксперимента. В качестве факторов рассмотрены зависимости изменения времени успокоения (диапазон от 50 до 110 с) и скорости развертки (от 5 до 15мВ/с) на дифференциацию аналитических сигналов мельдония и карнитина. После оптимизации получены воспроизводимые вольтамперограммы совместного определения мельдония и карнитина, с удовлетворительной степенью разделения аналитических сигналов (около 0,2 В). Таким образом, применение золото-графитовых электродов с модификацией солями арендиазония целесообразно для одновременного определения содержания мельдония и карнитина.

Список литературы

1. *Инструкция к применению препарат «Милдронат».*
2. *Https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/meldonium-notice, reached May 2016.*
3. *Определение мельдония в моче человека методом ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием / А.А. Азарян и др. // Журнал аналитической химии, 2017.– Т.72.– №10.– С.885–889.*
4. *Определение мельдония, гамма-бутиробетаина и карнитина в плазме крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием / Сорокоумов П.Н., и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств, 2016.– №1(14).– С.176–183.*
5. *Вольтамперометрическое определение мель-*

дония на углеродсодержащих электродах/ Цыбикова С.Б., Мезенцева О.Л. // материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г.) / Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017.– 556с.

СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ Au-Au_2S ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.А. Кузнецова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aak182@tpu.ru

После десятков лет исследований природы раковых заболеваний, диагностика и лечение опухолей все еще представляет большую проблему для человечества. В качестве основного метода лечения применяется химиотерапия, которая настолько неселективна, что, помимо раковых клеток, воздействует и на здоровые ткани.

Сегодня учёными разрабатывается отдельный класс таргетных препаратов, которые делают лечение пациентов более комфортным и эффективным. Препараты вводятся в организм путем инъекции и дислоцируются в районе пораженных тканей, что даёт возможность для целевого воздействия лекарственных препаратов на новообразования.

Предложено использовать наночастицы Au-Au_2S в качестве многофункционального агента для визуализации и лечения раковых опухолей с применением многофотонной микроскопии [1]. Стоит отметить, что данный способ лечения будет эффективен не только на раннем этапе развития заболевания, но и на поздней стадии с прогрессирующим метастазированием, которая считается неизлечимой [2].

С момента открытия противораковых свойств наночастиц Au-Au_2S были проведены доклинические испытания, которые доказали их эффективность в качестве агентов для диагностики и лечения раковых заболеваний. Это делает актуальным поиск новых экономически выгодных способов синтеза данных наночастиц.

Целью данного исследования стал синтез многофункциональных наночастиц Au-Au_2S фотохимическим методом из дитиосульфатоаурата (I) натрия $Na_3[Au(S_2O_3)_2]\cdot 2H_2O$ (санокризина).

В качестве исходного вещества для синтеза наночастиц Au-Au_2S был выбран водный раствор дитиосульфатоаурата (I) натрия $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$, который применяется при лечении патологий иммунных процессов, ревматоидного артрита и системной красной волчанки. Синтез исходного соединения был осуществлён в соответствии с методом, описанным Г. Брауном [3].

Водные растворы $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ концентрацией от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л облучали на воздухе ртутной лампой ДКБУ-9 с длиной волны 253,7 нм, в результате чего происходило формирование осадка. Далее осадок отделяли от раствора центрифугированием (26000 об./мин), трехкратно промывали водой, затем этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе в течение некоторого времени.

Продукт фотолиза исследовался на дифрактометре D8 DISCOVER. В ходе проведения анализа было установлено, что при фотолизе водных растворов $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ происходило образование наночастиц Au-Au_2S.

Образование смешанных наночастиц Au-Au_2S происходило по следующим схемам:

$$2Na_3[Au(S_2O_3)_2]+H_2O+h\nu\rightarrow$$
$$\rightarrow Au_2S+3Na_2S_2O_3+H_2SO_4,$$
$$Au_2S+h\nu\rightarrow 2Au+S.$$

Морфология и размеры наночастиц были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM – 2100F и анализатора размера частиц DelsaMax Pro. Показано, что в начальный момент происходит образование смешанных наночастиц Au-Au_2S, обладающих размерами от 20 до 120 нм.

При УФ-облучении в электронном спектре водных растворов $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ происходило появление поглощения в области 300–700 нм, при этом наблюдалось окрашивание раствора. Увеличение времени облучения приводило к росту оптической плотности фотолита.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. При УФ-облучении водных растворов $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ наблюдается образование наночастиц Au-A_2S, концентрация которых в растворе увеличивается с увеличением времени облучения.

2. Образующиеся наночастицы Au-A_2S имеют неправильную форму и обладают размерами от 20 до 120 нм, что позволяет применять их для визуализации и лечения раковых заболеваний.

Список литературы

1. *Day E.S. et al. Antibody-conjugated gold-gold sulfide nanoparticles as multifunctional agents for imaging and therapy of breast cancer // International Journal of Nanomedicine, 2010.– №5.– P.445–454.*
2. *Wayne E.C. et al. TRAIL-coated leukocytes that prevent the bloodborne metastasis of prostate cancer // Journal of Controlled Release, 2016.– P.215–223.*
3. *Brown H. Sodium aurothiosulfate. A simple method for its preparation // J. Am. Chem. Soc., 1927.– Vol.49.– P.958–959.*

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЭКСТРАКТЕ И ФРАКЦИЯХ *Alfredia cernua*

А.А. Логинова, Е.С. Рабцевич
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Петрова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, loginova.nastena82@gmail.com

Одним из перспективных представителей флоры, проявляющих комплекс фармакологических эффектов, оказывающих большое влияние на нервную, имунную и другие системы организма, является *Alfredia cernua* [1].

Целью данной работы является исследование элементного состава надземной части исходного растительного сырья, экстракта и полученного на его основе фракций (хлороформная, этилацетатная, бутанольная) альфредии поникшей, установление взаимосвязи элементов с биологически активными веществами (БАВ), извлекаемыми экстрагентами различной природы.

Для исследования элементного состава сырья, экстракта и фракций использованы методы атомно-эмиссионной спектрометрии – ДАЭС (комплекс «Гранд», НПО «Оптоэлектроника», Россия), атомно-эмиссионной фотометрии пламени – АЭПФ и атомно-абсорбционной спектрометрии – ААС (Solaar серии S, Thermoelectron, США), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой – ИСП-МС (Agilent 7500 cx, Agulent Technologies, США).

Для проведения анализа методом ДАЭС исследуемые объекты подвергали озолению в кварцевой микропечи при температуре 450–500 °С в соответствии с требованиями ГФ. Полученные остатки взвешивали, гомогенизировали во фторопластовой ступке до однородной порошкообразной смеси. Затем разбавляли их графитовым порошком последовательно в 10 и 100 раз. Для проведения анализа методами ИСП-МС, АЭПФ, ААС навески абсолютно сухих проб переводили в раствор в соответствии с требованиями используемого метода.

По результатам ДАЭС, ИСП-МС, АЭФП и ААС в надземной части альфредии поникшей установлено наличие 32-х элементов, из них 5 макро-, 14 микро- и 13 ультрамикроэлементов.

По результатам анализа экстракта, полученного на 95 %-ном этаноле, были рассчитаны степени извлечения элементов. Установлено, что в этанольном экстракте происходит накопление элементов в следующей последовательности: K → P → Mg → Na → Si → Ca → Zn → Rb → Cu → Fe → Ni → B = Al → Y → Ti → Sr → Cr → Mn → Li.

Изучив распределение элементов между фракциями и остатком этанольного экстракта, а также опираясь на проведенные ранее исследования по распределению БАВ [1], можно отметить следующие закономерности.

В хлороформную фракцию извлекаются P, Si, Al. Возможно P экстрагируется в виде фосфолипидов. Многие сапонины образуют моле-

кулярные комплексы с белками. А «силиконовая оболочка» белкового слоя клеточной мембраны образована ортокремниевой и олигокремниевой кислотами. Алюминий, электронное строение которого подобно электронной конфигурации инертных газов, склонен образовывать комплексы с кислородсодержащими группами, входящих в состав тритерпеновых сапонинов.

Преимущественное извлечение многозарядных элементов (Y^{3+}, Yb^{3+}, V^{5+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}) в этилацетатную фракцию обусловлено накоплением в ней флавоноидов, одно из бензольных колец которых содержит карбонильную группу, соседствующую с гидроксильной, что благоприятно для образования внутрикомплексных соединений. Кроме того, многозарядные катионы металлов реагируют с экстрагентом – этилацетатом, образуя координационную связь с карбонильным кислородом по донорно-акцепторному механизму.

Извлечение азотсодержащих соединений и аминокислот в бутанольную фракцию приводит к накоплению в ней *d*- и *f*-элементов: Fe^{2+}, Ag^{+}, U^{6+}, Pb^{2+}. Что касается бора, то его накопление связано, вероятно, с образованием борно-спиртовых эфиров состава $B(RO)_3$.

Для таких элементов, как Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Mo, Co^{2+}, Ni^{2+}, Yb, Y, наличие в остатке этанольного экстракта аминов и аминокислот способствует образованию внутрикомплексных соединений, благодаря одновременному присутствию в них протонодонорной карбоксильной группы и гетероатому азота первичной аминогруппы. Находящиеся там щелочные и щелочноземельные катионы K^{+}, Rb^{+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} и органические кислоты способствуют образованию ряда солей. Также, входящие в состав клеточного сока водорастворимые фосфаты, сульфаты, нитраты, хлориды способны концентрировать K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}.

Ряд элементов, таких как Cu, V, Y, Yb, Cs распределяются между фракциями и остатком экстракта, без преимущественного накопления в одной из них.

Список литературы

1. *Шилова И.В. Разработка ноотропных средств на основе растений Сибири // И.В. Шилова, И.А. Самылина, Н.И. Суслов.– Томск: Изд-во «Печатная мануфактура», 2013.– 268с.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В ДЕТСКИХ БАД

Л.Н. Лоскутова
Научный руководитель – ассистент Д.А. Вишенкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, loskuto4ek@mail.ru

Научно доказано, что недостаточное поступление витаминов с пищей приводит к развитию гиповитаминоза [1]. В современном мире родители часто задаются многими вопросами, беспокоясь о здоровье своих детей: хватает ли ребёнку витаминов для нормального развития организма, какие витамины необходимы для жизнедеятельности, каким именно витаминным комплексам следует отдавать предпочтение и почему, а главное, эффективны и безопасны ли они?

На основании чего, для обеспечения поступления достаточного количества витаминов в организм ребенка, родители обычно отдают предпочтение коммерческим витаминам, витаминно-минеральным комплексам и биологически активным добавкам (БАД).

В России производство БАДов, в отличие от производства лекарственных препаратов, не строго контролируется законодательством. Зачастую невозможно сделать вывод об их составе и безопасности, так как производитель не всегда указывает данную информацию на упаковке продукции.

Интерес к исследованию детских БАД возникает в основном из-за широкого потребления подобной продукции среди населения и массовыми продажами на фармацевтическом рынке. Большинство детских БАД могут не соответствовать требуемым нормам по количеству витаминов в своем составе.

Целью данной работы является определение содержания ряда водорастворимых витами-

нов группы В в составе детских БАД.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих задач:

1. Исследовать спектральные свойства витаминов группы В методами спектрофотометрии и флуориметрии.
2. Разработать методику определения содержания витаминов группы В на модельных растворах.
3. Разработать методику пробоподготовки образцов коммерческих детских БАД, содержащих витамины группы В.
4. Провести качественный и количественный анализы витаминов группы В на модельных растворах и в составе коммерческих детских БАД методами спектрофотометрии и флуориметрии.

В качестве определяемых витаминов в работе выбраны водорастворимые витамины группы В (В1, В3, В6, В12).

Объектами исследования служили наиболее популярные коммерческие БАД: «Витамишки», «Юнивит кидс», «Пиковит» [2].

Перед выполнением исследований был проведен литературный обзор по методам определения витаминов группы В. Согласно ОФС их определение можно выполнять с использованием спектрофотометрического метода анализа [3]. Однако этот метод не позволяет совместно идентифицировать витамины группы В ввиду наложения полос поглощения. Для решения этой проблемы в данной работе было предложено использовать метод флуориметрии.

Первым этапом работы было исследование оптических свойств витаминов группы В на модельных растворах.

Спектрофотометрический метод заключался в регистрации спектров поглощения водных растворов витаминов группы В и проводился для выбора длины волны возбуждения, необходимой в флуориметрическом исследовании. В качестве растворителей использовали растворы 0,1 н NaOH, 0,1 н HCl и фосфатный буферный раствор с pH = 6,86.

Флуориметрический метод был основан на избирательной ультрафиолетовой абсорбции витаминов. По разработанной методике установлено количественное содержание исследуемых витаминов группы В в анализируемых объектах.

Список литературы

1. *Сало В.М. Витамины и жизнь.– М.: Наука, 1969.*
2. *http://vyborexperta.ru/deti/luchshie-vitaminy-dlya-detey/.*
3. *ОФС.1.2.3.0017.15. Методы количественного определения витаминов.*

ПОИСК ПРОТИВОМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ В РЯДУ АРИЛОКСИПРОПАРГИЛПИПЕРИДИНОВ

А.М. Максатова[1]
Научные руководители – д.фарм.наук, профессор У.М. Датхаев[1];
PhD, директор по качеству М.Т. Омырзаков[2]

[1]АО «Национальный медицинский университет»
050012, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би 88

[2]ТОО «GxPCompany» Республика
050059/A15E2M1, Казахстан, г. Алматы, пр. Аль-Фараби 13, aika-172_92@mail.ru

Развитие приоритетных фундаментальных исследований, направленных на поиск и создание безопасных и эффективных биологически активных соединений, является одной из актуальных задач синтетической органической химии. Вещества, обладающие антибактериальной активностью, представляют огромную ценность для медицины. Несмотря на большое количество лекарственных средств, поиск новых антибактериальных препаратов является актуальной задачей, в первую очередь, связанной с высокой приспособляемостью патогенных организмов к различным антибиотикам.

Рациональным путем поиска эффективных биологически активных соединений признано направленное конструирование новых молекул из фармакофорных структурных фрагментов, среди которых лидирующее позиции занимают насыщенные азотистые гетероциклы, являющиеся синтетическими аналогами природных

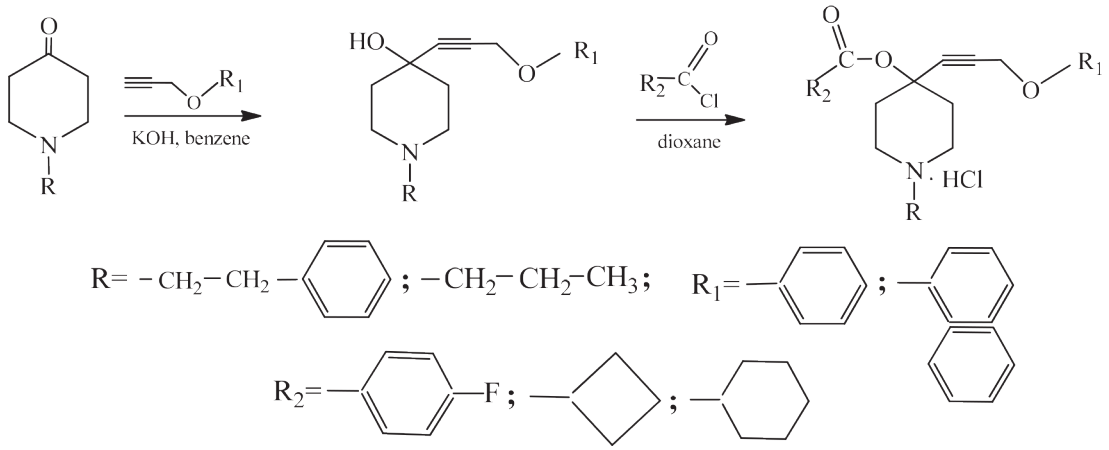


Схема 1.

алкалоидов. Разнообразные по строению алкилокси-, арилокси- и гетераарилоксипропинилкарбинолы зарекомендовали себя как удобные реакционноспособные «строительные» блоки в органическом синтезе в том числе и для БАС.

Цель НИР заключается в направленном синтезе новых арилоксипропаргилпиперидинов с потенциальной антибактериальной активностью варьированием природы заместителя у атома азота и введением в молекулы дополнительных фармакофоров – 4-фторфенил-, циклобутан-, циклогексанкарбонилов.

Конденсацией 1-(2-фенилэтил)-пиперидин-4-она с феноксипропаргилом, 1-пропил-пиперидин-4-она с нафтилоксипропаргилом в условиях реакции Фаворского в абсолютном бензоле в присутствии пятикратного избытка порошкообразного технического КОН при соотношении пиперидон-4 : арилоксипрорпаргил = 1 : 1,5 получены соответствующие 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипроп-1-ин-1-ил)пиперидин-4-ол и 1-пропил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил] пиперидин-4-ол.

Ацилированием феноксипропинилового пиперидола взятыми в избытке 4-фтор-бензоилхлоридом, циклобутанкарбонилхлоридом, нафтилоксипропинилового спирта 4-фтор-бензоилхлоридом и циклогексанкарбонилхлоридом при комнатной температуре или нагревании в абсолютном диоксане получены сложные эфиры 4-фторбензойных кислот, циклобутан-, циклогексанкарбоновых кислот, которые представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, этаноле, ацетоне.

Строение синтезированных соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР и ИКС.

Гидрохлориды сложных эфиров фторбензойных кислот проявили противомикробную активность, в частности, соединение под шифром А7 проявляет выраженную антибактериальную активность в отношении грамположительных тест-штаммов *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis*, а также в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans*. Соединение под шифром ПИП-40 проявил противомикробную активность *in vitro* в отношении Escherichia coli ATCC 25922, Escherichia coli ATCC-BAA-196, Klebsiella pneumoniae ATCC 10031, Staphylococcus aureus ATCC-BAA-39.

Таким образом, введение атома фтора в структуру пиперидинов приводит к проявлению противомикробной активности.

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования МОН РК №AP05131065.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕТУЛИНА

Е.Е. Нурпейис
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, enlik1@tpu.ru

Бетулин (луп-20(29)-ен-3β,28-диол) – природный пентациклический тритерпеноид (рис. 1), который относится к группе лупана. Природное соединение содержится во внешней коре белой березы *Betula pendula L.*, содержание которого составляет от 10 до 35% [1, 2]. Бетулин обладает противоопухолевой, противовоспалительной [3] и противовирусной (синергетический эффект к ацикловиру) активностью. Биологические активности синтетических производных лупановых тритерпеноидов изучены в обзорах [1, 4]. В связи с тем, что исследователи уделяют пристальное внимание к изучению биологической активности природных соединений и их синтетических производных, разработка простых и экспрессных методов их определения является особо актуальной задачей. На настоящий момент физико-химические методы анализа находят широкое применение. К этим методам относятся электрохимические методы, позволяющие изучить физико-химические закономерности поведения бетулина и определить концентрацию вещества в субстанциях. На данный момент практически отсутствуют сведения по электрохимическим способам определения пентациклических тритерпеноидов. Единственное упоминание в литературе относится к вольтамперометрическому определению бетулиновой кислоты на свинцовом пленочном электроде в щелочном фоновом электролите, который более растворим в воде, чем бетулин [5]. Для расширения возможностей применения электрохимических методов для исследования окислительно восстановительных свойств бетулина, а также и производных, нами в качестве метода исследования используется метод вольтамперометрии. Его использование позволяет существенно упростить и ускорить процесс получения информации как об окислительно – восстановительных свойствах, так и о количественных закономерностях определения производных бетулина в субстанциях.

Целью нашей работы было исследовать вольтамперометрическое поведение бетулина на углеродсодержащих электродах.

Для регистрации вольтамперограмм использовали трехэлектродную систему измерения.

Стеклоуглеродный электрод был выбран в качестве рабочего электрода, а хлоридсеребряный электрод в качестве вспомогательного.

Вольтамперограммы регистрировались при линейной развертке потенциала со скоростью 35 мВ/с.

Нами получены аналитические сигналы бетулина с использованием электродов на фоне фосфатного буфера: –0,7 В; +0,7 В. Выбран потенциал накопления, который составил –1 В. В результате исследований установлена электрохимическая активность природного соединения на углеродсодержащих электродах, а также предложена вольтамперометрическая методика его определения.

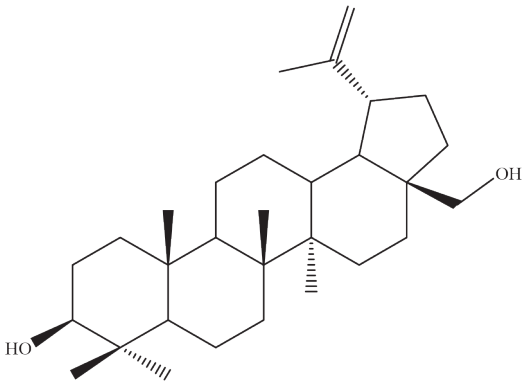


Рис. 1. *Структурная формула бетулина (луп-20(29)-ен-3β,28-диол)*

Список литературы

1. *Толстиков А.Г., Флехтер О.Б., Балтина Л.А., Шульц Э.Э. // Химия в интересах устойчивого развития, 2005.– №3.– С.1–30.*
2. *Hayek E.W.H., Moche W., Jordis U., Sauter F.A. bicentennial of betulin // Phytochemistry, 1989.– Vol.28.– P.2229–2242.*
3. *Giner R.M., Rios J-L., Manez S., Recio M.C. Effect of selected triterpenoids on chronic dermal inflammation // Eur. J. Pharmacol, 1997.– Vol.334.– P.103–105.*

4. *Толстикова Т.Г., Флехтер О.Б., Сорокина И.В., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. II. Полусинтетические производныелупана // Биоорганическая химия, 2006.– Т.32.– №3.– С.291–307.*
5. *Tyszczuk-Rotko K., Wojciak-Kosior M., Sowa I. Voltampermetric determination of betulinic acid at lead film electrode after chromatographic separation in plant material // Anal.Biochem., 2013.– Vol.436.– №2.– P.121–126.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОВОГО ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОГО, ОБЕЗБОЛИВАЮЩЕГО СРЕДСТВА ПРОИЗВОДНОГО ИНДОМЕТАЦИНА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Н.И. Переверзева, Д.А. Вишенкова
Научный руководитель – Д.А. Вишенкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nip4@tpu.ru

В современной медицине актуальной проблемой является лечение дегенеративных и воспалительных заболеваний опорно-двигательного аппарата. При возникновении артритов, наблюдаются хронические боли и воспалительные процессы (более, чем у 10% населения). Также имеют место быть проблемы, связанные с возникновением остеоартроза (более, чем у 7% населения). Для лечения таких заболеваний широко применяются НВСП (нестероидные противовоспалительные препараты). Но, к сожалению, кроме положительного эффекта существует обратная сторона медали – такие препараты вызывают серьезные побочные эффекты, например поражение всех органов желудочно-кишечного тракта. В связи с этим, наиболее актуальной задачей для фармацевтических компаний и научных центров является разработка новых формуляций и низкотоксичных производных НВСП, которые позволят повысить эффективность и безопасность фармакотерапии артритов в мире.

Самым лучшим решением данной проблемы являлось создание нового лекарственного препарата – пролекарства на основе новой малотоксичной молекулы – производного индолуксусной кислоты (ментилового эфира индометацина) и специальной лекарственной формы, обеспечивающей целевую доставку активного вещества в зону воспаления и минимизацию системных токсических эффектов.

Данная работа посвящена разработке и валидации аналитической методики определения действующего вещества – производного индолилуксусной кислоты, ментилового эфира индометацина – индоментила, получившего название ИМЛ методом капиллярного электрофореза. Для оценки подлинности ИМЛ применялись методы ИК и УФ-спектроскопии.

В ИК-спектре образца Индоментила (рис. 1), снятого в диске с калия бромидом в области от 4000 до 400 см$^{-1}$ наблюдалась серия полос поглощения (2958, 2924, 2867 см$^{-1}$) алифатических С–Н связей, обусловленных ментильным фрагментом. Полоса поглощения при 1726 см$^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями сложноэфирной С=О группы, а при 1726 см$^{-1}$ – валентными колебаниями карбонила 4-хлорбензоильной группы. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие в молекуле исследуемого вещества двух карбонильных групп и фрагмента с большим количеством алифатических С–Н связей.

По результатам спектрального анализа 0,05 мг/мл раствора субстанции ИМЛ в этаноле уста-

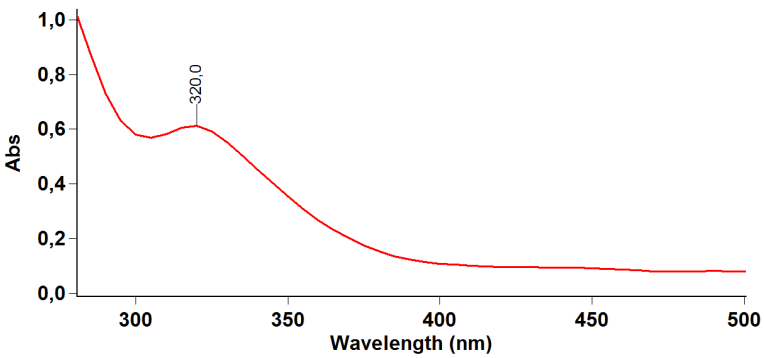


Рис. 1. *УФ-спектр ИМЛ*

новлено, что в области от 270 до 500 нм имеется полоса поглощения с максимумом при длине волны 320±2 нм.

Все этапы работы разработки методики определения нового противовоспалительного препарата «Индоментил» проводились на приборе капиллярный электрофорез «Капель-105М» (ООО «Люмэкс-Маркетинг, г. Санкт-Петербург»). Сам анализ проводился при заданных условиях: положительная полярность источника напряжения, капилляр внутренним диаметром 75 мкм, полная и эффективная длина капилляра 60 и 50 см, соответственно.

На первом этапе разработки методики стояла задача подбора подходящего фонового раствора и длины волны, необходимой при детектировании ИМЛ методом капиллярного электрофореза. В качестве фоновых растворов в работе были выбраны: стандарт-титры с pH 6,86 и 9,18, фосфатный буфер с pH 4,8, 0,01 М соляная кислота и 0,01 М гидроксид натрия. Ввиду большей интенсивности полосы поглощения при длине волны 326±2 нм в качестве фонового электролита в дальнейших исследованиях методом капиллярного электрофореза предложено использовать боратный буферный раствор с pH 9,18.

Список литературы

1. *Режим доступа www.URL:http://artroz.lechenie-sustavy.ru/artroz/kak-borotsya-s-osteoartrozom.*
2. *Режим доступа www.URL:https://volynka.ru/Articles/Text/913.*

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОНОЦИТОВ И МАКРОФАГОВ

Н.А. Перекуча[1], А.Г. Першина[1,2], Т.Р. Низамов[3], М.А. Абакумов[3]
Научный руководитель – к.б.н., доцент А.Г. Першина

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

[3]Национальный исследовательский технологический университет
119049, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 4, n-perek@yandex.ru

В настоящее время ведущими методами борьбы с раком являются химиотерапия, хирургическое лечение и лучевая терапия. Однако не все виды опухолей могут быть прооперированы, а химиотерапевтическое и радиологическое лечение имеют серьезные побочные эффекты. В связи с этим, актуальной становится разработка систем адресной доставки терапевтических агентов в опухоль, что позволило бы снизить побочные токсические эффекты в отношении здоровых тканей и органов. Многообещающим подходом является разработка систем адресной доставки на основе аутологичных клеток. Учитывая способность моноцитов активно мигрировать в опухолевый очаг, была создана новая концепция использования их в качестве переносчиков наночастиц, предназначенных для терапии [1]. Так моноциты, нагруженные наночастицами, представляют собой своего рода «троянского коня», который способен проникать в недоступные зоны опухоли. Одним из перспективных типов терапевтических наночастиц являются магнитные наночастицы [2].

Целью настоящей работы было определить оптимальные условия инкубации мононуклеарных фагоцитов с магнитными наночастицами Fe_3O_4 *in vitro*, для их эффективного захвата при условии сохранения жизнеспособности клеток.

В эксперименте использовали флуоресцентно меченные наночастицы оксида железа со средним диаметром магнитного ядра ~10 (10СР) и ~20 нм (20СР), полученные методом термического разложения из ацетилацетоната железа. Исследования выполнены на клеточной линии макрофагов мыши RAW264.7 и первичной культуре моноцитов. Моноциты выделяли из периферической крови 12 здоровых доноров методом двухступенчатого центрифугирования с использованием градиента плотности фиколла (1,077 г/мл) и перколла (1,064 и 1,032 г/мл). Идентификацию клеточной популяции проводили с помощью проточной цитометрии с ис-

пользованием флуоресцентно меченых антител CD14-PE (BD Biosciences, США). Клетки инкубировали с наночастицами в концентрациях 12,5–100 мкг/мл в течение 1–24 часов в культуральном 24-луночном планшете или в пробирках типа эппендорф на ротаторе при 37 °С. Оценка захвата наночастиц выполнена методом проточной цитометрии.. Анализ жизнеспособности осуществляли с использованием интеркалирующих красителей 7-aad и Sytox Green.

В результате инкубации наночастиц Fe_3O_4 со средним диаметром 10 и 20 нм при различных режимах с клетками линии RAW264.7 показано, что наночастицы 10СР захватывались клетками чуть более эффективно, однако для обоих исследуемых наноматериалов при концентрации наночастиц в среде 50 мкг/мл и инкубации 1 час не менее 95 % клеток содержали наночастицы. Инкубация с клетками RAW264.7 на ротаторе по сравнению с инкубацией на плашке позволила увеличить эффективность поглощения наночастиц от 96 до 99 % и от 95 до 97 % для наночастиц 10СР и 20СР, соответственно. Увеличение времени инкубации не приводило к росту эффективности поглощения наночастиц. По данным цитофлуориметрического анализа с использованием проникающего красителя установлено, что наночастицы не оказывали токсического действия на клетки линии RAW264.7. При инкубации наночастиц в концентрации 50 мкг/мл с моноцитами периферической крови человека в течение 1 часа в планшете установлено, что 11 % клеток поглотили наночастицы. При увеличении времени инкубации до 24 часов, количество клеток, поглотивших наночастицы возрастало до 95 %, однако значительно увеличивалось число погибших клеток: до 25, 39 и 41 %, для контрольной группы, 10СР и 20СР, соответственно. После инкубации моноцитов с наночастицами в течение 1 часа на ротаторе эффективность поглощения составила более 80 % для обоих типов тестируемых наноматериалов, при этом клетки сохраняли свою жизнеспособность.

В результате были подобраны оптимальные параметры режима инкубации магнитных наночастиц оксида железа с моноцитами периферической крови человека и макрофагами мыши RAW264.7, обеспечивающие эффективную загрузку наночастиц в клетки с сохранением их жизнеспособности – 1 час на ротаторе при 37 °С в концентрации 50 мкг/мл.

Список литературы

1. *Timin A.S. et al. Cell-Based Drug Delivery and Use of Nano- and Microcarriers for Cell Functionalization // Advanced healthcare materials, 2018.– Vol.7.– №3.– P.1700818.*
2. *Silva A.C. et al. Application of hyperthermia induced by superparamagnetic iron oxide nanoparticles in glioma treatment // International journal of nanomedicine, 2011.– Vol.6.– P.591.*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ БАКТЕРИЯМИ *Cupriavidus eutrophus*

О.Д. Петровская, О.Д. Петровская

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Барановский

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79,

olga.petrovskaya.96@mail.ru, oksana.petrovskaya.96@mail.ru, birusaterel@mail.ru

Введение. Полигидроксиалканоаты (ПГА) представляют собой группу универсальных сложных полиэфиров, продуцируемых многими микроорганизмами в качестве внутриклеточных соединений углерода и соединений для хранения энергии при несбалансированном состоянии роста. Экстракция полимера из биомассы является одной из основных технологических стадий процесса получения биоразрушаемых пластиков. Целью данной работы являлось исследование влияния основных технологических параметров экстракции этанолом (температу-

Таблица 1. План и результаты факторного эксперимента по оптимизации экстракции ПГА из биомассы бактерий

№ эксперимента	Температура, °С	Время, мин.	Концентрация этанола, %	Этанол : Биомасса м/м	Выход ПГА, %
1	30	30	70	4 : 1	56,38±2,8
2	45	30	83	6 : 1	72,27±3,6
3	60	30	96	8 : 1	68,64±3,4
4	30	60	83	8 : 1	78,37±3,9
5	45	60	96	4 : 1	77,94±3,8
6	60	60	70	6 : 1	62,40±3,1
7	30	90	96	6 : 1	79,60±3,9
8	45	90	70	8 : 1	78,51±3,9
9	60	90	83	4 : 1	51,28±2,5

Таблица 2. Характеристики ПГА (средневесовая молекулярная масса, полидисперстность и чистота), полученных в эксперименте

№	Выход ПГА, %	Mv, кДа	D	Чистота, %
1	56,39±3,22	598,04±17,67	3,63±0,04	75,43±4,78
3	68,65±5,93	597,46±18,56	4,11±0,05	90,15±5,45
7	79,61±4,56	593,15±17,89	3,17±0,04	96,46±6,78

ры, времени, концентрации и объема этанола в биомассе) на выход ПГА и его характеристики, а также определение оптимальных параметров процесса.

Материалы и методы. Объект исследования – образцы лиофильно высушенной бактериальной биомассы *Cupriavidus eutrophus* B-10646 (с влажность 3 %). Извлечение полимера из клеток бактерий проводили в 2 этапа. На первом этапе проводили трехкратную обработку биомассы этанолом. На втором этапе проводилась экстракция полимера из биомассы дихлорметаном. Анализ состава полимера и молекулярно – массовые характеристики исследовали при помощи хроматографии.

Исследование поставлено в виде многофакторного эксперимента с тремя уровнями четырех переменных факторов (таблица 1). Влияние параметров экстракции этанолом представлено в виде линейного уравнения множественной регрессии.

Результаты. По результатам эксперимента наибольший выход ПГА зафиксирован в 7 эксперименте, составляющий 79,60±3,9 %. Наименьший выход (51,28±2,5 %) – в 1 эксперименте (таблица 1). В таблице 2 приведены характеристики образцов, полученных в 1,3 и 7 экспериментах, где представлено, что изменение технологических параметров экстракции биомассы оказывает влияние на полноту извлечения и чистоту полимера, и не вызывает существенного влияния на его молекулярно-массовые характеристики.

В результате расчетов было получено уравнение множественной регрессии: $Y = 61,35 - 5,34 X_1 + 2,01X_2 + 4,82X_3 + 6,653X_4$.

Заключение. Установлено, что изменение технологических параметров экстракции этанолом в исследованном диапазоне позволяет влиять на полноту извлечения полимера, а также его чистоту и не оказывает существенное влияние на его молекулярно-массовые характеристики. Использование этанола с концентрацией 96 % при соотношении этилового спирта к биомассе бактерий 8 : 1 и при температуре экстракции 45 °С в течение 60 мин. обеспечивает выход 80 % ПГА с чистотой более 96 %. Полученная математическая модель процесса экстракции этанолом дает представление о количественном влиянии каждого фактора на выход ПГА.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЛАВИНСОДЕРЖАЩИХ ФЕРМЕНТОВ С РЯДОМ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРИМЕРЕ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ

Е.А. Простакишина
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Л. Белянин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eap40@tpu.ru

Флавинсодержащие протеины катализируют многие окислительно-восстановительные реакции, и таким образом являются ключевыми ферментами в процессе получения энергии. Такие ферменты, как сукцинатдегидрогеназа, фумарат-редуктаза, НАДН-убихинон-оксидоредуктаза (дыхательный комплекс I) играют важную роль в жизнедеятельности дрожжей и гельминтов. Нами было найдено экспериментально, что некоторые производные арилоксиуксусных кислот ингибируют работу ферментов дыхательной цепи дрожжей. С помощью методов молекулярного моделирования удалось установить, что наиболее вероятными мишенями могут

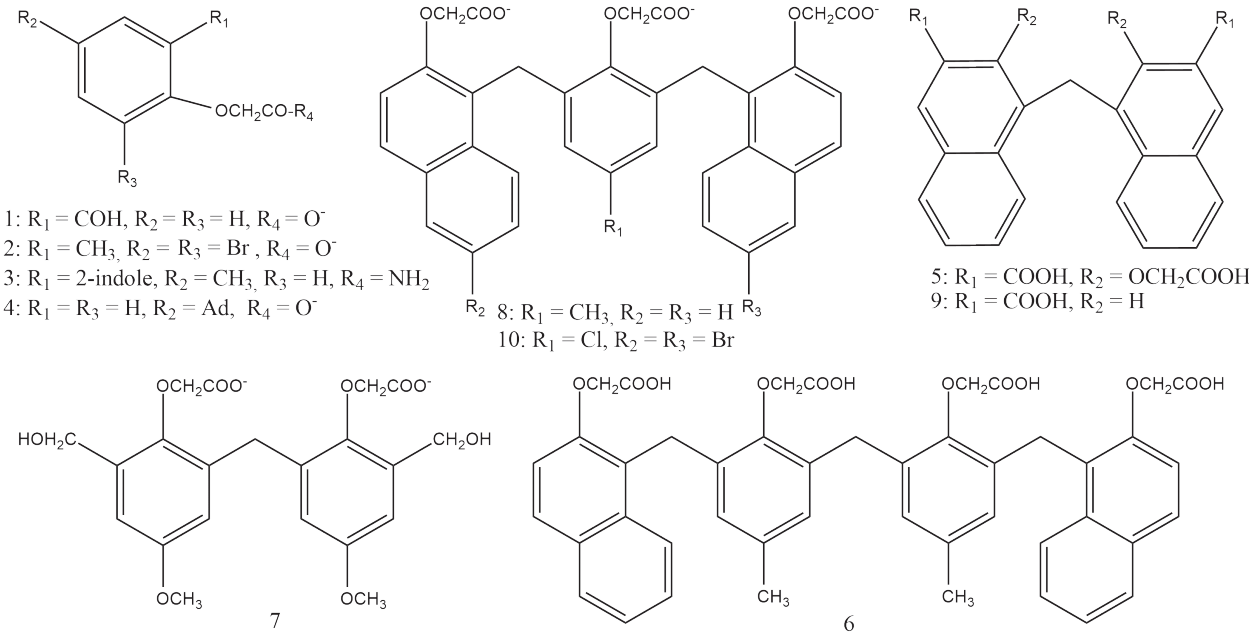


Схема 1.

Таблица 1.

Изучаемые вещества	% ингибирования при 300 мкМ	Autodock Vina, ккал/моль (жесткий)	GOLD, fitness score (жесткий)	GOLD, fitness score (гибкий)
1	0	–	46,9	51,6
2	0	–	51,55	57,2
3	0	–8,6	43,3	59,81
4	1	–	49,31	68,04
5	15	–	15,35	59,9
6	53	–7,2	68,54	95,2
7	57	–6,1	42,05	80,52
8	88	–6,6	70,4	89,53
9	90	–6,5	58,33	60,91
10	98*	–8,2	60,7	89,4

** IC_{50} 10 – 25–30 мкМ*

быть ФАД-содержащая НАДН-убихинон-оксидоредуктаза (NDi), и ФМН-содержащая фумарат-НАДН-убихинон-оксидоредуктаза.

Для дополнительного экспериментального и теоретического подтверждения механизма ингибирования исследуемых соединений нами был выбран доступный ФАД-содержащий фермент – глюкозооксидаза (ГО).

Таким образом, целью данной работы являлось сопоставление экспериментальных данных по ингибированию ГО ряда соединений (табл. 1) и результатов докинга. Молекулярное моделирование проводили с использованием программ: Autodock Vina [1] и GOLD. В эксперименте был использован коммерческий препарат – глюкозоксидаза из *Aspergillus niger*. Для молекулярного моделирования была взята структура белка ГО из pdb.org, код доступа – 1cf3 [2]. Геометрию молекул перед процедурой докинга оптимизировали с использованием молекулярной механики (ММ+) программой Chem3D пакета ChemOffice.

Первоначально, исследуемые вещества докировали на всю область белка, затем эту область сужали, а для особо активных соединений использовали для докинга пространство, непосредственно примыкающее к ФАД.

Вывод: самым активным ингибитором ГО является соединение 5, чуть менее активны 6, 7. По результатам докирования наибольший вклад в энергию связывания соединений в активном центре вносит солеобразный тип взаимодействия с остатками Арг 512 и 335. Дополнительно стабилизируют pi-pi взаимодействия с Тир 68, Фен 414 и водородные связи с Тир 333. До настоящего времени нами не найдены данные об органических ингибиторах ГО, активных в диапазоне микромолярных концентраций.

Таким образом, соединения 8–10 (6–7) могут быть перспективными ингибиторами флавин-содержащих белков, в частности, имеющих сходную с ГО «архитектуру» в области активного центра.

Список литературы

1. *Trott O.; Olson A.J. // Journal of Computational Chemistry, 2010.– P.455–461.*
2. *Wohlfahrt G., Witt S., Hendle J., Schomburg D., Kalisza H.M., Hechtb H-J. // Acta Crystallographica. 1999.– P.969–977.*

ВЛИЯНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ДЫХАНИЕ ПЕКАРСКИХ ДРОЖЖЕЙ

К.М. Райымкулова, М.Л. Белянин
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Л. Белянин

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

Одним из актуальных вопросов является поиск противогельминтных препаратов, а также разработка простых методов скрининга на антигельминтную активность. Гельминты и дрожжи являются факультативными анаэробами и имеют сходство в процессах получения энергии (аэробный и анаэробный тип дыхания, наличие фумарат-редуктазы).

За основу была взята методика тестирования соединений по их влиянию на процесс дыхания живых дрожжей с использованием трифенилтетразолий хлорида (ТФТ-тест) [1]. У дрожжей дыхание осуществляется системой НАДН-дегидрогеназ $ND_{external}$ и $ND_{internal}$. Известный ингибитор данного фермента (ND_e) флавон должен был бы ингибировать процесс дыхания, однако наблюдалось усиление [2]. Тестируемые соединения имеют структурное сходство с флавоном (рис. 1). Для пекарских дрожжей известен эффект Кребтри, который заключается в том, что при добавлении большого количества глюкозы угнетается дыхание. Нами было найдено, что флавон и ряд протестированных соединений

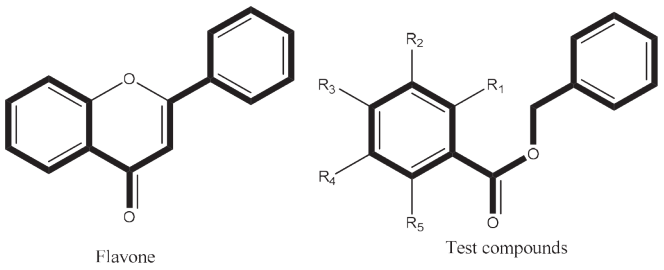


Рис. 1. *Исследованные соединения*

Таблица 1. Влияние соединений на скорость образования формазана

№	Соединение	Количество тест-соединений на массу сухих дрожжей нМ/мг	Активность (%) Станд. откл. не более 20%
1	R_1–H, R_2–H, R_3–H, R_4–H, R_5–H	30	201
2	R_1–H, R_2–H, R_3–H, R_4–H, R_5–OH	30	164
3	R_1–H, R_2–OCH_3, R_3–OCH_3, R_4–OCH_3, R_5–H	30	313
4	R_1–H, R_2–OH, R_3–H, R_4–H, R_5–OH	30	476
5	R_1–H, R_2–OH, R_3–H, R_4–Br, R_5–OH	30	242
6	R_1–H, R_2–OH, R_3–H, R_4–OH, R_5–H	30	178
7	Флавон	30	298
	контроль		100

влияют на процессы дыхания. В настоящее время нами не найдено сведений в литературе о соединениях, тормозящих эффект Кребтри [3].

Тестируемые соединения (№1–7, табл. 1) были синтезированы по общеизвестным методикам из доступных веществ. Чистоту и строение полученных веществ подтверждали методами ГХ-МС, ВЭЖХ и ТСХ, а также с помощью ИК-спектроскопии.

Сухие дрожжи в количестве 200 мг добавляли к 10 мл воды. В каждую лунку 96 луночного планшета вносили исследуемые вещества в количестве 2 мкл (концентрация веществ 30 мМ в ДМСО). Затем добавляли 10 мкл глюкозы (10мг/мл), 10 мкл ТФТХ (трифенилтетразолий хлорид 10 мл/мг) и 100 мкл полученной суспензии дрожжей и оставляли на 2–3 часа. После измеряли оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм на планшетном ридере.

В ходе работы нами были протестированы следующие вещества по влиянию на скорость образования формазана (табл. 1).

Вывод

1. Нами был модифицирован известный ТФТ метод для количественной оценки интенсивности дыхания.
2. Нами впервые были обнаружены соединения, которые препятствуют проявлению эффекта Кребтри у дрожжей.
3. Известный ингибитор внешней НАДН-убихинон-оксидоредуктазы (ND_e) флавон устраняет эффект Кребтри.
4. Протестированные соединения (№1–6), возможно, являются ингибиторами НАДН-убихинон-оксидоредуктазы.

Список литературы

1. *C. Vallieres, N. Fisher et. al. // ACS Chemical Biology, 2012.– №7.– P.1659–1665.*
2. *S.D. Vries, L.A. Grivell et. al. // Section for Molecular Biology. Laboratory of Biochemistry, 1988.– 176.– 377–384.*
3. *K.H. Ibsen // The Crabrtee Effect. AACR The Journal of Cancer research. Departments of Surgery and Physiological Chemistry, 1961.– 21.– 829–841.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ В ЖЕЛЧИ МЕТОДОМ ВЭЖХ

К.И. Ровкина[1], Д.А. Исаков[2]

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

Введение

На сегодняшний день сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются одной из главных причин смертности, наряду с онкологическими заболеваниями.В ряду основных причин возникновения ССЗученными выделяется атеросклероз [1]. Имеющиеся на данный момент лекарственные средства (ЛС) обладают, либо недостаточной фармакологической активностью, либо существенными побочными эффектами, вследствие чего, поисковые работы в области фармации, направленные на создание более эффективных и безопасных ЛС, является актуальной задачей. Большой интерес для научного сообщества представляют полисахариды, обладающие гипохолестеринемической и гиполипидемическойактивностью [2], механизм действия заключается в связывании в просвете кишечника желчных кислот, что в свою очередь препятствует всасыванию холестерина.

В рамках данной работы разработана методика и определено содержание желчных кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в желчи крыс с моделированной хронической гиперлипидемией при добавлении в диету полисахаридов березы.

Методика эксперимента

Экстрагирование ЖК проводилось метанолом. Анализ осуществлялся на ВЭЖХ системе «Ultimate 3000» с детектором на диодной матрице PDA-3000 фирмы «Dionex» (США), с применением колонки Luna C18 (2), 100 Å 250×10 mm. В процессе анализа скорость потока составляла 1 мл / мин; градиент раствора А и Б: (5% Б в начале, затем до 80% Б к 20 мин., затем до 100% Б к 30 минуте с 5-минутным плато, и 5% Б до 40 минуты. Детектирование сигналов осуществлялось при 220 нм. Для определения содержания ЖК использовался метод внешнего стандарта для каждой ЖК.

Результаты и обсуждение

В результате эксперимента (табл. 1) установлено, что более 60% ЖК представлено в виде тауро- и гликохолевых коньюгатов, со значительным преобладанием таурохолевой кислоты, что соответствует данным литературы [3].

Результатом работы является методика ВЭЖХ определения ЖК, которая апробирована на желчи экспериментальных животных.

Таблица 1. Результаты количественного определения ЖК в желчи

Экспериментальная группа (количество животных)	С (ЖК), ммоль/л			
	ChA	Gl-ChA	T-ChA	d-ChA
1. Интактная группа	0,30±0,09	1,13±0,18	6,6±0,4	0,19±0,04
2. Атерогенный контроль	1,11±0,19	2,4±0,5	2,17±0,22	0,54±0,11
3. Атерогенная диета+ПСfВ	0,88±0,18	6,6±0,9	2,59±0,25	0,40±0,02
4. Атерогенная диета+холестирамин	1,02±0,18	8,3±0,7	1,6±0,5	0,38±0,1

Примечание: ChA – холевая кислота; Gl-ChA – гликохолевая кислота; T-ChA – таурохолевая кислота; d-ChA – дезоксихолевая кислота

Списоклитературы

1. *J.C. LaRosa Low-density lipoproteincholesterol reduction: The end is more important than the means // Am J Cardiol., 2007.– Vol.100.– №2.– P.240–242.*
2. *Соколова Е.В., Иванова Т.Б., Крыжановский С.П., Богданович Л.Н., Барабанова А.О., Ермак И.М. // Тихоокеанскиймедицинскийжурнал, 2012.– №1.– С.26–29.*
3. *Li H. Inhibition of ileal bile acid transport lowersplasmacholesterol levels by inactivating*

hepaticfarnesoid X receptor and stimulating cholesterol 7 alpha-hydroxylase. / Li H., Xu G., Shang Q., Pan L., Shefer S., Batta A.K., Bollineni J., Tint G.S., Keller B.T., Salen G. // Metabolism, 2004.– Vol.53.– №7.– P.927–932.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗЫ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

К.И. Ровкина
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rki91@bk.ru

Группа ученных СибГМУ занимается разработкой гиполипидемического препарата на основе полисахаридов березы (*Betula pendula Roth.*, *Betula pubescens Ehrh.*) в рамках программы Фарма 2020. Подлинность, посторонние примеси и количественное содержание действующего вещества – это ключевые параметры качества, влияющие на эффективность и безопасность разрабатываемого лекарственного средства. Для выбора оптимальной методики количественного определения, пригодной для использования в фармацевтическом анализе и включения в нормативную документацию на разрабатываемое лекарственное средство, проведены экспериментальные исследования, а именно, показана возможность использования спектрофотометрического метода, основанного на модифицированной фармакопейной методике определения сахаров.

В качестве объекта исследования использовали воздушносухое сырье – листья березы (*Betula pendula Roth.*, *Betula pubescens Ehrh.*), собранные в окрестностях г.Томска в июне 2017 г. Полисахариды листьев березы (ПСfB) экстаргировали водой, с последующим осаждением этиловым спиртом. Анализ мономерного состава проводили методом [1].

Предлагаемые ГФ XIII ОФС.1.2.3.0019.15 «Определение сахаров спектрофотометрическим методом» способы количественного определения сахаров: метод определения с пикриновой кислотой и метод определения с орциновым реактивом – не нашли применения в стандартизации субстанции ПСfB, т.к. основаны на определении только восстанавливающих сахаров (пикриновая кислота) или только пентоз (орциновый реактив). Третий, предлагаемый фармакопейной статьей, метод определения с антроновым реактивом также имеет недостаток: количественный расчет проводится по стандарту глюкозы, что приводит к искажению результатов анализа сахаров, не содержащих ее в своей структуре.

На первом этапе исследования подобраны условия пробоподготовки – условий гидролиза ПСfB. Для одновременного проведения процессов гидролиза полисахаридной молекулы и окисления, образующихся моносахаров до производных фурфурола чаще всего используют растворы серной кислоты (98–70%) [2]. На процесс гидролиза-окисления полисахаридов влияют следующие параметры: время гидролиза, концентрация гидролизующего агента и температура нагревания водяной бани. Влияние каждого параметра оценивали поэтапно. На основании проведённых исследований определены оптимальные параметры пробоподготовки: проводить гидролиз в течение 30 минут концентрированной серной кислотой на кипящей водяной бане.

Учитывая состав ПСfB (галактуроновая кислота, рамноза, галактоза, арабиноза), предложено провести модификацию фармакопейного метода.

Получены электронные спектры продуктов реакции стандартов моносахаридов, входящих в состав ПСfB, с антроном в разработанных условиях. Спектры поглощения комплексов антрона с продуктами окисления рамнозы и галактозы имел максимум поглощения при длине волны 625±2 нм, что соответствует литературным данным [3, 4]. Однако на спектрах галактуроновой кислоты и арабинозы отсутствовали полосы поглощения при длине волны 625±2 нм.

Таким образом, качестве стандартного вещества предложено использовать рамнозу, содержание которой в ПСfB выше содержания галактозы и при количественном определении исследуемого полисахарида поправочный коэффициент на чувствительность к арабинозе и

галктуроновой кислоте.

Разработанная методика валидированна по следующим параметрам: линейность, правильность, прецизионность в условиях повторяемости и воспроизводимости.

Список литературы

1. *Popov S.V., Ovodova R.G., Golovchenko V.V., Khramova D.S., Markov P.A., Smirnov V.V. // Food Chemistry, 2014.– №143.– P.106–113.*
2. *Kinzo N. Yasuo T. Yuko I. Noriko T. // Carbohydrate Research, 1971.– Vol.18.I.1.– P.95–102.*
3. *Bailey R.W. // Biochem J., 1958.– Vol.68.4.– P.669–672.*
4. *Sondergaard G. // Scand J Clin Lab Invest., 1958.– Vol.10.I.2.– P.203–210.*

ПОЛИСАХАРИДЫ КАЛУСНЫХ КУЛЬТУР ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО

К.И. Ровкина[1], А.Н. Савельева[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rki91@bk.ru

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

Введение. Влияние антропогенных факторов на окружающую среду сокращает численность и разнообразие растений, в том числе и лекарственных. Но благодаря культивированию клеток in vitro эта проблема частично решается. Каллусные культуры используются как вторичный источник сырья, но зачастую в них снижено количество соединений, синтезируемых клетками растения. Группой ученых ТГУ и СибГМУ проводится комплексное изучение василька шероховатого как перспективного источника биологически активных веществ. Ряд работ посвящены исследованию гепатопротекторной активности полисахаридов (ПС) и экстрактов василька шероховатого [1–2]. Таким образом, поиск альтернативных источников биологически активных веществ, в том числе ПС является актуальной задачей в рамках комплексного исследования.

Цель. Изучить химический состав водорастворимых пектиновых полисахаридов (ВРПС) и пектиновых полисахаридов (ПП) протопектинового комплекса каллусных культур василька шероховатого полученных из различных тканей.

Методика эксперимента. Объектами исследования являлись каллусные культуры василька шероховатого полученных из тканей «настоящего» листа (КЛ1CS) и тканей семядольного листа (КЛ2CS). Каллусная культура василька шероховатого получена на кафедре Физиологии растений и биотехнологии биологического института НИ ТГУ, предоставлена Филоновой Марией Васильевной - аспирант, ассистент кафедры. Каллусы депигментировались горячим этилацетатом. Для выделения водорастворимых полисахаридов (ВРПС) использовали метод экстракции водой при нагревании (60 °С) в течение 2 часов. Далее шрот экстрагировали подкисленной водой (HCl) при температуре 80 °С в течение 2 часов для получения кислых ПС (КПС). Пектины получали путем экстракции шрота раствором 0,5 % $NH_4C_2O_4$ (80 °С, 2 часа). ПС осаждали этанолом, растворяли в H_2O, диализировали в течение 2 дней. Выход ПС определяли гравиметрически. Мономерный состав ПС изучали методом газо-жидкостной хроматографии после кислотного гидролиза трифторуксусной кислотой, с последующим ацетилированием полиолов. Содержание уроновых кислот (УК) определяли спектрофотометрически по реакции с 3,5-диметилфенолом, содержание белка методом Лоури. Молекулярно-массовое распределение изучали методом эксклюзионной ВЭЖХ.

Результаты. Выход ВРПС из КЛ1CS практически соответствует выходу ВРПС из надземной части василька шероховатого, выход из КЛ2CS незначительно ниже. Выход ПП из КЛ1CS выше, чем из растительного сырья, а из КЛ2CS – ниже. По содержанию УК ВРПС и КПС каллусов различаются не значительно (~5 %), а разница в содержании УК для ПП достигает ~15 %. Также значительно различаются молекулярные массы всех полученных фракций ПС, что косвенно может свидетельствовать о

Таблица 1.

		Выход (%)	УК (%)	Белок (%)	Mw, кДа
ВРПС	КЛ1CS	2,6	13,5	6,3	111,0
	КЛ2CS	2,1	8,5	5	176,2
КПС	КЛ1CS	1,3	45	7,7	62,8
	КЛ2CS	3,3	40	8	143,4
ПП	КЛ1CS	9,6	84	5,3	211,7
		5,7	99,7	4,2	56,9

различной биологической активности.

Вывод. Представленные на анализ каллусы василька шероховатого по выходу ПС соответствуют надземной части василька шероховатого. Однако отличаются по химическому составу. Использование каллусных культур василька шероховатого на основе проведенного исследования целесообразно для получения биологически активных веществ (полисахаридов), которые обладают потенциалом для дальнейшего детального изучения химического состава и фармакологической активности.

Список литературы

1. *Ларькина М.С., Сапрыкина Э.В., Геренг Е.А., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В., Пешкина Р.А. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, 2011.– №7.– С.28–33.*
2. *J. Chen, D. Mao, Y. Yong, J. Li, H. Wei, L. Lu // Food Chem., 2012.– №130.– P.687–694.*

ПРОДУКЦИЯ ФЕНАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ БАКТЕРИЕЙ *Pseudomonas fluorescens* НА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ РАЗНОГО СОСТАВА

А.С. Сапожникова

Научный руководитель – к.мед.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ass108@tpu.ru

Введение

Для обеспечения высокого качества и продолжительных сроков хранения продуктов сельского хозяйства необходимо постоянно совершенствовать сорта и гибриды сельскохозяйственных культур, а также улучшать средства защиты растений от болезней и вредителей. Благодаря своим фунгицидным свойствам и низкой токсичности, исследуемые нами феназиновые соединения широко применяются в сельском хозяйстве в качестве антибиотиков.

Целью данной работы является выделение феназиновых соединений, полученных от бактерии *Pseudomonas fluorescens* на питательных средах разного состава, а также сравнение результатов.

Теоретическая часть

Ps. fluorescens – грамотрицательные бактерии в виде мелких палочек (1–2×6 мкм), подвижные, имеют 2–4 полярных жгутика. Культуры бактерий образуют зеленовато-желтый флуоресцирующий пигмент. Колонии бесцветные или белые. Часто встречаются в воде, почве, на разных растительных и животных субстратах; не патогенны для животных [1].

Феназины представляют собой группу азотсодержащих гетероциклических соединений, известных своими антибактериальными, противогрибковыми и противоопухолевыми функциями [2]. Молекула всех феназиновых соединений состоит из трёх ароматических колец.

Методика эксперимента

В ходе эксперимента использовались следующие питательные среды: РСА, М9, Кинг В и ГРМ-бульон. Сухие навески компонентов сред смешивали с дистиллированной водой и кипятили до полного растворения солей, затем автоклавировали при температуре 121 °С в течение 15 минут.

Далее готовились разведения бактериальной суспензии из суточной культуры Pseudomonas fluorescens по стандарту мутности МакФарланда. После чего по 500 мкл суспензии вносили в стерильные плоскодонные колбы с питательной средой. Плотно закрытые колбы хранились в термостате при температуре 37 °С в течение 5 суток.

Затем проводили извлечение феназиновых соединений путем экстракции этилацетатом в делительной воронке. Самый интенсивный цвет наблюдался у экстракта из среды Кинг В, затем из ГРМ-бульона, РСА, и М9, который был практически прозрачен и бесцветен.

Результаты и их обсуждение

Разделение феназиновых соединений после экстракции осуществляли методом тонкослойной хроматографии. В качестве подвижной фазы использовались следующие системы растворителей: толуол-уксусная кислота (9,5 : 0,5), хлороформ-этанол-аммиак (10 : 1 : 0,01), метанол-хлороформ (1 : 1). Наиболее чёткие пятна веществ (двух) были получены у экстракта, извлечённого из питательной среды Кинг В. Хуже всех показал себя экстракт из среды М9, где на пластинках вообще отсутствовали пятна.

Также в ходе работы было проведено разделение полученной смеси веществ методом колоночной хроматографии в системе растворителей толуол-уксусная кислота (9,5 : 0,5). Удалось получить два вещества: жёлтого и светло-жёлтого цвета. Методом тонкослойной хроматографии доказано, что получены отличные друг от друга вещества.

Таким образом, на основании полученных результатов найдена наиболее благоприятная для роста продуцента среда – Кинг В, а также подходящая система растворителей - толуол-уксусная кислота в соотношении 9,5 : 0,5.

Список литературы

1. *Жизнь растений. Том 1. Введение. Бактерии и актиномицеты \\ Под редакцией члена-корреспондента АН СССР профессора Н.А. Красильникова и профессора А.А. Уранова.– Москва: Просвещение, 1974.– 487с.*
2. *Wulf Blankenfeldt, The Biosynthesis of Phenazines, Lehrstuhl für Biochemie and Bayreuther Zentrum für Molekulare Biowissenschaften Universität Bayreuth Germany, 2013.– 17p.*

СОВМЕСТНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРНЫХ ФОРМ ГАЛОДИФА НА ЗОЛОТО-ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.Ю. Сильченко, О.Л. Мезенцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

В наше время, многие синтетические лекарственные препараты существуют в виде смеси двух, а часто и большего числа пространственных изомеров (рацематов), отличающихся своим биологическим действием. Проблема энантиомерного разделения и изучение фармакологических свойств отдельных оптических форм лекарственных препаратов стала актуальной после «талидомидовой трагедии», в результате которой пострадало около 12000 людей[1].

Препарат «Галодиф» (1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил]мочевина), является рацематом двух оптических изомеров – перспективное средство для лечения эпилепсии. Важным этапом доклинических исследований является фармакологическая оценка каждой из энантиомерных форм, с указанием возможных побочных эффектов, тератогенности и канцерогенности.

На сегодняшний день, существуют несколько методов разделения энантиомерных форм: хроматографические (хиральная хроматография), электрохимические (вольтамперометрия с различными модифицированными электродами [2]).

Известна методика энантиомерного разделения «Галодифа» методом хиральной хроматографии [4]. В исследовании использовались два типа хиральных колонок: Agilent Ultron ES-Pepsin и Agilent Ultron ES-OVM-C, отличающиеся составом хирального сорбента. В результате определния разница во временах удерживания энантиомеров Галодифа составляет около 2 мин. Времена удерживания (–)- и (+)-Галодифа в используемых условиях составляют 11,7 и 13,7 мин. соответственно.

На основании литературных данных [4] предположено, что энантиомерные формы галодифа можно разделить с использованием вольтамерометрии для разработки методики энантиоселективного определения, альтернативной хроматографии. Поэтому, цель данной работы: оценить возможность вольтамперометрического разделения энантиомерных форм галодифа с использованием золото-графитового электрода.

Определение проводилось на анализаторе вольтамперометрическом СТА, с использованием 3-ех электродной системы, в качестве рабочего использовали графитовый электрод, модифицированный раствором золота 100 мг/дм^3 в режиме «in situ». Электродом сравнения и вспомогательным электродом служили хлоридсеребрянные электроды, заполненные 1М KCl. Перемешивание раствора и удаление кислорода осуществлялось путем барботированием азотом в течение 60 секунд.

Выбраны рабочие условия для вольтамперометрического определения: потенциал накопления –1,1 В; время накопления 15 с, скорость развертки поляризующего напряжения 35 мВ/с, режим регистрации – дифференциальный.

При изучении вольтамперограмм, полученных отдельно для лево- и правовращающей форм отмечено, что на вольтамперограммах наблюдаются характерные пики при потенциалах 0,69 В (для левовращающей формы) и 0,72 В (для правовращающей формы), при этом, более электрохимически активным энантиомером является левовращающая форма. Так как разница между потенциалами полупика незначительна, проведена хемометрическая обработка полученных результатов методом главных компонент с использованием надстройки Chemometrics Add-In для MS Excel. При обработке получены удовлетворительные результаты, позволяющие точно установить характер оптического изомера.

Список литературы

1. *Pharmnews. “Талидомидовая трагедия» – начало современной эры в обеспечении безопасности лекарственных средств.– [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://pharmnews.kz/news/talidomidovaja_tragedija_nachalo_sovremennoj_ ehry_v_obespechenii_bezopasnosti_lekarstvennykh_sredstv/2011-01-01- 2072.*
2. *Яркаева Ю.А. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук.– Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.– 141с.*
3. *Куксёнок В.Ю. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 178с.*
4. *Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. В.Н. Майстренко, Г.А. Евтюгин, Р.А. Зильберг.– Уфа, 2018.*

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ВЫХОД ПИГМЕНТА ПИОЦИАНИНА *Pseudomonas Aeruginosa*

Е.А. Хан
Научные руководители – к.мед.н., доцент М.В. Чубик
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Вторичный метаболит грамотрицательной бактерии *Pseudomonas aeruginosa* пиоцианин имеет высокую антибиотическую активность против различных микроорганизмов, включая грамположительные и грамотрицательные бактерии. Пиоцианин может быть использован как терапевтическое средство для лечения инфекций, вызванных патогенными бактериями.

Целью данной работы является определение влияния введения азотсодержащих аминокислот в среду на выход пиоцианина.

На первой стадии работы был произведен посев бактериальной культуры Ps. aeruginosa продуцента пиоцианина на ГРМ-агар. Далее культивирование в течение 5 суток происходило на жидких средах, состав которых изменялся. Первая среда – стандартный бульон, в состав входит панкреатический гидролизат рыбной муки и хлорид натрия. Другие среды содержали такие основные компоненты, как $MgCl_2$ 0,14 г, K_2SO_4 1 г, пептон 2 г, вода 100 мл, глицерол 1 мл. Добавленными аминокислотами были аспарагин, аргинин, триптофан и гистидин. Критерием выбора выступало содержание азота в радикале аминокислот, которые могли бы послужить источником азота для выделения пиоцианина. Далее пигмент был выделен из разных культуральных жидкостей путем экстракции. Из жидкой фазы пиоцианин был переведен в органическую путем добавления хлороформа в культуральную жидкость в соотношении (2 : 1). После сбора синего слоя растворителя добавили 0,1 н раствор HCl, образовывался розовый верхний слой с кислым pH. Пиоцианин на данном этапе находился в водной фазе. Нейтрализация производилась 1 н раствором NaOH. Далее провели концентрирование и сушку вещества. Пиоцианин после экстракции был очищен и идентифицирован с помощью тонкослойной хроматографии, спектрофотометра и была измерена температура плавления полученных кристаллов вещества, которая совпадала с данными литературных источников, то есть 133 °C [1].

Для определения содержания пиоцианина в водном растворе использовался спектрофотометрический метод. Измерение оптической плотности производилось при длине волны 690 нм. Концентрация вычислялась по формуле (1) Бера-Бугера-Ламберта:

$$C = M \cdot \frac{D}{\varepsilon \cdot l} \qquad (1)$$

где C – концентрация вещества в растворе, мг/мл; D – оптическая плотность поглощающего вещества; M – молярная масса (210 г/моль); ε – молярный коэффициент поглощения (для пиоцианина ε = 3400 моль$^{-1}$ • л • см$^{-1}$); l – длина оптического пути (1 см).

В результате эксперимента было определено, что введение аспарагина и солей в среду для выделения пиоцианина приводит к увеличению выхода продукта по сравнению с остальными исследуемыми средами. Также было установлено, что ГРМ-бульон можно заменить средой, в которой содержатся такие соли, как $MgCl_2$, K_2SO_4, пептон, глицерол. Несмотря на незначительное уменьшение выхода пиоцианина, цена его производства сокращается в несколько раз.

Таблица 1.

Состав среды	Концентрация пиоцианина, мг/мл
ГРМ-бульон	0,090
Соли + аспарагин	0,096
Соли + аргинин	0,086
Соли + триптофан	0,081
Соли + гистидин	0,080

Список литературы

1. *Budavari S., O'Neil M.J., Smith A.E., Heckelman P.E., Kinneary J.F., The Merck Index.– Whitehouse Station, NJ: Merck Research Laboratories, 1996.– P.1741.*

Секция 4 Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПОДХОДОВ К ПОИСКУ ОПТИМАЛЬНЫХ СХЕМ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А.И. Абсаттаров
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.А. Писаренко

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносов
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, artabs@ya.ru

Разделение многокомпонентных низкокипящих газовых смесей методами ректификации как правило сопровождается проведением процесса в условиях высокого давления (выше атмосферного) и низких температур (от плюс 30 °С и ниже до минус 100−160 °С).

Поддержание низких температур осуществляют с помощью применения хладагентов и холодильных циклов. Причем, чем ниже температура хладагента, тем выше удельные затраты на его воспроизводство (качественные затраты). Как известно, повышенное давление позволяет увеличить температуру кипения разделяемых компонентов и, следовательно, температуру применяемого хладагента. В связи с этим, для снижения затрат на воспроизводство хладагента разделение проводят при повышенном давлении.

Вместе с тем, увеличение давления приводит к снижению коэффициентов относительной летучести разделяемых компонентов и, как следствие, при заданных концентрациях ключевых компонентов в кубовом продукте и дистилляте – к необходимости увеличения флегмового числа, следствием чего является рост расхода хладагента (количественные затраты).

Таким образом, повышение давления при проведении процесса ректификации низкокипящих газов, с одной стороны, способствует увеличению расхода применяемого хладагента (количественные затраты), но с другой − способствует снижению удельных затрат на его воспроизводство (качественные затраты).

По результатам проделанной работы, авторами предложен метод оптимизации затрат на используемый хладагент при разделении низкокипящих газовых смесей посредством ректификации.

Простота и наглядность данного метода позволяет применять его для определения оптимальных параметров разнообразных процессов ректификации смесей низкокипящих газов. Благодаря своей универсальности, метод может быть использован при структурной оптимизации схем материальных потоков химико-технологических систем.

В отличие от существующих подходов энергосбережения разделительных систем, основанных на привлечении затрат тепловой энергии в кипятильнике и дефлегматоре ректификационной колонны, изложенный подход позволяет более точно оценить экономические затраты на процесс разделения низкокипящих газов, так как расходы на хладагент в данном случае играют определяющую роль.

Метод, предложенный авторами, реализован в виде расчетной модели, созданной в программном пакете Aspen HYSYS V9, которая включает 39 компонентов и позволяет, посредством оценки общих затрат на хладагент, выбрать оптимальную схему материальных потоков химико-технологической системы.

Расчетная модель использована для построения множества вариантов схем материальных потоков и определения режимов ректификации продуктов пиролиза. Посредством оценки общих затрат на хладагент, ряд вариантов схем множества принят к углубленной оптимизации. Параметры вариантов схем материальных потоков, полученные с помощью использования расчетной модели, не имеют существенных противоречий с параметрами, полученными по опыту эксплуатации промышленных установок, что говорит об адекватности расчетной модели. Единичные варианты схем демонстрируют пониженные, по сравнению с наблюдаемыми на промышленных установках, значения эксплуатационных затрат, что говорит об их высоким потенциале к реализации. Таким образом, расчетная модель демонстрирует применимость к построению и идентификации оптимальных схем материальных потоков.

Подытоживая, можно сделать вывод о том, что расчетная модель может быть использована для построения и выбора оптимальных схем материальных потоков при модернизации существующих и при разработке новых процессов разделения низкокипящих газов.

Список литературы

1. *Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей.– М: Изд-во Акад. наук СССР, 1960.– 166с.*
2. *Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза.– Москва: Высшая школа, 2003.– 536с.*
3. *Nishida N., Stephanopoulos G., Westerberg A. // AlChE Jornal, 1981.– Vol.27.– №3.– P.321.*
4. *Клименко А.П. Получение этилена из нефти и газа / Москва: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1962.– 236с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА ЦЕОФОРМИНГ НА СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина
Научный руководитель – доцент М.В. Киргина

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

Наиболее перспективными процессами вторичной переработки нефти на данный момент являются процессы, использующие в качестве катализаторов цеолиты. Популярность цеолитов обусловлена рядом факторов – невысокой стоимостью, стабильностью и устойчивостью к каталитическим ядам. Для производства высокооктановых компонентов бензинов таким процессом является Цеоформинг.

Цель данной работы – рассмотреть, как температура ведения процесса влияет на состав получаемых продуктов, а также определить оптимальную температуру ведения процесса, с точки зрения вовлечения цеоформатов в смешение бензинов.

На лабораторной каталитической установке в условиях варьирования температуры был реализован процесс Цеоформинг. В качестве сырья процесса был использован стабильный газовый конденсат (СГК), расход сырья составил 2 $ч^{-1}$,

Таблица 1. Состав сырья и полученных продуктов

Образец	СГК % об.	Цеоформат, % об. при температуре		
		375 °C	400 °C	425 °C
Аром. углеводороды	0,62	10,26	24,07	25,25
Олефины	1,14	4,81	4,31	3,62
Нафтены	19,35	7,74	9,37	6,29
Изопарафины	38,25	43,94	37,86	38,98
Н-парафины	40,64	33,25	24,36	25,86
Бензол	0,17	0,07	3,94	4,17

давление 2,5 МПа, температура процесса варьировалась в пределах 375–425 °С, с шагом 25 °С. Состав сырья и полученных продуктов были определены методом газовой хроматографии. Результаты представлены в таблице 1.

Из результатов, представленных в таблице 1, следует, что с увеличением температуры процесса содержание ароматических углеводородов, в частности бензола, в продуктах растет. Данный эффект объясняется повышением скорости протекания целевых реакций дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов. Кроме того из результатов, представленных в таблице 1 следует, что наиболее перспективным для производства бензинов является продукт полученный при температуре 375 °С – для данного цеоформата наблюдается наибольшее содержание высокооктановых изопарафинов и наименьшее содержание бензола и ароматических углеводородов, содержание которых в товарных бензинах строго ограничено [1, 2].

Таблица 2. Рецептуры смешения бензинов

Содержание компонента, % мас.	Марка бензина		
	АИ-92	АИ-95	АИ-98
Цеоформат 375 °С	75	65	55
Алкилат	5	10	15
Толуол	20	25	30

Для подтверждения полученных результатов с использованием программы «Compounding» [3] и дополнительных компонентов смешения (алкилат, толуол), были разработаны рецептуры смешения бензинов (таблица 2). Свойства бензинов, полученных по разработанным рецептурам, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства бензинов

Параметр	Марка бензина			Требования [1, 2]
	АИ-92	АИ-95	АИ-98	
ОЧИ/ОЧМ	92,5/85,2	95,6/87,8	98,7/90,5	92/83; 95/85; 98/88
ДНП, кПа	95,6	85,0	74,4	35–100*
Плотность при 15 °С, кг/м^3	726,4	735,8	745,2	725–780
Бензол, % об.	0,13	0,14	0,16	>1**
Аром. углеводороды, % об.	24,03	27,32	30,73	>35**

Из результатов, представленных в таблице 3, следует, что бензины, произведенные по разработанным рецептурам, удовлетворяют требованиям стандартов [1, 2].

Список литературы

1. *ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru./document/1200108179 [дата обращения 25.01.2019].*
2. *Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» ТР ТС-013/2011.– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru./document/902307833 [дата обращения 25.01.2019].*
3. *Киргина М.В., Сахневич Б.В., Майлин М.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Разработка интеллектуальной компьютерной системы для сопровождения процесса производства моторных топлив // Известия Высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 2014.– Т.57.– №11.– С.84–86.*

РАСШИРЕНИЕ РЕСУРСОВ ДИЗЕЛЬНЫХ И СУДОВЫХ ТОПЛИВ ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.Г. Дьячкова

АО «Ангарская нефтехимическая компания»
665830, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, artemevaZN@anhk.rosneft.ru

Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, dyachkova@istu.edu

Повышение глубины переработки нефти – одна из актуальных проблем современной нефтеперерабатывающей промышленности. В последние годы особое внимание исследователей привлекает возможность использования нефтепродуктов вторичного происхождения в качестве компонентов топлив, что позволит значительно улучшить основные экономические показатели нефтеперерабатывающих предприятий [1].

С целью расширения ресурсов судовых топлив в качестве компонентов топлива маловязкого судового (ТМС) предложено использовать тяжелые фракции переработки нефти АО «АНХК»: легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК), тяжелые дизельные фракции с вакуумных колонн установок первичной переработки нефти (ТДФВК), утяжеленные дизельные фракции с атмосферной колонны (УДФ) и вакуумные дистилляты различного фракционного состава (ВД). Вовлечение тяжелых фракций переработки нефти в ТМС приводит к ухудшению физико-химических и эксплуатационных показателей, что может быть решено подбором оптимальной рецептуры базовой основы ТМС с использованием продуктов первичной и вторичной переработки нефти утяжеленного фракционного состава (не более 30%) и депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП).

Комплексные исследования ТМС, содержащего тяжелые фракций переработки нефти показали, что при длительном хранении продукта происходит изменение его цвета. Поскольку данное изменение качества связано с окислением активных соединений продукта (непредельных и ароматических углеводородов), несмотря на литературные данные, обосновывающие действенность антиокислительных присадок только для стабилизации бензинов и реактивных топлив [2], проведена оценка влияния 9 антиокислительных присадок различных производителей на качество компонентов ТМС. Опытным путем подобрана антиокислительная присадка, применение которой способствует снижению общего количества осадка и концентрации фактических смол при оценке окислительной стабильности. В настоящее время проводятся дальнейшие исследования по изучению действия антиокислительных присадок на товарное ТМС.

Известно, что дополнительным источником углеводородов является побочный продукт нефтеперерабатывающей промышленности – ловушечный нефтепродукт (ЛН). Варианты использования побочных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности различны: вовлечение в товарные продукты, их дальнейшая переработка, приводящая к увеличению выхода светлых, а также обезвреживание тем или иным методом.

Нами проведена работа по исследованию возможности вовлечения ловушечного нефтепродукта в приготовление товарных продуктов без предварительной переработки. Определено и подтверждено допустимое количество ЛН для приготовления остаточных тяжелых жидких топлив, позволяющее сохранить качество продукции.

Дополнительно проведена оценка возможности использования утяжеленной прямогонной дизельной фракции (УПДФ) с целью увеличения выработки дизельного топлива Евро. Результаты исследований показали возможность получения ДТ по ГОСТ 32511-2013 с использованием ДДП для получения необходимых низкотемпературных характеристик. В ходе испытаний установлено, что 13 марок ДДП из 22 исследованных при совместном их использовании с противоизносной и цетаноповышающей присадками, позволяют обеспечить низкотемпературные характеристики ДТ, а также стабильность ДТ при холодном хранении по СТО 11605031-041-2010.

Таким образом, с целью расширения компонентного состава судовых топлив и мазута нами предложены новые компоненты: ЛГЗК, ТДФВК,

УДФ и ВД для ТМС, ЛН для М-100 и RMG-380. Показана возможность использования УПДФ с целью увеличения выработки дизельного топлива Евро с применением ДДП.

Список литературы

1. *Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник.– Санкт-Петербург: Профессия, 2015.– 416с.*
2. *Данилов А.М. Применение присадок в топлива.– М.: Мир, 2005.– 288с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Ю.С. Ахремкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, ctg.htnv@kuzstu.ru

В процессе эксплуатации в гидросистеме механизированного комплекса рабочие жидкости могут загрязняться твердыми частицами [1]. Как правило, это частички угольной пыли и песка, продукты коррозии, окисления, а также отложения с нагретых поверхностей узлов гидросистемы. Наличие загрязнений может иметь негативные последствия, поскольку твердые частицы вследствие абразивного воздействия вызывают повышенный износ контактирующих узлов [2]. Для предотвращения различных отложений на элементах гидросистемы, в состав современных гидравлических жидкостей входят моюще – диспергирующие присадки (детергенты и дисперсанты). При добавлении этих присадок твердые частицы, загрязняющие рабочую жидкость, удерживаются во взвешенном состоянии и не осаждаются на поверхности металла.

С помощью оптических и гравиметрических методов исследования можно наблюдать, как влияет введение определенного вида присадок на количество и размерный диапазон твердых частиц загрязнителя в рабочей жидкости. Исследования проводили с помощью автоматического счетчика частиц ПКЖ – 904А (изготовитель ОАО «НИТИ – Тесар»), встроенного в испытательный стенд из стали, по которому циркулирует рабочая жидкость. Принцип действия прибора основан на преобразовании фотодиодом изменения светового пучка, вызванного прохождением через него частиц загрязнений, движущихся в потоке с определенной скоростью. В соответствии с ГОСТ 17216-2001 [3, 4] определяли число твердых частиц загрязнителя до и после введения рабочей жидкости, приготовленной из концентрата гидравлической жидкости и содержащей моюще – диспергирующие присадки. Для исследования взяли воду со средней жесткостью 1,9 мг–экв/л. Первоначально ее прогнали через испытательный стенд, в течение 12 часов при температуре 50 °С. Затем определили класс чистоты этой воды, а также число и размер частиц. На опытной воде приготовили рабочую жидкость с концентрацией 2% и прогнали ее через испытательный стенд в тех же условиях, что и воду.

Согласно полученным данным, класс чистоты воды после испытания ниже, чем до ис-

Таблица 1. Класс чистоты испытуемых жидкостей

Класс чистоты	Число частиц загрязнителя в (100±0,5) см^3 жидкости при размере частиц, мкм, не более								
	от 0,5 до 1	св. 1 до 2	св. 2 до 5	св. 5 до 10	св. 10 до 25	св. 25 до 50	св. 50 до 100	св. 100 до 200	св. 200
Вода со средней жесткостью 1,9 мг-экв/л до испытания									
3	13690	3095	1024	111	54	2	–	–	–
Вода со средней жесткостью 1,9 мг-экв/л после испытания									
2	10200	1929	236	58	22	–	–	–	–
Рабочая жидкость, с концентрацией 2%									
11	49002	30455	12555	10230	8237	678	157	2	–

пытания. А класс чистоты рабочей жидкости значительно выше, чем у воды. Теперь проанализируем, что произошло в стенде. За то время, пока вода циркулировала, частички, которые присутствовали первоначально в воде, частично осели на металлическую поверхность, поэтому класс чистоты, а соответственно и количество твердых частиц снизились. В то же время, за время движения потока воды, на поверхности стальных труб появилась ржавчина, т.е. начался процесс коррозии. Но при запуске в испытательный стенд рабочей жидкости ситуация значительно меняется. В результате воздействия моюще – диспергирующих присадок, со стенок металла твердые частички перешли в рабочую жидкость и циркулировали в потоке все время, пока проводилось испытание.

Таким образом, моюще – диспергирующие присадки, входящие в состав гидравлических жидкостей, препятствуют прилипанию загрязнителей к поверхности деталей и удерживают их в состоянии устойчивой суспензии.

Список литературы

1. *Хаттон Р.Е. Жидкости для гидравлических систем.– М.: Химия, 1965.– 364с.*
2. *Rudnick L.R. Lubricant Additives: Chemistry and Applications. Second Edit. Chemical Industries, 2009.– P.796.*
3. *Сафонов А.С. Ушаков А.И. Гришин В.В. Химмотология горюче-смазочных материалов.– СПб.: НПИКЦ, 2007.– 488с.*

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

К.А. Баклашкина
Научные руководители – к.т.н., доцент М.А. Самборская; инженер К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksenija.baklashkina@gmail.com

Серосодержащие соединения (СС) в транспортном топливе превращаются путем сжигания в оксиды серы. Это основной источник кислотных дождей и загрязнения воздуха [1]. В целях защиты окружающей среды, многие страны сократили допустимое содержание серы в дизельном топливе (ДТ) до 10 ppm [2].

В нефтяной промышленности топливо с низким содержанием серы получают в результате процессов гидрокрекинга или гидроочистки (ГО) [3]. Для достижения требуемой степени обессеривания необходимо увеличить расход водорода или снизить объемную скорость подачи сырья на установку. Причем это не только повышенный расход энергии и потребление водорода, но и нежелательные побочные реакции.

Процесс окислительного обессеривания (ОО) это инновационный способ, позволяющий удалять тиофеновые соединения из ДТ. При совмещении данного процесса с процессами гидродесульфаризации можно получать малосернистое топливо.

Преимущество ОО по сравнению с ГО заключается в том, что огнеупорные трудно десульфируемые дибензтиофены легко окисляются при атмосферном давлении, температуре до 50 °С и без использования водорода. ОО протекает с высокой конверсией ароматических соединений. При разделении продуктов реакции происходит незначительное снижение содержания ДТ в связи с тем, что отделяемый комплекс содержит продукты окисления его компонентов.

Цель: Разработка конструкции и оптимизация конструктивных и технологических параметров процесса ОО.

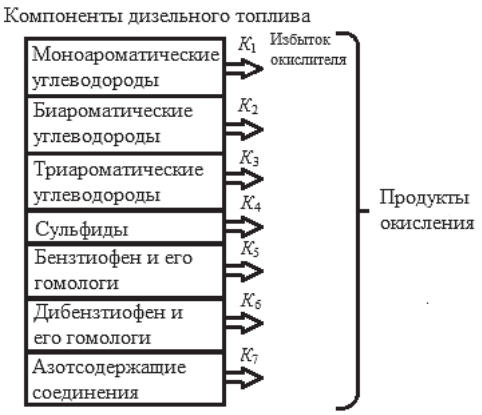


Рис. 1. *Формализованная кинетическая модель процесса окисления компонентов дизельной фракции*

Объект: процесс ОО.

Реакции окисления СС является реакцией псевдопервого порядка, так как окислительная смесь была в большом избытке. Исходя из этого, были рассчитаны эффективные константы скорости СС ДТ, определена лимитирующая стадия. Формализованная схема превращений процесса ОО ДТ представлена на рис. 1.

Процесс ОО не реализован в промышленности. Поэтому начальным этапом было составление предполагаемой технологической схемы. Данный процесс можно разбить на два основных блока: реакционный и блок отделения обессеренного ДТ от окислителя.

Для оптимизации технологических параметров был произведен расчет термодинамических характеристик СС присутствующих в ДТ.

Выводы

При ОО ДТ с высоким содержанием общей серы преимущественно окисляются СС, азотистые соединения и, частично, ароматические углеводороды. Согласно предложенным формализованному механизму и кинетической модели превращения компонентов ДТ при ОО рассчитаны кинетические параметры процесса ОО. Установлены различия в реакционной способности СС в зависимости от степени их замещения и положения алкильных радикалов. Разработана технологическая схема процесса ОО. На основе термодинамических расчетов выполнена предпроектная оптимизация параметров.

Список литературы

1. *Li H.M., He L.N., Lu J.D., Zhu W.S., Jiang X., Wang Y., Yan Y.S. // Energy Fuels, 2009.– Vol.23(3).– P.354–357.*
2. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. // Catalysts, 2018.– Vol.8(9).– P.344–372.*
3. *Kwak C., Lee J.J., Bae J.S., Choi K., Moonm S.H. // Appl. Catal., 2000.– Vol.200(1).– P.233–242.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ – ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

А.Т. Бальжанова, И.А. Богданов, Н.Е. Белозерцева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, balzhanova98@mail.ru

В современном мире с каждым днем увеличивается потребление топлива, что ведет к росту добычи нефти, разработке новых нефтяных месторождений и, как следствие, к истощению запасов природных ресурсов. Сегодня, многие развитые государства уделяют большое внимание альтернативной энергетике, являющейся перспективнейшим направлением. Одним из самых популярных видов альтернативного топлива является биодизельное топливо, производство которого, динамично развивается в наши дни.

Биодизель, или биодизельное топливо – жидкое моторное топливо, представляющее из себя смесь моноалкильных эфиров жирных кислот. Биодизель получают из триглицеридов (реже свободных жирных кислот) реакцией переэтерификации (этерификации) одноатомными спиртами (метанол, этанол и др.). Источником триглицеридов могут служить различные растительные масла или животные жиры [1]. Биодизельное топливо применяется на автотранспорте в чистом виде, а также в виде различных смесей с традиционным дизельным топливом.

Целью данной работы было экспериментальное определение физико-химических свойств растительных масел, а также анализ свойств с точки зрения их использования в качестве сырья для производства биодизеля.

Для проведения испытаний были выбраны наиболее распространенные в России растительные масла: подсолнечное, кукурузное, льняное и горчичное. В лабораторных испытаниях использовались только нерафинированные масла.

Образцы масел были пронумерованы: подсолнечное масло – образец №1; горчичное масло – образец №2; льняное масло – образец №3;

Таблица 1. Результаты определения физико-химических свойств растительных масел при 15 °С

Характеристика образца	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Динамическая вязкость, Па • с	$71{,}765 \cdot 10^{-3}$	$83{,}050 \cdot 10^{-3}$	$58{,}132 \cdot 10^{-3}$	$84{,}685 \cdot 10^{-3}$
Кинематическая вязкость, $м^2/с$	$77{,}760 \cdot 10^{-6}$	$90{,}264 \cdot 10^{-6}$	$62{,}405 \cdot 10^{-6}$	$91{,}972 \cdot 10^{-6}$
Плотность, $кг/м^3$	922,9	920,1	931,5	920,8

Таблица 2. Результаты определения физико-химических свойств растительных масел при 20 °С

Характеристика образца	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Динамическая вязкость, Па • с	$57{,}431 \cdot 10^{-3}$	$66{,}138 \cdot 10^{-3}$	$47{,}411 \cdot 10^{-3}$	$66{,}960 \cdot 10^{-3}$
Кинематическая вязкость, $м^2/с$	$62{,}455 \cdot 10^{-6}$	$72{,}142 \cdot 10^{-6}$	$51{,}067 \cdot 10^{-6}$	$72{,}984 \cdot 10^{-6}$
Плотность, $кг/м^3$	919,6	916,8	928,4	917,5

кукурузное масло – образец №4.

В данной работе для представленных образцов были определены плотность, динамическая и кинематическая вязкость при температурах 15 °С и 20 °С. Определение проводились в соответствии с ГОСТ 33-2016 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости» [2] с помощью вискозиметра Штабингера SVM3000 (Anton Paar). Результаты испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

Из результатов, представленных в таблицах 1 и 2 видно, что наименьшей плотностью характеризуется горчичное масло, наибольшей – льняное; наименьшей динамической и кинематической вязкостями – льняное масло, наибольшими – кукурузное. С точки зрения каталитической переработки, наиболее предпочтительным будет являться наименее вязкое и наиболее легкое сырье, т.е. подсолнечное масло, которое к тому же является наиболее оптимальным для переработки с точки зрения экономики.

Список литературы

1. *Марков В.И. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях.– М.: Инженер Онико-М, 2011.– 534с.*
2. *ГОСТ 33-2016 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200145229 (дата обращения 20.02.2019).*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕССЫ ПАРАФИНОНАКОПЛЕНИЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ НЕФТЕЙ

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

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

В настоящее время доля добычи высокопарафинистых нефтей возрастает. Такие нефти в своём составе содержат высокоплавкие парафиновые, смолистые и асфальтеновые углеводороды. В связи с чем актуальным становится решение проблем, связанных с их добычей, транспортировкой и хранением, так как из-за возникающих асфальтосмолопарафиновых от-

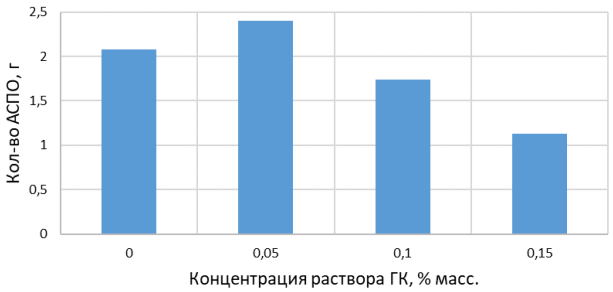


Рис. 1. *Зависимость количества нефтяных отложений от концентрации раствора гуминовых кислот при градиенте температур 30/–15*

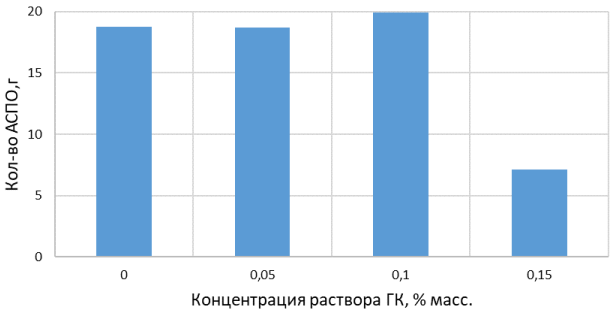


Рис. 2. *Зависимость количества нефтяных отложений от концентрации раствора гуминовых кислот при градиенте температур 40/–20*

ложений (АСПО) на стенках и днищах нефтепромыслового оборудования, уменьшается пропускная способность трубопроводов, полезная емкость резервуаров и т.д.

Целью работы являлось определение эффективности действия гуминовых кислот (ГК) на процессы парафинонакопления при подготовке высокопарафинестой нефти. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Верхнесалатского месторождения. С целью прогнозирования эффективности обработки нефти щелочным раствором ГК АСПО были определены физико-химические свойства нефти [1].

Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные органические соединения циклического строения, которые обладают кислотными свойствами. В сухом состоянии это порошок бурого или черного цвета, который хорошо растворяется в щелочах, но не растворяется в воде и минеральных кислотах. Щелочные растворы ГК обладают моющими и депрессорными свойствами.

Ингибирующую способность раствора ГК изучали на специальной установке методом «холодного» стержня. Сущность метода заключается в определении количества осаждающихся АСПО из нефти на охлаждаемой металлической поверхности стержня.

Таблица 1. Основные свойства нефти

Характеристики	
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,78
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	1,8
Температура застывания	+12,0
Массовое содержание, %	
– парафинов	10,5
– смол	1,4
– асфальтенов	Отс.

Для приближения лабораторных условий к промышленным выбираем оптимальный градиент температур 30/–15.

На основе проведенных опытов выбрали оптимальную концентрацию и дальше изменяли температуру.

По полученным данным можно сделать вывод, что наибольшая ингибирующая способность достигается при добавлении раствора ГК в количестве 0,15 % масс. Данная концентрация работает при различном градиенте температур.

Список литературы

1. *Бешагина Е.В. Состав и структурно-реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений в зависимости от условий их образования и химического типа нефти: Автореферат. Дис. ... к.х.н.– Томск, 2009.– 22с.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е.К. Бедарева, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., н.с. Н.С. Белинская

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

В настоящее время существует множество различных процессов глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, вакуумных газойлей. Гидрокрекинг является одним из важнейших процессов глубокой переработки нефти, так как с каждым годом возрастает необходимость переработки всё более тяжелых, высокосернистых нефтей [1].

Актуальность процесса гидрокрекинга также заключается в растущем спросе на светлые нефтепродукты. Данный процесс позволяет выпускать широкий ассортимент компонентов для производства конечных продуктов нефтяной промышленности.

Для процесса гидрокрекинга вакуумного газойля характерны реакции удаления серо-, азот-, кислородсодержащих соединений, металлов, а также реакций крекинга и гидрирования углеводородов. Катализаторы гидрокрекинга состоят из гидрирующего компонента (Ni, Pt, Mo и др.) и кислотного носителя [2].

Для оптимизации параметров технологического процесса гидрокрекинга вакуумного газойля необходимо исследовать влияние таких параметров как давление и температура.

Цель данной работы – оценка влияния температуры и давления на процесс гидрокрекинга для двух составов сырья.

В качестве метода исследования в данной работе использовался метод математического моделирования, который позволяет исследовать сложные многокомпонентные процессы перера-

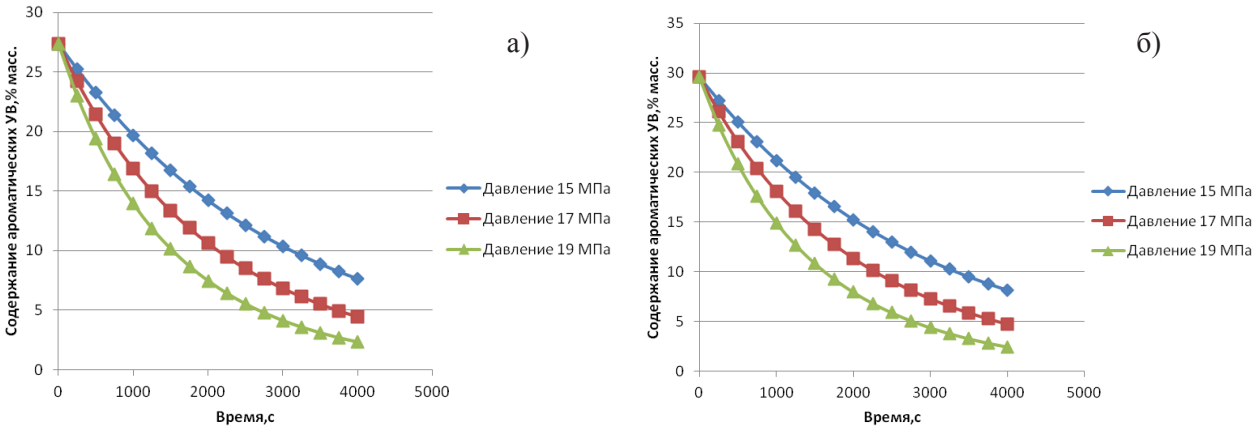


Рис. 1. *Влияние давления на выход ароматических углеводородов: а) для состава сырья 1; б) для состава сырья 2*

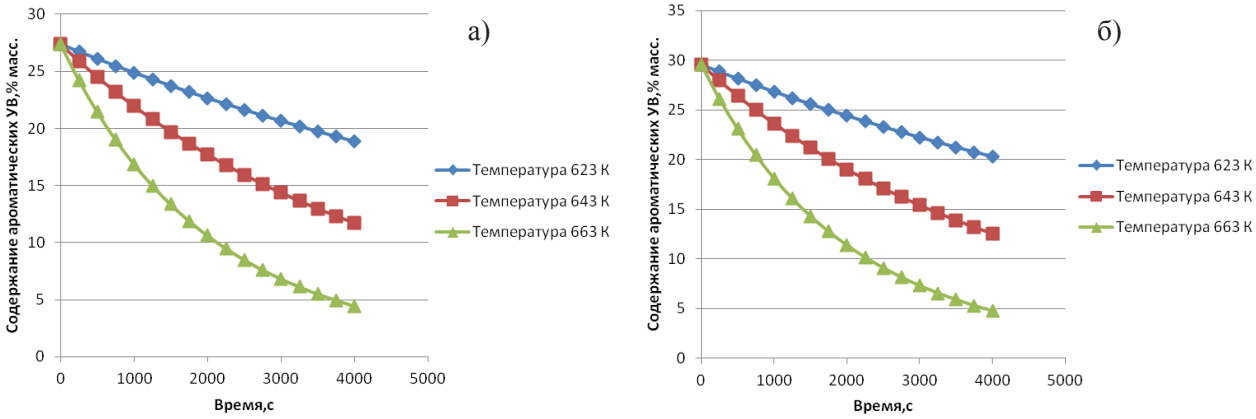


Рис. 2. *Влияние температуры на выход ароматических углеводородов: а) для состава сырья 1; б) для состава сырья 2*

ботки нефти без значительных затрат на проведение эксперимента [3].

С помощью математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля было исследовано влияние температуры и давления на выход предельных и ароматических углеводородов.

Математическая модель и алгоритм решения дифференциальных уравнений реализованы в программе на языке Паскаль.

В качестве исходных данных для расчетов выбраны два состава сырья, отличающихся содержанием различных групп углеводородов. Содержание парафинов и нафтенов изменяется от 61 % мас. до 65 % мас., содержание ароматических углеводородов изменяется от 27 % мас. до 30 % мас., содержание смол изменяется от 7 % мас. до 9 % мас.

Результаты расчетов отражены на графиках (рис. 1, 2).

В результате исследования выявлены закономерности влияния давления и температуры на выход ароматических углеводородов. Показано, что разработанная математическая модель чувствительна изменяющемуся составу сырья и технологических условий в процессе гидрокрекинга.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», проект № 10.13268.2018/8.9.

Список литературы

1. *Дик П.П., Надеина К.А., Казаков М.О., Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/AAC–Al_2O_3 катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора // Катализ в промышленности, 2017.– №5.– С.359–372.*
2. *Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Чернышева Е.А., Петров С.М., Лахова А.И. Превращение углеводородов в процессе гидрокрекинга // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017.– №4.– С.4–8.*
3. *Белинская Н.С., Франция Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. Нестационарная математическая модель процесса каталитической изодепарафинизации дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2018.– №12.– С.25–32.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЯХ, МЕТОДОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

А.А. Бердникова, В.В. Машнич, Е.В. Франция
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Е.В. Франция

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

Целью исследования является определение энергии молекул углеводородов, содержащихся в дизельных фракциях, а также оценка вероятности возникновения межмолекулярных взаимодействий при различных термобарических условиях.

Исследование проводилось с помощью программного продукта Gaussian. Квантово-химический пакет Gaussian предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем [1].

Из таблицы 1 следует, что энергия молекул уменьшается в ряду парафины, изопарафины, нафтены, ароматика, полиароматика: ($E(C_{10}H_{22})$=841,61 кДж/моль•К, E(и-$C_{10}H_{22}$)=840,30 кДж/моль•К, $E(C_{10}H_{20})$=781,54 кДж/моль•К, $E(C_{10}H_{14})$=592,15 кДж/моль•К, $E(C_{10}H_8)$=408,28 кДж/моль•К). Наименьшее зна-

Таблица 1. Сравнение энергий молекул углеводородов в дизельных фракциях при различных температуре и давлении

Углеводород	$E_{инд. у/в}$, кДж/моль•К	
	Т=298 К, р=1 атм.	Т=2273 К, р=50 атм.
Декан	841,61	1932,59
Изодекан	840,30	1932,56
Изобутилциклогексан	781,54	1766,28
Изобутилбензол	592,15	1438,92
Нафталин	408,28	1040,92

Таблица 2. Значения энергий алкилзамещенных молекул в условиях двигателя

Алкильный заместитель	Энергия алкилзамещенной молекулы, кДж/моль•К		
	Нафталин	Бензол	Циклогексан
н-C_3H_8	1599,64	1423,21	1618,34
н-$C_{15}H_{32}$	3833,91	3657,42	3853,04

Таблица 3. Энергия взаимодействия молекул углеводородов, Е, кДж/моль•К, при стандартных условиях

	Пропан	Бутан	Бензол	Изобутил бензол	Нафталин	Изобутил нафталин
Декан	7,70	7,90	4,97	8,05	7,43	7,77
Изодекан	7,78	7,90	7,86	8,16	7,81	8,09
Октадекан	7,34	7,59	7,24	5,02	6,75	6,90
Изоокта Декан	6,80	7,22	4,87	5,16	6,50	7,50

чение энергии характерно для полиароматических соединений, имеющие двойное π – электронное облако, что способствует стабилизации молекулы за счет меньшей энергии колебания атомов и соответственно ее меньшей реакционной способности.

При этом энергии молекул парафинов и изопарафинов имеют близкие значения: Е(декан)=841,61 кДж/моль•К, Е(изодекан)=840,30 кДж/моль•К. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что влияние скелетной изомеризации парафинов практически не влияет на энергию молекулы.

При переходе от стандартных температуры и давления к условиям дизельного двигателя, энергия молекул увеличивается примерно в 2,2–2,6 раз. Данный факт связан с ускорением броуновского движения атомов, увеличивающим колебательные и вращательные движения атомов.

Во всех группах углеводородов наблюдается факт, что с увеличением длины заместителя молекулы ее энергия увеличивается.

На основе экспериментальных данных, представленных в таблице 2, для каждой группы углеводородов было получено уравнение, позволяющее оценить энергию молекулы в зависимости от длины алкильного радикала в условиях дизельного двигателя:

$E = 0{,}5683 \cdot l^2 + 173{,}76 \cdot l + 909{,}36$ (ароматика)

$E = -0{,}0001 \cdot l^2 + 186{,}19 \cdot l + 1041{,}1$ (полиароматика)

$E = -0{,}0076 \cdot l^2 + 186{,}33 \cdot l + 1059{,}7$ (нафтены),

где L – длина углеводородной цепи радикала.

Оценка энергии взаимодействия парафиновых углеводородов дизельных фракций, представленная в таблице 3, показала, что в стандартных условиях межмолекулярных сил не возникает в виду преобладания сил отталкивания над силами притяжения. Для возникновения межмолекулярных сил необходима дополнительная энергия, например, за счет повышения температуры, либо добавления специальных реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Список литературы

1. *Серба П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian.– Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012.– 100с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Д.Ф. Богданов
Научный руководитель – к.т.н., н.с. Н.С. Белинская

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

Производство арктического и зимнего дизельного топлива – это актуальная тема для России. Климат на большей части территории РФ суровый, поэтому для нашей страны востребовано топливо с низкой температурой кристаллизации. Также для добычи полезных ископаемых в северных широтах необходимо морозостойкое топливо [1, 2].

Целью работы являлось исследование влияния активности катализатора на процесс каталитической депарафинизации.

Для расчетов была использована компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации, разработанная на основе математической модели данного процесса.

В качестве исходных данных были даны два вида исследуемого сырья. Для каждого из них было проведено исследование влияния активности катализатора на процесс каталитической депарафинизации. В результате расчетов были получены следующие данные (табл. 1).

Также было проведено исследование по оптимизации температуры процесса депарафинизации для получения дизельного топлива зимних и арктических марок (табл. 2).

По выполненной работе сделаны следующие выводы:

1. Из полученных таблиц видно, что температура выкипания сырья-3 выше, поскольку содержание н-парафинов в данном образце выше, чем у сырья-1.
2. Компьютерное моделирование помогает предсказать, какой продукт получится при регулировании различных параметров. Так в ходе исследования подобрали оптимальную температуру для двух составов сырья для производства зимнего и арктического дизельного топлива.

Таблица 1. Состав и плотность сырья процесса каталитической депарафинизации

Фракционный состав	Температура выкипания, °С	
	Сырье-1	Сырье-3
10 %	244	253
50 %	282	299
90 %	344	354
Плотность при 20 °С	840	853
Содержание н-парафинов, % мас.	18,99	15,81

Расход сырья при использовании сырья-1 и сырья-3 равен 310 м³/ч, расход ВСГ 30000 м³/ч, давление 7,5 МПа, температура рециркулирующего ВСГ 75 °С

Таблица 2. Результаты оптимизации температуры процесса депарафинизации в зависимости от состава сырья и активности катализатора для получения ДТ зимней марки, класс 1 согласно ГОСТ 32511-2013

Активность катализатора, отн. ед.	Температура процесса депарафинизации, °С	ПТФ продукта (ДТ), °С	Сырьё-1	Сырьё-3
			Т вх. Р-3, °С	Т вх. Р-3, °С
1,0	Оптимальная Т –5 °С	–31	369,8	345,4
	Оптимальная Т	**–26**	**356,3**	**331,9**
	Оптимальная Т +5 °С	–21	344,2	319,8
0,7	Оптимальная Т –5 °С	–31	377,5	352,1
	Оптимальная Т	**–26**	**363**	**337,7**
	Оптимальная Т +5 °С	–21	348,6	319,8
0,4	Оптимальная Т –5 °С	–31	390,1	362,7
	Оптимальная Т	**–26**	**374,1**	**343,9**
	Оптимальная Т +5 °С	–21	357,7	320,3

Список литературы

1. *Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. Учебное пособие.– М.: Колос, 2007.*
2. *Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Франдина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2016.– №6.– С.37–46.*

ГРУППОВОЙ СОСТАВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА КАК ФАКТОР РАЗЛИЧНОЙ ПРИЕМИСТОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИСАДОК

И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина

Научный руководитель – доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Использование низкотемпературных присадок является одним из наиболее простых в применении и экономически обоснованным способом производства зимнего и арктического дизельного топлива в России. Однако особенности механизма действия присадок, а также взаимодействие их компонентов с различными группами углеводородов дизельных фракций являются причиной невозможности создания универсальных присадок и их концентраций.

Целью работы являлась оценка влияния группового состава дизельного топлива (ДТ) на приемистость низкотемпературных присадок.

Исследование было проведено для 2-х образцов дизельного топлива и 2-х низкотемпературных присадок. Для исследуемых образцов был определен групповой состав согласно методике, приведенной в [1], результаты представлены в таблице 1.

Также для образцов были определены: температура помутнения ($Т_п$) по методике, приведенной в [2]; предельная температура фильтруемости (ПТФ) согласно методике из [3]; температура застывания ($Т_з$) по методике, представленной в [4]. Результаты определения низкотемпературных свойств чистых образцов представлены в таблице 2, образцов с добавлением низкотемпературных присадок в концентрациях, рекомендуемых производителями, представлены в таблице 3. Так же в таблице 3 приведены рассчитанные значения изменений низкотемпературных свойств образцов при добавлении присадок.

Из результатов, представленных в таблицах 1–3 следует, что увеличение содержания парафиновых и ароматических углеводородов в ДТ снижает эффективность действия присадок относительно температуры застывания и предель-

Таблица 1. Групповой состав образцов ДТ

Образец ДТ	Содержание углеводородов, % мас.		
	Ароматические	Нафтены	Парафины
1	22,6	31,1	46,3
2	21,7	34,6	43,7

Таблица 2. Низкотемпературные свойства чистых образцов ДТ

Образец ДТ	$Т_п$, °С	ПТФ, °С	$Т_з$, °С
1	–12	–24	–45
2	–13	–17	–29

Таблица 3. Низкотемпературные свойства образцов ДТ с добавлением присадок

Образец ДТ	Присадка	$Т_п$	$\Delta Т_п$	ПТФ	ΔПТФ	$Т_з$	$\Delta Т_з$
		°С					
1	А	–13	**1**	–34	**10**	–57	**12**
2		–16	**3**	–28	**11**	–57	**28**
1	Б	–13	**1**	–32	**8**	–53	**8**
2		–16	**3**	–33	**16**	–50	**21**

ной температуры фильтруемости. Данный вывод находит объяснение в механизме действия депрессорных присадок [5].

На температуру помутнения топлива, исследуемые присадки существенного влияния не оказывают (изменение $T_п$ при добавлении присадки находится в пределах погрешности используемой методики определения), из чего следует, что исследуемые присадки являются депрессорными и диспергирующего эффекта не имеют.

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

Список литературы

1. *Определение группового и структурно – группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 22с.*
2. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200007918 (дата обращения 22.12.2018).*
3. *ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200007956 (дата обращения 22.12.2018).*
4. *ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200005428 (дата обращения 11.02.2019).*
5. *Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018.– №11.– С.37–42.*

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

В.Д. Брыль, В.В. Норин
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

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

Цеолитые катализаторы находят все более широкое применение в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Одно из направлений – использование цеолитных катализаторов для превращения низкооктановых компонентов бензиновых фракций в высокооктановые. К достоинствам данных катализаторов относится высокая активность и селективность, устойчивость по отношению к каталитическим ядам, а к недостаткам – высокая крекирующая способность и быстрая дезактивация.

Основной целью работы является экспериментальное исследование влияния температуры и времени проведения процесса на активность и селективность цеолитного катализатора КН-30 в реакциях превращений парафиновых углеводородов.

Процесс облагораживания проводили на лабораторной установке проточного типа при температурах 375 °С, 400 °С, 450 °С, объемной

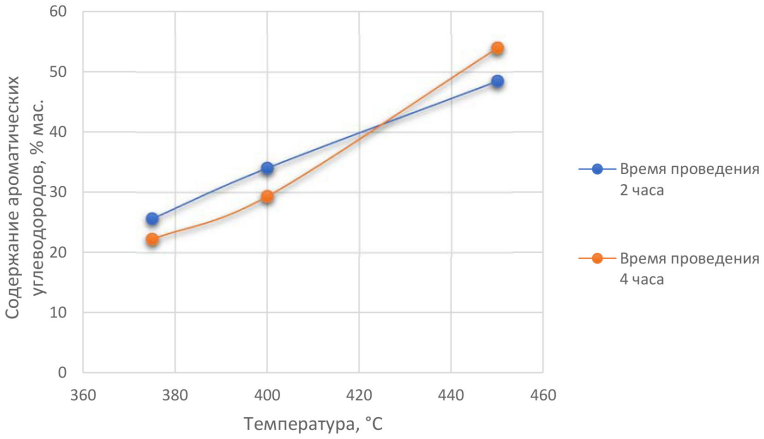


Рис. 1. *Зависимость изменения содержания ароматических углеводородов от температуры проведения процесса*

скорости подачи сырья 20 мл/ч и давлениях 1,5–2,0 МПа с отбором и контролем качества жидких и газообразных продуктов после каждых 2-х часов работы.

Выявлено, что образование ароматических углеводородов, являющихся прекурсорами коксообразования, максимально при температуре 450 °С (рис. 1). С увеличением времени проведения процесса содержание ароматических углеводородов на катализаторе снижается, что говорит о начале его дезактивации, поскольку в результате протекания реакций конденсации из ароматических структур образуются полиароматические, а затем кокс (рис. 2).

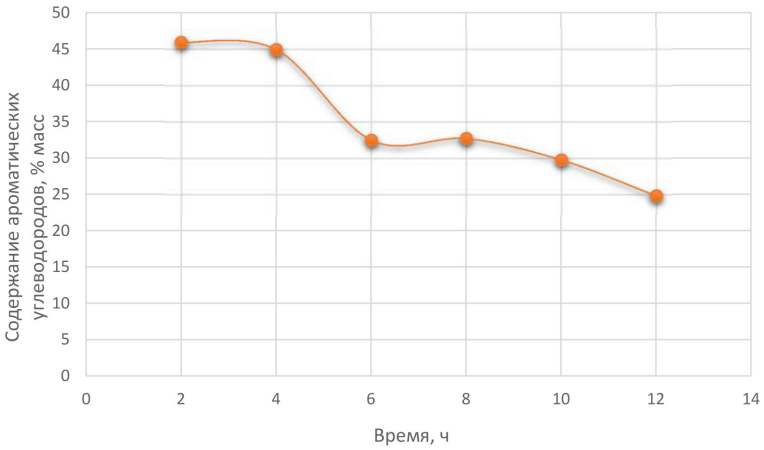


Рис. 2. *Зависимость изменения содержания ароматических углеводородов от времени проведения процесса*

Полученные результаты эксперимента позволили дополнить математическую модель реактора процесса цеоформинга [1] составляющей, учитывающей изменение активности катализатора.

Список литературы

1. *Optimal design of straight- run gasoline conversion on zeolite catalyst [Electronic resource] / M. A. Samborskaya [et al.] // Petroleum and Coal., 2016.– Vol.58.– Iss.7.– P.721–725.– Title screen.– Свободный доступ из сети Интернет. Режим доступа: http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/files/downloads/pc_7_2016_samborskaya_503.pdf.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ И СУЛЬФИРОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

А.А. Бунаев, А.А. Солопова, М.А. Пасюкова, И.О. Долганова, Э.Д. Иванчина
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

В настоящее время растет спрос на моющие средства из синтетического сырья: при этом одним из основных компонентов, является алкилбензол с неразветвленной боковой цепью, который составляет около трети ингредиентов, во всем мире. Такое широкое использование данного класса веществ объясняется тем, что они абсолютно безопасны по отношению к окружающей среде. Таким образом, растет потребность в увеличении производства линейных алкилбензолов. Однако для таких сложных систем, как многостадийный химический процесс, необходимо большое количество различных ресурсов и временных затрат. Этот факт делает производство на современных заводах в какой-то мере неэффективным без привлечения различных систем моделирования.

Программные системы, созданные в соответствии с принципами объектно-ориентированного программирования, применяются не только для разработки программного обеспечения конкретных и узконаправленных прикладных решений, но также для прогнозирования и контроля режимов работы производственных установок. В то же время, несмотря на позитивные тенденции, наблюдаемые в области компьютерного моделирования, остаются нерешенными некоторые вопросы, относящиеся, в основном, к оптимизации производства на взаимосвязанных объектах [1].

Возможность применения математической модели на нефтеперерабатывающем заводе за-

висит, в первую очередь, от ее адекватности: то есть, сходимостью расчетных величин, полученных в ходе работы с моделирующей системой, и данными эксперимента – например, данными о работе настоящей установки. Иными словами, для создания точной математической модели необходимо решение обратной математической задачи.

Таким образом, создание компьютерной модели для симуляции производственного процесса получения АБСК включает в себя следующие этапы. Во-первых, составление схемы реакции, которые протекают во время процесса, вовлекающие необходимые углеводороды. Во-вторых, необходимо проанализировать термодинамические условия проведения рассматриваемого процесса – изучение теоретических возможности проведения исследуемых реакций. В-третьих, необходимо определить, как рабочие режимы реакторов: как гидродинамические, так и тепловые. Наконец, последний шаг – создание самой математической модели, реализованной в виде законченного программного обеспечения [2].

Полученная в результате система моделирования процессов алкилирования и сульфирования реализует следующий функционал: расчет составов потоков продуктов, продолжительность межпромывочных циклов реактора сульфирования при заданном составе сырья и технических параметрах. Кроме того, была реализована функция оптимизации работы установки алкилирования углеводородов и колонны регенерации фтористого водорода – катализатора процесса [3].

Основой этого модели является следующий алгоритм:

Первый шаг заключается в том, что осуществляется поиск областей значений нужных кинетических параметров близких к оптимальным, с помощью метода сканирования. В компьютерная реализация этого этапа состоит в том, что находятся наборы локальных минимумов искомой функции, а также отклонения для найденных наборов значений кинетических параметров.

Околооптимальные диапазоны значений, полученные на предыдущем шаге, подвергаются анализу с использованием метода симплекс-оптимизации – в данном случае это метод Нелдера-Мида. Данная оптимизация проводится для всех имеющихся наборов данных со своим определенным составом сырья и продуктов. Расчет значения погрешности для каждого отдельного набора параметров проводится для всех точек, а в качестве конечного значения выбирается максимальное значение ошибки.

В случае, если расчет набора параметров, для того, чтобы описать исследуемы процесс с необходимой точностью, провести невозможно, необходимо переопределение интервалов поиска, для возобновления выполнения данного алгоритма [4].

Список литературы

1. *Долганов И.М., Киргина М.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Долганова И.О. // Известия ТПУ, 2012.– №3.– С.84–88.*
2. *Долганов И.М., Франщина Е.В., Афанасьева Ю.И., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. // Известия ТПУ, 2010.– №5.– С.53–57.*
3. *Долганова И.О., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Известия ТПУ, 2011.– №3.– С.109–112.*
4. *Долганова И.О., Фетисова В.А., Шнидорова Н.О., Иванчина Э.Д. // Известия ТПУ, 2010.– №3.– С.117–121.*

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННОЙ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТА С ПРОМЫШЛЕННЫМИ АНАЛОГАМИ

В.Д. Васильев, А.Е. Рогожин, В.Д. Уварова, П.А. Рыбкин
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.Л. Есипович

Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева
Дзержинский политехнический институт
606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара 49, anton.dpi@yandex.ru

В настоящее время в мире все большую популярность приобретают виды топлива, произведенные из растительного сырья, в том числе и биодизельное топливо. Биодизель имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным дизельным топливом, среди которых отсутствие соединений серы, биоразлогаемость и нетоксичность. Однако, несмотря на все свои преимущества в условиях ужесточения требований, предъявляемых к топливам для двигателей внутреннего сгорания, существенным недостатком биодизеля являются высокие температуры замерзания и помутнения.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств топлив, является использование депрессорных присадок. При добавлении к топливу 0,05–1,00 %масс присадки достигается существенная температурная депрессия и улучшается низкотемпературная вязкость. Наиболее часто применяемыми депрессорными присадками для дизельного топлива являются полиэфирные присадки: сополимеры и гомополимеры алкиловых эфиров акриловой, малеиновой и метакриловой кислот. Например, такие присадки как Д-110, Viscoplex-7-610 и Viscoplex-330.

При добавлении в оптимальных концентациях данных присадок к рапсовому биодизелю значение предельной температуры фильтруемости достигало –16 °С. Стоит отметить, что температура замерзания для данного биодизеля при добавлении присадки значительно ниже и составляет –40 °С. Данное явление можно объяснить тем, что добавление депрессора препятствует агломерации кристаллов, однако размеры образующихся кристаллов достаточно большие для того, чтобы пройти через сетку фильтра. В связи с этим затруднительно использование данного вида биодизеля в топливных системах при отрицательных температурах. Для обеспечения снижения предельной температуры фильтруемости топлива до значений близких к температуре замерзания были исследованы основные закономерности синтеза депрессорных присадок на основе полиэфиров метакриловой кислоты с жирными спиртами и влияние данных присадок на низкотемпературные свойства биодизеля.

В ходе исследования было установлено, что наибольшее влияние на свойства депрессорной присадки оказывает выбор и соотношение спиртовых групп в эфирах метакриловой кислоты. Кроме этого так же свойства полученной присадки сильно зависят от выбора и количества регулятора полимеризации. В нашем исследовании в качестве регулятора молекулярной массы использовали додецилмеркаптан. Наилучшие низкотемпературные свойства при добавлении к биодизелю показала депрессорная присадка, синтезированная в следующих условиях: среда полимеризации масло И-20, соотношение эфиров метакриловой кислоты $C_{12-14}:C_{16-18}$ равно 80 : 20, количество инициатора 3 %масс., количество регулятора полимеризации 2,5 %масс.

ИК спектр синтезированного образца присадки и промышленных аналогов практически идентичны, что указывает на схожую структуру всех исследуемых образцов. На всех спектрах присутствуют пики в областях 2922 $см^{-1}$ характеризующие полимерную цепочку звеньев и полосы поглощения в областях 1731 $см^{-1}$ и 1150 $см^{-1}$ характерные для колебания связей С=О и С–О в сложных эфирах.

Анализ молекулярной массы и полидесперсности показал, что образец, синтезированный в лабораторных условиях, имеет гораздо более низкую молекулярную массу по сравнению с промышленными образцами. При этом температуры помутнения и замерзания рапсового биодизеля при добавлении в него 0,5 % синтезированного образца присадки практически совпадают со значениями, полученными при использовании промышленных присадок Д-110, Viscoplex-7-610 и Viscoplex-330. Однако за счет гораздо более низкой молекулярной массы и полидисперсности синтезированной присадки при добавлении ее к биодизелю была зафиксирова-

на наименьшая предельная температура фильтруемости. При добавлении данной присадки к рапсовому биодизелю предельная температура фильтруемости составила –31 °С, что делает возможным использование данного вида топлива в зимний период. Стоит так же отметить, что введение присадки не оказывает существенного влияния на основные характеристики биодизельного топлива.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ГРУППОВОЙ СОСТАВ ЯРАКТИНСКОЙ НЕФТИ

С.В. Верхотуров
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Ф. Рохина
Иркутский государственный университет
664003, Россия, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1, carbon@chem.isu.ru

Нефть – смесь сложного состава, состоящая из множества компонентов, способная изменять агрегатное состояние и объемные свойства в широком интервале значений термобарических параметров.

Более легкие нефтепродукты, а также исходные нефти при изменении условий переходят в коллоидно-дисперсное состояние, приобретают характерные свойства, присущие нефтяным дисперсным системам (НДС) [1]. Изучение этих свойств дает возможность не только сопоставить нефти и нефтепродукты по этим показателям, но и разработать способ управления ими для модернизации процессов транспортировки, переработки нефтяного сырья и его хранения [1].

Нами были проведены исследования, позволяющие дать обоснование того, что при воздействии на НДС реагентами различной природы, ее свойства претерпевают некоторые изменения.

В настоящей работе для исследования были использованы следующие методы: селективная экстракция компонентов нефти; адсорбционная жидкостная колоночная хроматография (АКЖХ); аналитическая тонкослойная хроматография (ТСХ); препаративная тонкослойная хроматография; метод ЯМР-спектроскопии.

При использовании метода селективной экстракции (при стандартных условиях), сначала для выделения основанных веществ используют соляную кислоту, а кислых – преимущественно гидроксид натрия. Не исключено, что состав экстрагентов может регулировать равновесие в системе: дисперсионная среда – дисперсная фаза, и одним из таких параметров может являться заряд и размеры применяемых соединений.

На первой стадии селективной экстракции исследовалось влияние фосфорной кислоты, а для выделения кислых компонентов кроме гидроксида калия был использован гидроксид бария (баритовая вода). В качестве примера в таблице 1 приведены результаты селективной экстракции на примере Ярактинской нефти.

Наибольшее различие наблюдалось у смолисто-асфальтеновых веществ, выход которых увеличился более чем в 2 раза.

После удаления кислых и основных компонентов, образцы разделяли методом адсорбционной хроматографии, применяя последовательно петролейный эфир, бензол и ацетон в качестве элюентов. Полученные элюаты имели примерно одинаковый групповой состав, но отличались по выходу и структуре преимущественно ароматических углеводородов.

Таким образом, было установлено, что от состава применяемых экстрагентов зависит как содержание, так и состав выделенных компонентов.

Не исключено что увеличение заряда экстрагента приводит к его взаимодействию с другими группами органических веществ, чем в случае с однозарядными ионами.

Из данных ЯМР ^{1}H следует, что основные различия по содержанию наблюдаются у $H_{ар}$, H_{α}, $H_{\alpha'}$, а наименьшее по фрагментам H_{γ} и H_{β} [2].

Таблица 1. Результаты селективной экстракции исходной нефти

Показатели	Образец 1	Образец 2
Экстрагент оснований	HCl 10 % р-р	H_3PO_4 10 % р-р
Экстрагент кислот	KOH 10 % р-р	KOH 10 % р-р
Содержание групповых соединений, % масс		
Основания	0,32	0,15
Кислоты	0,10	0,28
Асфальтены	6,37	14,88

Сделано предположение, что нефть как дисперсная система под воздействием различных реагентов может либо стабилизироваться, либо выходить из состояния равновесия.

Список литературы

1. *Технология переработки нефти. Часть первая. Первичная переработка нефти / О.Ф. Глаголева., В.М. Капустин.– М.: КолосС, 2006.– С.171.*
2. *Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г.А. Калабин., Л.В. Каницкая., Д.Ф. Кушнарев.– М.: Химия, 2001.– С.408.*

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА НА ПАВЛОДАРСКОМ НПЗ

Е.К. Вымятнин, В.А. Чузлов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, EKVT70@gmail.com

Процесс каталитического риформинга встречается на многих НПЗ по всему миру. Основное назначение данного процесса – получение высокооктанового бензина из прямогонных бензиновых фракций. Качество получаемых в процессе риформинга продуктов напрямую зависит от таких параметров как давление, температура, кратность циркуляции водородсодержащего газа, объемная скорость подачи сырья, качество сырья, используемый катализатор. Например, в моторном топливе, полученном посредством риформинга, может наблюдаться высокое содержание ароматических углеводородов, не допустимое по современным экологическим стандартам. В частности, падение активности катализатора ведёт к различным последствиям, среди которых понижение выхода катализата, увеличение в катализате концентрации нафтенов при снижении концентрации ароматики, резкое снижение концентрации водорода в водородсодержащем газе [2]. В связи с тем, какие последствия могут быть вызваны изменениями катализатора во время эксплуатации, существует необходимость постоянного контроля показателей избирательности, текущей и стационарной активности и длительности межрегенерационного пробега. Эта проблема может быть решена при помощи метода математического моделирования. Основными трудностями при создании математической модели процесса риформинга являются огромное количество факторов, влияющих на каталитическую активность, биметаллическая сущность катализаторов и большое количество компонентов в составе сырья (около 200). Ввиду этих трудностей метод математического моделирования не получил широкого распространения в условиях производства [2].

Объектом исследования является Секция 200/2 (каталитический риформинг) установки ЛК-6У Павлодарского НПЗ, назначение которой – получение из бензиновой фракции технического водорода и высокооктанового компонента автомобильных бензинов. На установке используется биметаллический платинорениевый катализатор риформинга RG-682 (0,3 % Pt, 0,4 % Re [1]).

Для создания системы контроля качества катализатора процесса риформинга на Павлодарском НПЗ может быть использована компьютерная моделирующая программа «Aktiv», разработанная на отделении химической инженерии ТПУ. В основе программы лежит нестационарная кинетическая модель, которая учитывает физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности платинорениевых катализаторов и изменение состава сырья процесса [2].

Для проведения расчета данные о составе сырья необходимо свести к набору из 68 компонентов и групп веществ, представленных в моделирующей программе. Затем необходимо внести значения технологических параметров согласно технологическому регламенту. Затем нужно осуществить подбор кинетических констант для конкретных условий процесса ри-

форминга и данного катализатора и провести расчет с помощью программы. Результаты необходимо сверить с данными о составе продуктов, полученных при помощи инструментальных методов, для определения адекватности подобранных кинетических констант и всей математической модели.

На базе математических моделирующих систем на нефтегазоперерабатывающих предприятиях возможно создание систем контроля качества катализаторов, которые позволят в реальном времени отслеживать их основные рабочие параметры и более эффективно контролировать расход свежего катализатора. Внедрение таких систем на производстве является важной и перспективной задачей. Данная работа является основой для последующих исследований.

Список литературы

1. *Попов И.В., Зотов Ю.Л. Вариант совершенствования каталитического риформинга бензиновых фракций // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2012.– №1.– С.182–182.*
2. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Полубоярцев Д.С. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции: учебное пособие. Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 129с.*

НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКА ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НА БАЗЕ ДОСТУПНОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.Г. Дьячкова

АО «Ангарская нефтехимическая компания»

665830, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, GaninaAA@anhk.rosneft.ru

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, dyachkova@istu.edu

В настоящее время одной из основных задач нефтеперерабатывающей промышленности является выпуск продукции, отвечающей современным требованиям к эксплуатационным свойствам и экологическим показателям. Рост объема производства и потребления автомобильных бензинов, соответствующих показателям экологического класса К5 делает актуальным поиск новых компонентов и присадок к моторным топливам [1, 2].

На базе комплексного исследования основных и побочных продуктов нефтехимии АО «АНХК» с целью вовлечения их в производство бензинов нами подобрана оптимальная рецептура, и создана новая кислородсодержащая антидетонационная присадка на базе двух продуктов производства АО «АНХК» – МТБЭ и изобутилового спирта (ИБС), состава: ИБС – 20–80 % мас., МТБЭ – 80–20 % мас.

В результате проведенных испытаний автомобильных бензинов с вовлечением новой октаноповышающей присадки установлено повышение детонационной стойкости бензина, снижение давления насыщенных паров, что позволяет уменьшить потери бензина от испарения при хранении и повысить эффективность эксплуатации автотранспорта в летние периоды. Кроме того, применение присадки приводит к более равномерному распределению октанового числа по фракциям.

Известно применение бутиловых спиртов в качестве добавок к моторным топливам, однако использование легкокипящих дистиллятов фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов в качестве компонента бензина детально не исследовалось. Это связано, в первую очередь, с тем, что один из легких побочных продуктов оксосинтеза – эфирная головка изобутилового спирта (далее ЭГИБС) содержит значительное количество воды, и использование ЭГИБС в качестве компонента бензинов, минуя стадию предварительной подготовки, невозможно. Нами предложен способ подготовки ЭГИБС к применению, основанный на экстракции в ор-

ганическом растворителе с последующим отделением дисперсной воды, с целью дальнейшего вовлечения в автобензины. Осуществлен подбор оптимальной рецептуры новых компонентов бензинов на базе побочного продукта. Проведена оценка физико-химических и эксплуатационных свойств образцов автомобильных бензинов с вовлечением предложенного нового компонента.

Нами определена техническая возможность и предложен экономически и экологически эффективный способ использования нефтесодержащих отходов товарного производства АО «АНХК» – продукт скважинный (ПС) в качестве компонента автомобильных бензинов без предварительной ректификации. Это подтверждается высоким содержанием бензиновых фракций, и преобладание в углеводородном составе ПС н-алканов C_5–C_{10} (более 90 %мас.). Предложенный метод разделения водно-органических побочных продуктов с целью дальнейшего использования в качестве компонента моторного топлива носит общий характер, и может быть распространен на подобные отходы НПЗ и нефтебаз.

Таким образом, нами предложены новые компоненты и присадка к автомобильным бензинам на базе доступного отечественного сырья, улучшающие эксплуатационные свойства и повышающие маржинальность производства моторных топлив. Кроме того использование побочных продуктов нефтехимии, вносит вклад в решение экологических проблем, связанных утилизацией последних.

Список литературы

1. *Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Клейменов А.В., Головочёв В. А. // Химия и технология топлив и масел-Научно-технический журнал, 2017.– №2.– С.24–32.*
2. *Технический Регламент таможенного союза ТР/ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» утвержден решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011г.– №826.*

ОПТИМАЛЬНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ СИСТЕМ РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

К.Э. Гарсия Серпас
Научный руководитель – к.т.н, доцент М.А. Самборская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karlosenrike1@tpu.ru

1. Введение

Реакционная ректификация (РР) представляет собой интенсификацию процессов синтеза, в которой химическая реакция и разделение продуктов проходят в одной и той же колонне. Это обеспечивает снижение затрат, преодоление термодинамически предельной степени превращения и повышение селективности [1].

Однако, помимо внутренней интеграции явлений химического превращения и разделения фаз, имеет место интеграция самой колонны РР в технологической схеме, которая может привести к значительному повышению энергоэффективности.

Проектирование с помощью алгоритмов численной оптимизация учитывает данные аспекты интеграции, и при этом выдает физически осуществимые решения, раскрывающие

$$\min_x \Psi = \sum C_{кап} + \sum C_{оп}$$ — Целевая функция, сумма капитальных и оперативных затрат, зависимых от переменных процесса X.

С ограничениями:

$F(X)=0$, — Материальные и тепловые балансы процесса. (1)

$G(X)=0$, — Гидравлические и геометрические соотношения.

$Q(X)=0$, — Требования к чистоте ЭТБЭ и степень превращения ИБ.

$lb \le X \le ub$, — Нижние и верхние пределы поиска переменных X.

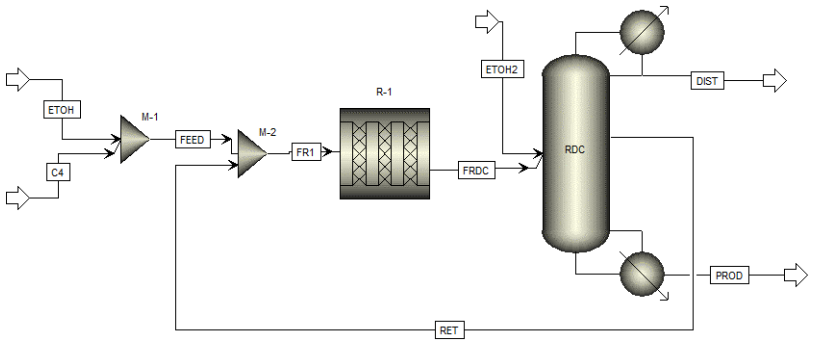


Рис. 1. *Реакционно-ректификационная колонна для производства ЭТБЕ*

	Конструктивные и оперативные параметры X		
RDC	Нагрузка катализатора в тарелке, кг	1	9,00
	Число тарелок	2	51
	Тарелка питания	3	49
	Начало реакционной части	4	22
	Конец реакционной части	5	42
	Тепловая нагрузка кипятильника, кВт	6	4,04
	Флегмовое число	7	11,08
R1	Температура изотермического реактора, °C	8	43,30
RDC	Расход вторичного этанола, кг/ч	9	120,00
	Тарелка подачи вторичного этанола	10	21
	Расход рецикла, кг/ч	11	715,52
	Тарелка отвода рецикла	12	49
RDC	Диаметр колонны, м	13	1,65
	Расстояние между тарелками, м	14	0,50
	Диаметр отверстия тарелки, мм	15	4,00
	Высота сливной перегородки, мм	16	83,20
Производительность процесса и целевая функция			
Степень чистоты товарного ЭТБЭ (масс. д)			0,958
Степень превращения ИБ (мол. д)			0,981
Сумма капитальных и оперативных затрат (тыс. $/год)			5029,64

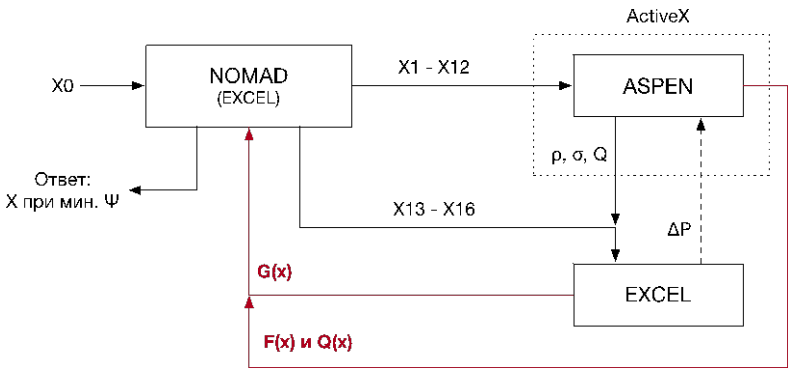


Рис. 2. *Результаты оптимального проектирования и схема решения*

полную способность реакционной ректификации [2] и соблюдающие условные требования.

2. Оптимальное проектирование систем РР для синтеза ЭТБЭ

Этил трет-бутилового эфир (ЭТБЭ) получают реакцией между изобутиленом (ИБ) и этанолом. Реакция и ее кинетика обсуждены в [3]. Технологическая схема процесса приведена на рисунке 1.

Оптимальное проектирование заключается в решении проблемы типа Совмещенной Целочисленной – Нелинейной Программы. Формулировка задачи оптимизации приведена в уравнении (1).

$C_{кап}$ и $C_{оп}$ рассчитаны корреляциями по [4]; ограничения $F(X)$ рассчитаны математической модели процесса синтеза, выполненной в среде Aspen Plus (технологическая схема на рис. 2); ограничения $G(X)$ приведены в [5]; требования $Q(X)$ и пределы lb, ub заданы произвольно.

Для решения проблемы (1) был использован метод нелинейной оптимизации с прямым поиском MADS, который доступен как плагин для Microsoft Excel NOMAD [6]. Связь между Excel и Aspen выполнена собственным интерфейсом ActiveX на Visual Basic.

3. Результаты и выводы

Проведенная оптимизация успешно определяет конструктивные и оперативные параметры реакционно-ректификационной колонны. Значения переменных проектирования и составленная схема решения проблемы оптимизации приведены на рисунке 2.

Список литературы

1. *Amte V. et al. // Comput. Chem. Eng., 2013.– Vol.48.– P.209–217.*
2. *Frey T. et al. // Comput. Aided Chem. Eng., 2000.– Vol.8.– P.115–120.*
3. *Sneesby M.G. // Ind. Eng. Chem. Res., 1997.– Vol.36.– №5.– P.1855–1869.*
4. *Turton R. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Michigan: Prentice Hall, 2012.*
5. *Gómez J. M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res., 2006.– Vol.45.– №4.– P.1373–1388.*
6. *Audet C. // SIAM J. Optim., 2006.– Vol.17.– №1.– P.188–217.*

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ

Т.А. Гиль
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности образуется большое количество газообразных олефинов, которые можно использовать в качестве сырья для процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией, как наиболее распространенного вида алкилирования в России, с целью получения высокооктанового компонента – алкилата [1]. Следовательно, необходимо совершенствование данного процесса.

Наиболее оптимальным способом совершенствования процесса алкилирования является создание нестационарной математической модели. Для ее создания необходимо знать зависимости термодинамических и кинетических параметров от регулируемых (давление, температура) для того, чтобы оптимизировать модель и убрать факторы, которые не влияют на результаты расчета [2].

Разработку математической модели начинаем с расчетов термодинамических параметров и их оценки. Анализ проводился в программном пакете Gaussian, была применена процедура B3LYP 3-21, метод DFT. Результаты оценки термодинамических параметров представлены в таблице 1.

Основными компонентами процесса алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фрак-

Таблица 1. Значения термодинамических параметров основных реакций в процессе алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией (при 274 К, 4,1 атм.)

Реакция	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль•К)	ΔG, кДж/моль
изобутан + изобутилен = 2,2,4-триметилпентан	–54,11	–171,95	–7,00
изобутан + бутилен-1 = 2,2,4-триметилпентан	–71,71	–173,65	–24,13
изобутан + бутилен-2 = 2,2,4-триметилпентан	–58,27	–168,61	–12,07
изобутан + бутилен-1 = 2,2,3-триметилпентан	–60,58	–169,18	–14,22
изобутан + бутилен-2 = 2,2,3-триметилпентан	–43,14	–154,13	–0,91
изобутан + бутилен-1 = 2,3,4-триметилпентан	–54,73	–163,43	–9,95
изобутан + бутилен-2 = 2,3,4-триметилпентан	–43,29	–155,39	–0,71
изобутан + бутилен-2 = 2,3,3-триметилпентан	–55,73	–168,79	–9,48
изобутан + бутилен-1 = 2,3-диметилгексан	–67,28	–155,60	–24,65
изобутан + бутилен-2 = 2,3-диметилгексан	–54,83	–150,56	–13,58
изобутан + бутилен-1 = 2,4-диметилгексан	–71,99	–158,88	–28,46
изобутан + бутилен-2 = 2,4-диметилгексан	–59,55	–153,84	–17,40
изобутан + бутилен-1 = 2,5-диметилгексан	–75,05	–157,26	–31,96
изобутан + бутилен-2 = 2,5-диметилгексан	–63,61	–152,22	–21,90
изобутан + пропилен = 2,4-диметилпентан	–70,26	–148,17	–29,66
изобутан + пропилен = 2,4-диметилпентан	–80,25	–151,75	–38,67

цией является триметилпентаны и диметилгексаны, так как их октановые числа близятся к 100. Из таблицы видно, что образование диметилпентанов ($\Delta G_{ср}$ = –34,2 кДж/моль) термодинамически более выгодно, чем образование основных компонентов ($\Delta G_{ср}$ = –15,5 кДж/моль). Соответственно, можно сделать вывод о том, что понижение температуры может привести к термодинамическому запрету целевых реакций раньше, чем побочных реакций.

Следующим шагом в создании математической модели будет расчет кинетических параметров, влияющих на селективность процесса сернокислотного алкилирования.

Список литературы

1. *Ахметов С.А. Технологи глубокой переработки нефти и газа.– Уфа: Гилем, 2002.– 672с.*
2. *Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов.– М.: ИКЦ «Академкнига», 2008.– 415с.*

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ СОСТАВА Co–Mo–Bi

С.Н. Джалилова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Ерофеев

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

В последние годы при освоении нефтяных и газовых месторождений возникла острая необходимость в утилизации и комплексной переработке легкого углеводородного сырья: газовых конденсатов и попутных нефтяных газов (ПНГ) в различные ценные продукты. Одним из перспективных направлений переработки пропан-бутановой фракции (ПБФ) ПНГ может быть конверсия ПБФ в низшие олефины, арены на цеолитсодержащих катализаторах.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса превращения пропан-бутановой

фракции на цеолитсодержащих катализаторах в высокооктановые бензины, модифицированных гетерополисодержащими соединениями.

Цеолиты типа MFI синтезировали из щелочных алюмокремнегелей при температуре 170–175 °С в течение 4 суток с использованием органической структурообразующей добавки «Х-масла», побочный продукт производства капролактама [1].

Конверсию ПБФ состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 мас.% проводили на модифицированных цеолитных катализаторах по методике, описанной в [2].

В работе проводились исследования каталитической активности промышленного цеолитсодержащего катализатора Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированного гетерополисодержащими соединениями.

На рисунке 1 предложен график выхода ароматических соединений от температуры процесса конверсии.

Таким образом, увеличение выхода жидкой фазы, видим на катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ равное

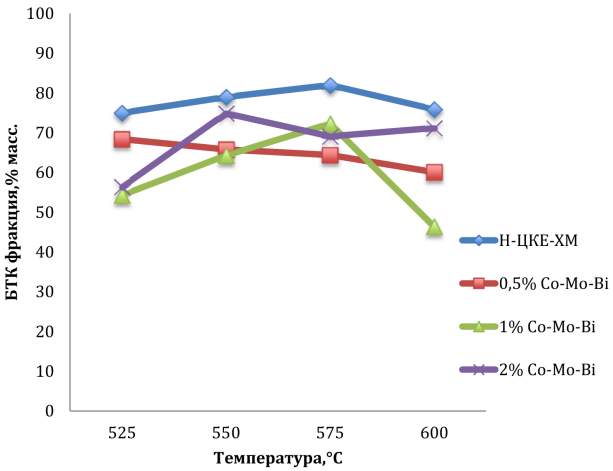


Рис. 1. *Влияние температуры процесса на выход жидкой фазы на катализаторе Н-Ц-КЕ-ХМ, модифицированном ГПС (Со–Мо–Bi)*

82,0% при 575 °С и 75,0% при 525 °С, что обусловлено условиями протекания процесса и эксплуатацией катализатора, а также подтверждает большую каталитическую активность образца по сравнению с модифицированными цеолитами.

Список литературы

1. *Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России №2313487, 2007. Опубл.: 27.12.2007. Бюл. №36.*
2. *Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of lower olefins from C3-C4 alkanes on ZSM-5 zeolites modified with alkali metals. Russian Journal of Physical Chemistry, 2000.– Vol.74.– № Suppl.3.– P.537–540.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА

И.М. Долганов, Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, n.chirkina96@bk.ru

Природный газ в современном мире считают одним из наиболее распространенных источников энергии. Газ должен пройти промысловую подготовку для соответствия требованиям по качеству и энергетическим характеристикам. Основным принципом, лежащим в процессе подготовки газа, является низкотемпературная сепарация.

Технология базируется на охлаждении природного газа и отделения воды и жидких углеводородов. Однократная конденсация реализуется с помощью эффекта Джоуля-Томсона при температурах от минус 10 до минус 25 °С.

На рисунке 1 показана принципиальная схема установки низкотемпературной сепарации газа.

При проектировании процесса низкотемпературной сепарации необходимо учитывать, что происходит изменение параметров работы оборудования при изменении положения задвижек, расхода сырьевого потока и потока теплоносителя и других параметров. Изменение параметров происходит в результате переходных процессов, которые характеризуются постоянным стремлением установить в системе стационарный режим с новыми значениями управляющих параметров. Поэтому необходимо отслеживать зависимости различных переходных процессов

от управляющих параметров и времени.

Расчет данных процессов при моделировании осуществляется благодаря ряду законов и зависимостей:

- Расчет фазового равновесия;
- Расчет давления насыщенных паров;
- Расчет теплообменного оборудования;
- Другие расчетные параметры (пропускная способность клапана, гидродинамическое сопротивление аппаратов и трубопроводов, плотность газов в условиях сепарации, факторы уноса, коэффициент сжатия газа и др.).

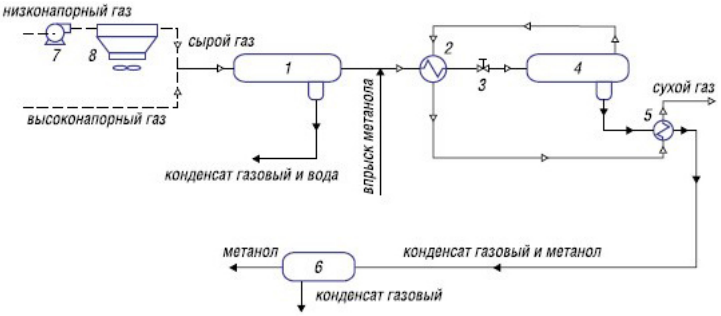


Рис. 1. *Схема установки низкотемпературной сепарации газа*

1, 4 – сепараторы; 2, 5 – теплообменник; 3 – дроссель; 6 – разделитель; 7 – насос; 8 – емкость

В ходе работы: изучен процесс НТС по имитационной динамической модели, способной отображать процессы перехода в другое стационарное состояние при динамическом возмущении; выявлены зависимости изменения основных факторов (точка росы, расход, температура и давление), влияющих на эффективность процесса, от скоростей закрытия клапана (0,5, 0,1, 0,01, 0,001 %/с). Для максимальной адекватности существующей модели определено ДНП и ТТР по воде и углеводородам, рассчитан расход ингибитора гидратообразования, построена модель противоточного теплообменника типа «вытеснение–вытеснение»; при увеличении доли легких компонентов в составе газового конденсата возрастает давление насыщенных паров смеси. По написанной динамической модели теплообменника по исходным температурам потоков определены конечные значения температур.

Список литературы

1. *Тараканов Г.В., Мановян А.К. Основы технологии природного газа и конденсата.– АГТУ, 2010.– С.192.*
2. *Писарев М.О. Моделирование режимов работы аппаратов установки подготовки газа и газового конденсата в технологии низкотемпературной сепарации / Писарев М.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н. // Нефтегазовое дело, 2014.– №3.– С.187–206.*
3. *ГОСТ Р 53763-2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде.– Москва: Стандартинформ, 2010.– 46с.*
4. *Акберов Р.Р. Теоретические основы химической технологии // Особенности расчета фазового равновесия пар-жидкость многокомпонентных систем при использовании уравнения Соава-Редлиха-Квонга.-Казань: ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», 2011.– Т.45.– №3.– 329–335с.*

АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАММ ГИДРОГЕНИЗАТА И СТАБИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

И.Р. Долгов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская; к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ilya.dolgov94@mail.ru

Постоянное увеличение спроса на нефтепродукты, расширение их ассортимента, ужесточение требований к качеству, а также стремление промышленных предприятий к сокращению затрат и повышению эффективности производства обуславливают поддержание интереса к исследованию вторичных каталитических процессов переработки нефти [1].

В настоящее время процесс каталитического риформинга, относящийся к вторичной пе-

реработке нефти, является одним из основных процессов, позволяющих получать высокооктановые бензины из низкооктановых прямогонных фракций нефти [2].

Метод математического моделирования, нашедший широкое применение в химической технологии, позволяет без значительных материальных затрат проводить вычислительные эксперименты сложных химических процессов, осуществлять мониторинг работы промышленных установок, проводить оптимизацию [3].

Для построения адекватной математической модели химико-технологического процесса необходимо разработать детальную схему превращений, которая в полной мере отражает химизм процесса, и при этом должна иметь достаточно простое математическое описание, давать возможность определять ее параметры расчетным или экспериментальным путем, обеспечивать удобство использования при расчетах химико-технологического процесса [4].

Целью данной работы является анализ составов гидрогенизата и стабильного катализата, полученных методом хроматографического анализа. Проведение данного анализа обусловлено сложностью протекания процесса каталитического риформинга.

В ходе работы было исследовано по 94 хроматограммы гидрогенизата и стабильного катализата с трёх установок каталитического риформинга за период с 01.2015 по 12.2016 года.

Таблица 1. Анализ хроматограмм гидрогенизата и стабильного катализата

Параметр	Гидрогенизат	Стабильный катализат
Суммарное количество веществ	353	388
$C \geq 1$ % мас.	22	27
0,5 % мас. $\leq C < 1$ % мас.	27	6
$C < 1$ % мас.	304	355

Суммарное количество компонентов, присутствующих в хроматограммах гидрогенизата – 353, а в хроматограммах гидрогенизата – 388. Вещества, концентрация (C) которых составляла более 1 % мас., были представлены в виде индивидуальных компонентов, менее 1 % мас. – в виде псевдокомпонентов (таблица 1).

Таким образом, был получен список из 39 индивидуальных компонентов и 15 псевдокомпонентов.

Выбранная степень детализации обеспечит высокую чувствительность разрабатываемой математической модели к изменению состава сырья и обеспечит высокую точность расчетов.

Список литературы

1. *Киргина М.В., Короленко М.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Оптимизация производства товарных бензинов на ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» // Известия Томского политехнического университета, 2012.– Т.321.– №3.– С.132–136.*
2. *Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. Моделирование каталитического риформинга прямогонного бензина: влияние технологических параметров на состав продуктов риформинга // Катализ в промышленности, 2018.– №5.– С.70–75.*
3. *Belinskaya N.S. Mathematical modeling and optimization of catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gas oil // Petroleum and Coal, 2016.– Vol.58(1).– P.126–134.*
4. *Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Митянина О.Е., Кузьменко Е.А. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие; Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014.– 135с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЫРЬЯ

А.С. Дорошенко, И.М. Долганов
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

В настоящее время процесс риформинга остается одним из ведущих процессов современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитический риформинг является сложным химическим процессом, который дает возможность получать высокооктановые компоненты моторных топлив.

От таких технологических параметров, таких как температура, давление, объемная скорость подачи сырья и кратность циркуляции водородсодержащего газа зависит эффективность данного процесса.

Целью данной работы являлось обработать данные, полученные из хроматограммы, распределить получившиеся компоненты сырья на групповой состав, куда входят парафины, нафтены и ароматика; также рассчитать коэффициенты для каждого компонента.

При выполнении данной работы анализ определения состава сырья проводился по методу газовой хроматографии ГОСТ 50802-95 с использованием капиллярных колонок [1]. Данный метод анализа очень быстрый и точный. Сущность этого метода заключается в том, что разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижной фазы вместе с подвижной фазой с разной скоростью вследствие различной сорбируемости.

Бензиновые фракции нефтей и конденсатов представляют собой сложные смеси углеводородов различного строения: до 125 °С выкипают около 70 компонентов, а в большем интервале – 130 компонентов. Также с помощью данного метода приводятся составы в массовых и объемных процентах, список компонентов по классам и количеству атомов углерода, а также суммарные значения для различных химических групп, а в каждой группе – по числу атомов углерода (таблица 1).

Для определения группового состава был обработан каждый получившийся компонент для двух составов сырья. Также для расчета коэффициентов надо было распределить данные компоненты на 3 группы, такие как парафины, нафтены и ароматика. В дальнейшем был посчитан коэффициент для каждого из компонентов (таблица 2).

В заключении, можно сказать, что было определено суммарное содержание группы из компонентов и определен коэффициент для каждого компонента, который потом позволит пересчитывать составы сырья от обратного.

Таблица 1. Результаты анализа по типу группы и количеству углерода, в масс. %

	Paraffins	I-Paraffins	Olefins	Napthenes	Aromatics	Total
C1	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C2	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C3	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C4	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C5	0,00000	0,00000	0,00000	0,36799	0,00000	0,36799
C6	6,27212	6,08678	0,00000	5,41390	0,44328	18,21607
C7	6,04861	5,62101	0,00000	9,06848	1,33141	22,06951
C8	5,41253	5,61408	0,00000	7,86864	2,73008	21,62533
C9	4,60186	7,38902	0,11206	3,72838	3,32210	19,15341
C10	3,33677	7,08316	0,09212	1,49044	3,41116	15,41365
C11	0,46572	1,60370	0,00000	0,40907	0,08645	2,56494
C12	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C13	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Total:	26,13761	33,39774	0,20418	28,34690	11,32447	99,41091

Таблица 2. Результаты расчета коэффициентов для некоторых компонентов

Компонент	Состав 1	Состав 2	Состав 1	Состав 2
	мас.%		коэффициент, мас.%	
2,2-ДМБ	0,04	0,047	0,000892642	0,00118132
ц-Пентан	0,37	0,375	0,014822572	0,015271217
2,3-ДМБ	0,40	0,41	0,009698432	0,010305132
2-м-Пентан	3,34	3,153	0,080458384	0,079248982
3-м-Пентан	2,31	2,303	0,055826297	0,057884683
н-Гексан	6,27	5,61	0,151314837	0,141004373
МЦП	3,24	3,026	0,130301688	0,123228539
2,2-ДМП	0,04	0,047	0,00106152	0,00118132
2,4-ДМП	0,20	0,205	0,004921592	0,005152566

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-73-00086 «Разработка научных основ процессов приготовления моторных топлив на основе учета химического реагирования компонентов при каталитическом превращении и компаундировании».

Список литературы

1. *ГОСТ Р 50802-95 Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов.*

ПЕРСПЕКТИВА РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

П.И. Зырянова, А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, polinazyr99@gmail.com

По мере истощения запасов лёгких и средних нефтей, с ростом потребностей в топливе, альтернативными углеводородными источниками энергии становятся тяжелые нефти (ТН) и природные битумы (ПБ), обладающие повышенной плотностью и вязкостью.

Мировые запасы тяжелого нефтяного сырья (ТНС) превышают запасы легких и средних нефтей. Важно отметить, что особенностью ТНС является повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), которые значительно осложняют транспортировку и добычу нефтяного сырья [2]. Так как нефть представляет собой коллоидную систему, в которой смолы ингибируют агрегацию асфальтенов, то стабильность такой системы обусловлена агрегативной и термической устойчивостью, нарушение которой приводит к образованию осадков асфальтенов на стенках скважин и трубопроводов [3].

Вовлечение водорододефецитного сырья в переработку требует модернизации существующих схем и разработку технологий, которые позволят рационально использовать ресурсы окружающей среды, и исключат использование токсичных реагентов, а также обеспечат максимальный выход лёгких дистиллятов [1].

Особый интерес вызывают процессы крекинга в среде критической и сверхкритической воды с использованием наночастиц железооксидных катализаторов. При взаимодействии с водяным паром оксиды железа восстанавливаются с образованием магнетита и выделением водорода, который инициирует реакции гидрирования. Помимо этого, вода в данных условиях обладает свойствами протонодонорного неполярного растворителя и активирует реакции гидролиза и окисления.

Целью данной работы является выявления влияния наночастиц оксидов железа на деструкцию высокомолекулярных компонентов нефти,

Таблица 1. Вещественный анализ образцов

Образец	Плотность, кг/м^3	Вязкость, мм^2/с	Сера, % мас.	Масла, % мас.	Смолы, % мас.	Асфальтены, % мас.
Исходный мазут	897,5	46,960	0,771	68,49	27,34	4,17
Исходная ТН	847,5	7,150	0,609	86,82	11,46	1,72

Таблица 2. Вещественный анализ образцов после процесса

Образец	Плотность, кг/м^3	Вязкость, мм^2/с	Сера, % мас.	Масла, % мас.	Смолы, % мас.	Асфальтены, % мас.
Мазут	889,4	43,917	0,358	82,22	11,97	3,64
ТН	831,8	6,742	0,317	91,36	5,16	0,91

увеличение выхода легких дистиллятов в процессе крекинга в сверхкритической воде с наночастицами железооксидных катализаторов.

В качестве объектов исследования были выбраны прямогонный мазут и тяжелая нефть. Наночастицы оксида железа размером 10^{-8} м. были получены методом электронного взрыва. Основные физико-химические характеристики исходного сырья представлены в табл. 1.

Термический крекинг проводили в реакторе объёмом 13 см^3, соотношении сырьё : вода = 1 : 2, катализатор вводили в реакционную среду в количестве 10 масс %, продолжительность воздействия – 3,5 часа, температура – 275 °С (докритические условия), давление 2 МПа. Вещественный анализ продуктов после процесса термического крекинга представлен в табл. 2. Видно, что количество масел резко возрастает, в то время как количество смол и асфальтенов уменьшается, что говорит о частичном насыщении сырья за счет реакций с водой, перераспределения протонов и разрыва С–С и С–S связей.

Таким образом, при крекинге в сверкритической воде с использованием наночастиц оксидов железа улучшаются реологические свойства ТНС, а также уменьшается количество высокомолекулярных компонентов.

Список литературы

1. *Сюняева З.И. Нефтяной углерод / З.И. Сюняев.– М.: Химия, 1980.– 270с.*
2. *Qiao P., Tchoukov P. Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Foulin // Energy and Fuels, 2017.– Vol.31.– №4.– P.3330–3337.*
3. *Lee H.C., Park S.K., Upgrading of heavy oil or vacuum residual oil: Aquatermolysis and demetallization // Applied chemistry for engineering, 2016.– Vol.27.– №4.– P.343–352.*

ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ПУТЕМ КОМПАУНДИРОВАНИЯ С АСФАЛЬТОМ

Е.Е. Кадочигова

Научный руководитель – старший преподаватель О.А. Реутова

Омский государственный технический университет

644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11

В настоящее время возрастающие объемы производства, расширение ассортимента и специфические современные условия эксплуатации обуславливают необходимость предъявления более высоких требований к качеству битумов. Однако качество вырабатываемых битумов не в полной мере соответствует требованиям рынка, причиной чего является низкое качество сырья, поэтому весьма актуальны исследования, направленные на совершенствование технологий производства битумов.

Целью данной работы является оптимизация рецептуры получения битумов марок БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90 и БНД 100/130 по ГОСТ 33133-2014 путем вовлечения экстракта и асфальта с установок селективной очистки масел и деасфальтизации ООО «Газпромнефть-СМ».

С 1 октября 2015 г. в РФ введен новый стандарт на нефтяные дорожные вяжущие – ГОСТ 33133-2014, который по сравнению с предыдущим ГОСТ 22245-90 существенно ужесточает требования по параметрам качества битума. Новый стандарт содержит противоречивое требование, затрудняющее разработку рецептуры: одновременно заложено повышение и пенетрации, и температуры размягчения битума.

В настоящее время для приготовления битума нефтяного дорожного (БНД) марок 90/130 и 100/130 на установке непрерывного получения битума используется следующая рецептура: экстракт – 11,34 % масс., гудрон – 11,04 % масс., окисленный битум – 77,6 % масс.

Аналитический контроль готовой продукции показывает, что получаемый битум часто не соответствует требованиям ГОСТ 33133-14, поскольку его качество является нестабильным, при этом выявлены отклонения по показателям - пенетрация при температуре 25 °С и температура размягчения по методу кольца и шара (КиШ).

Для оптимизации рецептуры БНД эффективно использовать асфальт – побочный продукт процесса деасфальтизации гудронов. Суть предлагаемого метода заключается в следующем: сырье окисляют по существующей технологии прямого окисления, далее компаундируют с исходным и сырьевыми компонентами, которые на этой стадии процесса являются пластифицирующими добавками. Главное преимущество предлагаемой технологии заключается в достижении более высоких показателей качества – пенетрации при 25 °С, растяжимости, а также низкой температуры хрупкости.

В течение двух недель на установке непрерывного получения битума проведен опытно-промышленный пробег, для которого рекомендована следующая рецептура приготовления битума БНД 100/130: экстракт – 8,0 % масс., асфальт – 15,0 % масс., окисленный битум – 77,0 % масс.

В период проведения мониторинга фиксировались показатели качества битума и расходы компонентов битума, а именно: расход битума из испарителя Е-5 в Т-102/1-5, расход асфальта в поточный смеситель ПС-1-1 и расход экстракта в поточный смеситель ПС-1-2. После проведения ОПП был проведен анализ полученных данных: выбраны те расходы компонентов, при которых качество полученного битума наиболее соответствовало ГОСТу 33143-2014. На основании выбранных расходов была сформирована скорректированная рецептура.

Мониторинг показал: при приготовлении битума марки БНД 100/130 наблюдается нестабильность по показателям качества: для температуры КиШ отмечено снижение до 44,3 °С, а пенетрация при 25 °С периодически снижалась до 91–98 °С. Из-за отсутствия в плане производства продукта марки БНД 100/130 паспортизация на данную марку не проводилась. Полученный битум удовлетворяет требованиям качества марки БНД 90/130. При соответствии качества битума требуемым нормам для марок БНД 90/130 и БНД 100/130 сформирована рецептура приготовления: экстракт – 9,5 % масс., асфальт – 18,7 % масс., окисленный битум – 71,8 % масс.

В результате вовлечения в рецептуру экстракта и асфальта с установок селективной очистки масел и деасфальтизации ООО «Газпромнефть-СМ» «ОЗСМ» и мониторинга ОПП можно сделать следующие выводы. Параметры качества полученного битума по рецептуре с вовлечением асфальта удовлетворяет нормам для марки БНД 90/130. Для снижения затрат на производство битума марки БНД 90/130 рекомендовано применять рецептуру приготовления битума, определенную в период проведения ОПП. Поскольку качество получаемого битума марки БНД 100/130 является нестабильным, то предложенный способ требует дополнительной проработки для достижения стабильного ежедневного качества и получения большего запаса по показателям качества.

Список литературы

1. *Межгосударственный стандарт ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.*

СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА И Н-ПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ И МОЛИБДЕНОМ Pt/Al_2O_3 СИСТЕМ

О.А. Казакова, Н.В. Виниченко, Д.В. Голинский
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Белый

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54, o.a.kazakova@yandex.com

Метан является основным компонентом природного и попутного нефтяных газов. В настоящее время в России природный газ в основном используется для выработки тепла и электрической энергии. Сжигание попутного нефтяного газа в факельных установках представляет собой острую проблему нефтегазового сектора России. Такое нерациональное использование метансодержащего газа, приводящее к негативным экологическим и экономическим последствиям, связано в первую очередь со сложностью активации молекулы метана. Создание эффективных технологий превращения метана в топливо или сырье для нефтехимии путем создания желаемых С–С или С–О связей стало решающим в последние годы в связи с обнаружением новых источников метансодержащего газа и необходимостью достижения независимости от ограниченных ресурсов сырой нефти [1].

Неокислительная конверсия метана включает в себя двухстадийную гомологизацию, которую осуществляют на нанесенных металлах VIII группы на оксидных носителях и прямую дегидроароматизацию метана, которую проводят на цеолитных системах при температурах не ниже 973 К [2]. С термодинамической точки зрения введение в систему сореактанта позволяет существенно снизить среднюю температуру превращения метана [3].

Целью данной работы является исследование влияния модифицирования золотом и молибденом системы Pt/Al_2O_3 на совместное неокислительное превращение метана и н-пентана.

Для исследования была синтезирована серия алюмоплатиновых образцов, модифицированных Au и Mo с содержанием Pt≈0,5 %мас. Образцы обозначили как $Pt\text{-}Me/Al_2O_3$, где Me=Au, Mo; соотношение Me/Pt составило ≈0,25–1,5 моль/моль.

Физико-химические свойства полученных образцов были охарактеризованы с помощью АЭС, ИК СО, ТПВ, EXAFS.

Хемосорбцию метана изучали в диапазоне температур 293–823 К в обогреваемом автоклаве при соотношении CH_4 : металл = 10 : 1 (моль/моль). Установлено, что для всех образцов хемосорбция начинается при 748 К и растет с подъемом температуры. Используемые промоторы оказывают противоположное влияние: введение Au привело к снижению величины хемосорбции CH_4 почти в 2 раза, а модифицирование Mo – к увеличению хемосорбции по сравнению с Pt/Al_2O_3 системой. Для всех систем было рассчитано количество водорода, выделяющегося в реакционную среду в ходе активации CH_4. На основании полученных зависимостей был рассчитан состав образующихся CH_x-фрагментов. Обнаружено, что CH_x-частицы на поверхности $Pt\text{-}Au/Al_2O_3$ систем более дегидрированы, а на $Pt\text{-}Mo/Al_2O_3$ дегидрированы в меньшей степени по сравнению с немодифицированным образцом.

После изучения хемосорбционных свойств в систему при 823 К подавали н-пентан. Время контакта составляло 1 минуту. В ходе каталитических испытаний было установлено, что на Pt/Al_2O_3 конверсия н-пентана (К) составила 61,8 %, а селективность по ароматическим углеводородам (S) равна 36,0 %. Введение в алюмоплатиновую систему Au в количестве 0,30 %мас. привело к уменьшению К до 51,0 % и S до 32,2 %. Промотирование Pt/Al_2O_3 системы 0,38 %мас. Mo показало увеличение селективности ароматизации до 47,4 % при уменьшении конверсии н-пентана до 55,3 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований по направлению V.46, проект №V.46.2.4, этап 1 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

Список литературы

1. *Wang B., Albarracín-Suazo S., Pagán-Torres Y., Nikolla E. // Catalysis Today, 2017.– Vol.185.– P.147–158.*
2. *Karakaya C., Kee R.J. // Progress in Energy and Combustion Science, 2016.– Vol.55.– P.60–97.*
3. *Голинский Д.В., Винниченко Н.В., Затолокина Е.В., Пашков В.В., Паукштис Е.А., Гуляева Т.И., Павлюченко О.В., Кроль О.В., Белый А.С. // Рос. хим. ж., 2018.– Т.LXII.– №1–2.– С.55–72.*

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛА И н-ГЕПТАНА

И.М. Калашников[1,2], Е.А. Белопухов[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Белый[1,2]

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54

Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11, Ivenxv@mail.ru

Одним из новых и перспективных процессов вторичной нефтепереработки является гидроизомеризация бензолсодержащей бензиновой фракции (БСФ), основанная на гидрировании бензола в циклогексан (ЦГ) и дальнейшей изомеризацией его в метилциклопентан (МЦП).

На данный момент проводится большое количество исследований по разработке высокоактивного и высокоселективного катализатора гидроизомеризации БСФ. Разработка любого катализатора включает в себя не только оптимизацию состава катализатора, но и подбор оптимальных условий его активации (температуры прокалки и восстановления) и рабочих параметров процесса (объемная скорость подачи сырья и мольное соотношение H_2/сырье).

Ранее нами уже был оптимизирован химический состав катализатора и подобраны условия его активации. Целью данной работы является оптимизация условий испытаний катализатора процесса гидроизомеризации БСФ, а именно подбор оптимальной объемной скорости подачи сырья (ОСПС) и оптимального соотношения H_2/сырье. Исследования по влиянию ОСПС проводили при соотношении H_2/сырье=3/1 моль/моль с варьированием ОСПС от 1,0 до 4,0 $ч^{-1}$. Исследование влияния соотношения H_2/сырье проводили при ОСПС=2,0 $ч^{-1}$ с варьированием соотношение H_2/сырье от 1/1 до 4/1 моль/моль.

Состав катализатора и условия его активации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав катализатора и условия его активации

Тип цеолита	SiO_2/Al_2O_3 цеолита	Предшественник платины	Содержание % мас.			Прокалка в O_2, °С	Восстановление в H_2, °С
			BEA	Al_2O_3	Pt		
BEA	40	H_2PtCl_6	30	70	0,3	500	350

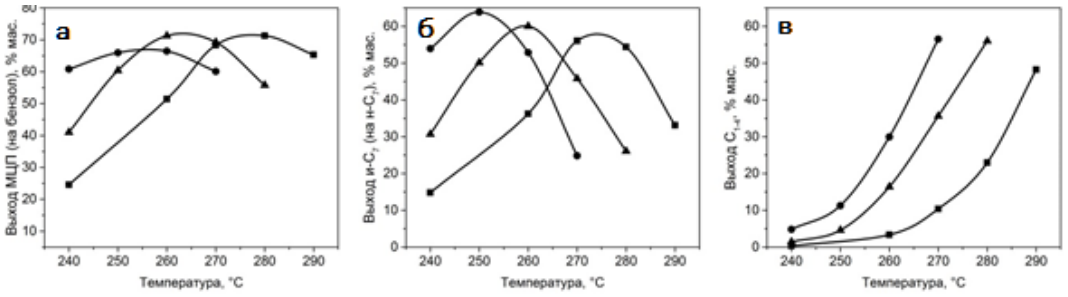


Рис. 1. *Температурная зависимость выхода метилциклопентана (в расчете на бензол) на катализаторах Pt/ABEA (а), выхода суммы изомеров C_7 (в расчете на н-гептан) (б) и выход C_{1-4} (в), %мас.*

ОСПС, $ч^{-1}$: ● – 1,0; ▲ – 2,0; ■ – 4,0

Каталитические испытания проводили на установке с проточным реактором идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора. Масса загрузки фракции катализатора 0,2–0,7 мм составляла 1 г. В качестве сырья использовали смесь бензола (20 %мас.) и н-гептана (80 %мас.). Условия испытаний: P = 1,5 МПа и T = 230–290 °C. Состав продуктов определяли на газовом хроматографе Цвет-800 с капиллярной колонкой PONA/PIONA (J&W Scientific).

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния ОСПС на процесс гидроизомеризации. Из полученных результатов следует, что ОСПС – параметр, позволяющий регулировать рабочую температуру, селективность катализатора и количество получаемого продукта в зависимости от нужд предприятия.

Подробное представление результатов исследования по влиянию ОСПС и соотношения H_2/сырье будут представлены в устном докладе на конференции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект №V.46.2.4 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_7–C_8

У.Н. Копычева, И.М. Долганов
Научный руководитель – ассистент В.А. Чузлов

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

Изомеризация является эффективной технологией при производстве экологически чистых и высокооктановых бензинов, соответствующих стандарту Евро-5. Данный процесс позволяет улучшить эксплуатационные свойства прямогонных бензиновых фракций и рафинатов каталитического риформинга, имеющих большое количество линейных парафинов с низким октановым числом [1].

Математическая модель позволяет оценить качество продуктов каталитической изомеризации, учитывая температурный режим, давление в реакторе, объемную скорость подачи сырья и переменный состав легких бензиновых фракций, с преобладающим содержанием углеводородов гептанового и октанового рядов. Так же, возможен подбор оптимальных условий проведения процесса для увеличения выхода диметилзамещенных изомеров и снижения вклада побочных реакций гидрокрекинга углеводородов.

В работе представлена оценка эффективности внедрения процесса каталитической изомеризации гептановой фракции в структуру действующих нефтеперерабатывающих предприятий. Результаты исследований представлены в таблице 1.

При оценке возможности внедрения в качестве сырья процесса изомеризации использовались промышленные углеводородные составы потоков, направляемых на компаундирование товарных бензинов. Критерием выбора потоков служили низкие октановые числа и высокое содержание углеводород C_7. Расчет октанового числа потоков после реактора изомеризации был произведен на предложенной математической модели, позволяющей так же определить и компонентный состав продуктов.

Заданными параметрами оценки качества являлись состав и свойства компонентов, направляемых на смешение, и объем производимых товарных бензинов марок АИ-92 АИ-95.

Вовлечение продуктов процесса изомеризации гептановой фракции в технологию производства товарных автомобильных бензинов позволяет уменьшить долю дорогостоящих высокооктановых компонентов смешения, таких как метил-трет-бутиловый эфир, алкилат, толуол.

Применение математической модели позволяет определить не только влияние технологических параметров на процесс, но и оценить экономическую выгоду при внедрении процесса каталитической изомеризации фракции C_7–C_8 в действующее нефтехимическое производство.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-73-00086 «Разработка научных основ

Таблица 1. Исследование эффективности внедрения процесса изомеризации C_7-фракции при производстве

Поток	Бензин марки АИ-92		Бензин марки АИ-95	
	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%
	факт	расчет	факт	расчет
Предприятие 1				
Изомеризат	24,19	24,19	23,70	23,70
Риформат	44,12	44,12	44,35	44,35
МТБЭ	7,39	5,50	11,16	10,29
Бутановая фракция	4,09	4,09	4,70	4,70
Изопентан	4,43	4,43	4,46	4,46
Низкооктановые фракции	15,78	0,00	11,63	0,00
Изомеризат (C_7-фракции)	0,00	17,67	0,00	12,50
Итого	**100,00**	**100,00**	**100,00**	**100,00**
Предприятие 2				
Изопентановая фракция	5,00	5,00	2,40	2,40
Изомеризат	34,80	34,80	31,10	31,10
МТБЭ	6,10	3,00	13,10	11,00
Риформат	52,30	52,30	52,80	52,80
Низкооктановые фракции	1,80	0,00	0,60	0,00
Изомеризат (C_7-фракции)	0,00	4,90	0,00	2,70
Итого	**100,00**	**100,00**	**100,00**	**100,00**

процессов приготовления моторных топлив на основе учета химического реагирования компонентов при каталитическом превращении и компаундировании».

Список литературы

1. *Патент РФ RU 2321575 C1, 19.06.2006. Шакун А.Н., Федорова М.Л. Способ изомеризации легких бензиновых фракций // Патент России № 2321575. 2008. Бюл. № 10.*

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СТУПЕНЧАТОГО ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Д.С. Корнеев, В.А. Чузлов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.К. Головко

Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г.Томск, пр. Академический 4, korneev@ipc.tsc.ru

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

Разработка новых подходов к переработки тяжелых нефтей должно основываться на всестороннем изучении состава, свойств, молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов [1], а также их превращений в термических и гидрокаталитических условиях [2, 3]. Одной из важнейших характеристик асфальтенов является реакционная способность, зависящая от их химической природы и структурной организации. Однако исследования превращений асфальтенов, как правило, проводятся при высоких температурах и не учитывают различия в энергиях связей их молекул.

Целью работы является исследование влияния строения молекул асфальтенов на их способность генерировать низкомолекулярные

Таблица 1. Характеристика строения молекул асфальтенов

Объект исследования	Структурные параметры			
	ММ, а.е.м.	$К_а$, ед.	$К_{нас}$, ед	$С_п$, ед.
АЗН	2565	15,3	30,7	14,3
АКБ	2040	9,9	30,7	21,9
АУН	1600	9,4	21,1	7,5

Таблица 2. Макрокомпонентный состав продуктов термолиза асфальтенов (% мас.)

Компонент	Температура термолиза (°С) и исследуемый объект								
	АЗН			АКБ			АУН		
	120	230	290	120	230	290	120	230	290
Газ	1,2	2,6	5,2	0,7	3,9	5,1	0,6	3,9	7,7
Масла	2,0	13,6	15,8	2,4	14,7	14,8	1,6	11,2	10,9
Смолы	2,8	4,9	1,4	10,1	8,7	1,5	11,2	8,7	1,5
Асфальтены	94,0	62,3	2,8	86,8	57,4	7,0	86,6	56,3	0,6
«Кокс»	0,0	10,6	37,1	0,0	2,1	29,0	0,0	6,5	35,6

Суммарное содержание продуктов термолиза на каждой ступени соответствует содержанию асфальтенов на предыдущей ступени

компоненты в процессе ступенчатой термодеструкции.

Объекты исследования – асфальтены нефти Зюзеевского месторождения (АЗН), асфальтены природного битума Мордово-Кармальского месторождения (АКБ), асфальтены нефти Усинского месторождения (АУН). Исследуемые асфальтены существенно различаются по средней молекулярной массе (ММ) в диапазоне 1600–2565 а.е.м. АЗН характеризуются наибольшим числом ароматических колец ($К_а$) в средней молекуле, тогда как в структуре АКБ максимальное количество атомов углерода в парафиновых фрагментах ($С_п$). Средняя молекула АУН представлена наименьшим числом насыщенных циклов ($К_{нас}$) и атомов углерода в алкильном обрамлении нафтеноароматических блоков (табл. 1).

Термодеструкция асфальтенов проводилась в токе инертного газа при температурах 120, 230 и 290 °С и продолжительностью, соответственно, 15, 10 и 3 мин до полного удаления образующихся продуктов из реакционной зоны. Масса навески асфальтенов составляла 7 г. После каждой ступени термолиза полученные продукты разделялись на газ, масла, смолы, асфальтены и «кокс». Выделенные асфальтены подвергались дальнейшим превращениям при следующей температуре.

По составу продуктов ступенчатого термолиза видно, что асфальтены достигают практически полной конверсии при 290 °С, составляющей 93,0 % и более. С увеличением в составе средней молекулы асфальтенов насыщенных структурных фрагментов ($К_{нас}$ и $С_п$) степень их превращения до 290 °С несколько снижается с 99,4 до 93,0 % (табл. 2).

Суммарное содержание продуктов термолиза на каждой ступени соответствует содержанию асфальтенов на предыдущей ступени

Повышенное число атомов углерода в алифатических структурных фрагментах асфальтеновых молекул способствует увеличению выхода низкомолекулярных продуктов (газ + масла) и снижению образования «кокса» в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00478.

Список литературы

1. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии, 2011.– Т.80.– №10.– С.1034–1050.*
2. *Chacon-Patino M.L, Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gomez-Escudero A., Combariza M.Y. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // Energy Fuels, 2015.– Vol.29.– №10.– P.6330–6341.*

3. *Гринько А.А, Головко А.К. Термолиз нефтяных асфальтенов и их фракций // Нефтехимия, 2014.– Т.54.– №1.– С.43–48.*

МОДЕЛЬ ПЛАЗМОН-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

М.Т. Кузнецов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.Б. Швалев

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

В настоящее время процессы подготовки и переработки углеводородного сырья занимают ключевое место в определении цены конечного товара. Не самая высокая степень конверсии исходного сырья, множество побочных продуктов, а также сложные условия проведения химических процессов существенно удорожают конечную стоимость продукта. В связи с этим появляется огромная потребность в энерго- и ресурсосберегающих технологиях подготовки и переработки углеводородного сырья.

Основное отличие плазмон-каталитического реактора от других реакторов, используемых в данном процессе, – это наличие плазмонного катализатора, который представляет собой оптическое волокно, покрытое плазмон-активными структурами на основе металлов, способных возбуждать поверхностный плазмон-поляритон [1]. Поверхностный плазмон-поляритон возбуждается под действием светового или лазерного излучения, что делает данную технологию одной из наиболее перспективных для химической промышленности.

Основными достоинствами плазмон-каталитического реактора являются мягкие условия синтеза (комнатная температура, атмосферное давление), а также малое количество побочных продуктов или их полное отсутствие.

Разработка плазмон-каталитического реактора осуществлялась для синтеза модельного субстрата – 1,4-дифенил-1Н-1,2,3-триазола. В ходе разработки плазмон-каталитического реактора основной проблемой был малый реакционный объем катализатора (≈50 нм) [2]. Данная проблема была решена с помощью рецикла реакционной смеси до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень конверсии (90%).

Реактор представляет собой аппарат (рис. 1) с квадратным поперечным сечением с габаритными размерами 400×390×735 мм и производительностью 10 кг/сут по продукту. Внутри реактора находится прямоугольная ячейка с квадратным поперечным сечением, в которой закреплено оптоволокно, покрытое тонким слоем золота, являющимся источником плазмона. Оптоволокно в ячейке закреплено с помощью специального крепежного изделия, которое вставляется в отверстие в ячейке и закрепляется там с помощью клея; каждый последующий ряд отверстий смещен относительно предыдущего на расстояние равное диаметру оптоволокна (200 мкм), это способствует повышению реакционного пространства за счет увеличения поверхности контакта между реагентом и катализатором по ходу движения потока.

Реактор работает в периодическом режиме. После загрузки сырья в реактор поток реагентов проходит через ячейку с катализатором; гидродинамический режим в реакторе – ламинарный, что с учетом особого расположения оптоволокна позволяет достичь максимальной степени конверсии. Затем сырьевой поток попадает в рециркуляционную зону (трубу) с развитым турбулентным потоком для выравнивания градиента концентрации реагентов. После рециркуляционной зоны сырье возвращается в реактор, на входе в который установлен отбойник, служащий как для гашения скорости потока, так и для дополнительного перемешивания сырья.

В сравнении с подобными реакторами [3]

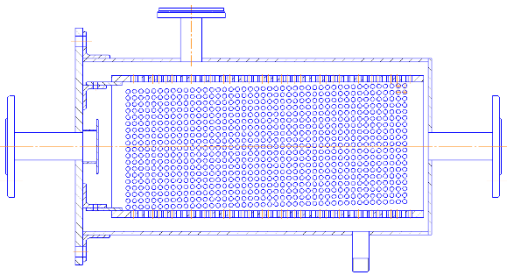


Рис. 1. *Схема реактора*

плазмон-каталитический реактор обладает большей производительностью и меньшими размерами, а также для его работы не требуются высокие температура и давление. При этом плазмон-каталитический реактор является более экологичным, т.к. катализатор активируется благодаря солнечному излучению, а также имеет полностью разборную конструкцию. Данная модель реактора, а также другие модели, основывающиеся на плазмонном катализе, могут существенно удешевить органический синтез и повысить качество продукта.

Список литературы

1. *Zhang X. et al. // J. Mat. Chem. A. 2018, 6, 1941-1966; Xu et al. // Chem., 2018.– 4.– 1–30.*
2. *Postnikov P. et al. // Adv. Mat. Interf. 2018, 1800725.*
3. *Перевалов В.П., Колдобский Г.И. Тонкий органический синтез: проектирование и оборудование производств.– М.: Юрайт, 2018.– 290с.*

РАЗРАБОТКА ЭКОНОМИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

М.К. Кунц
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Ю. Шевченко (Зеленко)
Алтайский государственный аграрный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Красноармейский 98, alfarr64@mail.ru

Представляемая работа посвящена моделированию химической технологии термического процесса пиролиза углеводородов.

Пиролиз – процесс разложения углеводородного сырья (жидкого и газообразного), протекающий при высокой температуре и предназначенный для получения низших олефинов: этилена, пропилена [1].

Целью данной работы является продолжение разработки моделирующей системы химической технологии термического пиролиза углеводородного сырья и разработка экономико-математической модели (ЭММ) процесса пиролиза.

Для моделирования и изучения сложных объектов применяют системный анализ. Он позволяет рассматривать промышленное производство как систему, состоящую из подсистем. Основным научным принципом анализа функционирования предприятия является системный подход, согласно которому для формализации объекта, необходимо учитывать взаимодействие между элементами или подсистемами внутри системы и с внешней средой, между состоянием системы в данное время и в будущем [2].

Таким образом, промышленное производство химической технологии термического пиролиза углеводородного сырья с позиций системного анализа и системного подхода нужно рассматривать:

- как промышленную систему – преобразователь исходного сырья (углеводородного сырья) в готовую продукцию;
- и как экономическую систему, в которой осуществляются производство, распределение, обмен и потребление материальных благ.

Если рассматривать технологию процесса пиролиза углеводородов (УВ) как промышленную систему, то моделирующая система химической технологии термического процесса пиролиза различного углеводородного сырья должна включать математическое описание всех узлов промышленной технологической установки: узла пиролиза УВ, узла компримирования пирогаза, узла очистки пирогаза от сернистых соединений и его осушку, узла газоразделения. Основным в технологической схеме является узел пиролиза, включающий блок печей, работающих параллельно [1].

Для разработки ЭММ технологию процесса пиролиза УВ необходимо рассматривать как экономическую систему.

ЭММ пиролиза УВ позволяет определять оптимальную структуру производства: план расходования и пополнения ресурсов, в том числе и сырья пиролиза, и выполнения обязательств по производству продукции. Для модели требуется информация, которую необходимо представлять в виде групп: 1) Поставщики сырья (состав сырьевых фракций, стоимость 1 т сырья и др.); 2)

Цели производства (целевая функция). 3) Договорные обязательства на выпускаемую продукцию. 4) Производственные ресурсы. 5) Затраты на производство и реализацию продукции и другие.

Для решения управленческих задач задается критерий оптимальности. В ЭММ – это показатели, которые должны достигать максимальные (Z_{max}) или минимальные (Z_{min}) значения. Критериями оптимальности Z_{max} являются: объем товарной продукции, доход, прибыль. Критериями Z_{min} могут быть: финансовые затраты, себестоимость выпускаемой продукции.

Прибыль (*Пр*) от реализации всей товарной продукции описывается выражениями:

$$Z_{max} = Пр = Д - Зт,$$

$$Д = \sum_{i=1}^{n} (Ц_i \bullet X_i),\ Зт = \sum_{i=1}^{n} (Ст_i \bullet Xi).$$

где Z_{max} – целевая функция; *Д* – суммарный доход от реализации всей товарной продукции; $Ц_i$ – цена реализации 1 ед. продукции (руб. за 1 т); X_i – объем выпускаемой продукции (т); *i*, *n* – вид продукции (этилен, пропилен и др.); *Зт* – суммарные затраты на производство и реализацию всей продукции; $Ст_i$ – себестоимость на 1 ед. продукции (руб. на 1 т).

Таким образом, ЭММ позволяет выбрать критерий оптимальности (*Z*) и сформировать систему ограничений. Добавление ЭММ в информационно-моделирующую систему процесса пиролиза УВ позволит решать следующие производственные и экономические задачи: определять основные параметры производства для планирования, оптимизации и управления; рассчитывать структуру товарной продукции; осуществлять подбор выгодных поставщиков сырья и потребителей продукции и другие.

Список литературы

1. *Зеленко И.Ю. Дис. … к.т.н.– Томск: Томский политехнический университет, 1999.– 150с.*
2. *Кундиус В.А., Мочалова Л.А., Кегелев В.А., Сидоров Г.С. Математические методы в экономике и моделирование социально-экономических процессов в АПК.– М.: Колос, 2001.– 288с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В.В. Леонтьев
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vyaches8@mail.ru

В 2018 г. в России было добыто 556 миллионов тонн нефти. Получение из нефти готового продукта – это сложный многостадийный процесс, и одной из важнейших стадий является качественная подготовка нефти.

Смесь, которую получают из нефтяных скважин, состоит из нефти, попутного газа, пластовых вод и механических примесей. Чтобы отправить эту смесь на дальнейшую переработку, нужно провести подготовку нефти. Поэтому после скважины нефть направляется на соответствующую установку (УПН). Водонефтяная эмульсия (ВНЭ), поступающая на УПН, почти всегда бывает полидисперсной, так как в ней содержатся капли воды разных размеров.

Качество подготовленной нефти зависит от ряда факторов, таких как: работа магистрального трубопровода; техническое состояние насосов для перекачки; экономические факторы.

Большое содержание в нефти воды, солей и других примесей является причиной ухудшения конечного продукта, ускоренной коррозии нефтепромыслового оборудования.

Для разрушения эмульсий используют деэмульгаторы. Деэмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые в отличие от природных эмульгаторов способствуют значительному снижению стойкости нефтяных эмульсий.

Воздействие деэмульгатора на нефтяную эмульсию основано на том, что он, адсорбируясь на поверхности раздела фаз нефть–вода, вытесняет и замещает менее активные поверхностно-активные природные эмульгаторы.

Таблица 1. Влияние деэмульгаторов на время отстаивания эмульсии (расход деэмульгатора 16,6 г/т нефти)

Деэмульгатор	Объем воды при различном времени отстаивания, мл				
	2 мин	5 мин	10 мин	20 мин	25 мин
Реапон ИК-2	1	2	2	3	3
Unidem ES304	2	4	8	8	8

На предприятиях остро стоит вопрос о подборе деэмульгатора, так как выбранный образец должен не только отвечать особенностям конкретных видов нефти в зависимости от месторождения, но и быть экономически выгодным, а также деэмульгатор не должен негативно влиять на качество подготовленной нефти.

Актуальностью данного исследования является более качественная подготовка и обезвоживание сырой нефти с целью уменьшения экономических затрат, минимизирования отказов оборудования и облегчения последующей обработки.

Целью данной работы является оценка эффективности действия деэмульгаторов разных марок для разделения водонефтяной эмульсии.

Исследуемая нефть с обводнённостью до 80 % была взята с месторождений Томской области. В качестве деэмульгаторов использовались: реагент Unidem ES-304 производства ООО «ОПУ-30» г. Альметьевск и реагент Реапон ИК-2 производства АО «НАПОР» г. Казань.

Для проведения испытаний были приготовлены 1% растворы деэмульгаторов в гексане. Эксперимент проводился в следующей последовательности:

1) перемешивание отстоявшейся ВНЭ в гомогенизаторе типа MPW 324 в течение 15 мин. при скорости 3000 об/мин;

2) дозировка реагента в мерные цилиндры с водонефтяной эмульсией в определенной концентрации;

3) наблюдение за процессом разделения эмульсий с фиксированием промежуточных результатов.

Отстаивание проводилось в лаборатории при комнатной температуре. Для оценки действия деэмульгаторов через равные промежутки времени было замерено количество отделившейся воды в мерных цилиндрах, толщина эмульсионного слоя, наличие или отсутствие промежуточных слоев (табл. 1).

Полученные результаты показали низкую эффективность реагента Реапон ИК-2. Расслаивание нефти происходит очень долго и с большим образованием промежуточных слоев, и через 25 минут объем отделившейся воды составил всего 3 мл.

Реагент Unidem ES-304 по сравнению с Реапон ИК-2, наоборот, показал высокую эффективность. Расслаивания происходит быстрее и без образования промежуточных слоев на границе раздела фаз. Через 10 минут объем отделившейся воды составил 8 мл, что говорит нам о полном расслоении водной и нефтяной фазы по сравнению с холостой пробой.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЕРЕРАБОТКУ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Д.Н. Логачева, Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

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

В настоящее время нефть играет важную роль на мировой экономической арене. Ввиду того, что запасы лёгкой нефти истощаются, обострился вопрос извлечения в полной мере тяжёлого нефтяного сырья. Вследствие этого, особенно актуальным является вопрос изучения тяжёлого сырья и взаимодействия его с другими веществами. Нефть содержит много групп соединений. Одной из наиболее важных является группа азотистых соединений, которые сосредотачиваются в основном в тяжёлых остатках. Азотистые соединения являются поверхностно-активными веществами, а также инициаторами смолообразования, отрицательно влияют на

Таблица 1. Результаты элементного анализа исходных образцов и образцов после гидроочистки

	Исходный образец		Продукт гидроочистки	
	1, масс.%	2, масс.%	1, масс.%	2, масс.%
C	76,14	86,67	84,19	89,57
H	7,64	8,35	11,27	9,1
N	1,81	0,71	0,62	0,13
S	2,17	1,17	0,74	0,48
O	12,24	3,10	3,18	0,72

стабильность и цвет нефтепродуктов, склонны к образованию продуктов осмоления (ухудшение эксплуатационных свойств дизельных и реактивных топлив).

Азотистые соединения в нефти делятся на два основных класса: нейтральные (гомологи пиррола, индола, карбазола) и основные (гомологи пиридина, хинолина, акридина) [2, 3]. В основном они концентрируются в высококипящих фракциях нефти, в частности в тяжелых остатках (до 95 масс.% в смолисто-асфальтовой части) [1]. Содержание азота в нефти варьируется от 0,001 масс.% до 1,8 масс.%, но в высокосмолистых нефтях содержание азотистых соединений может доходить до 10 масс.%.

На сегодняшний день важным вопросом является разработка новых и улучшение старых методов для извлечения азотсодержащих соединений с целью изучения их свойств и механизмов (химических, физических, коллоидных) взаимодействия с другими группами углеводородов.

Известно, что азотистые соединения нефти снижают активность катализаторов (дезактивация катализатора за счёт перекрывания активных центров без возможности его дальнейшей регенерации) и оказывают отравляющее воздействие на катализаторы гидропроцессов.

Целью данной работы стало изучение механизмов превращений азотистых соединений в гидрогенизированных процессах.

В качестве объекта исследования выбраны две дизельные фракции с содержанием азота 1,81 об.% и 0,71 об.% соответственно. Содержание общего азота определяли с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Германия). Процесс гидроочистки проводили в реакторах Р-1 и Р-2 при следующих условиях: температура 350 °С, давление 3,4 МПа, объёмной скорости потока сырья 2 $ч^{-1}$, соотношение водород/сырьё = 300/1. В качестве катализатора использовали алюмо-никель-молибденовый катализатор. Результаты измерений до и после гидроочистки приведены в табл. 1.

Видно, что в процессе гидроочистки количество общего азота уменьшается. Конверсия в обоих случаях составляет более 50%.

Вероятно, высокая степень конверсии связана с механизмом реакции деазотирования, происходящим на активных центрах катализатора. Следует отметить, что активными центрами катализатора в основном являются металлы переходных групп, однако, они имеют свой предел реакционной способности. Азотистые соединения прочно адсорбируются на активных центрах катализатора, блокируя их. Следовательно, чем выше конверсия, тем больше перекрывание активных центров катализатора.

Список литературы

1. *Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов.– Ленинград: Химия, 1972.– 25с.*
2. *Удмуртский государственный университет Практикум по химии нефти и газа.– Уфа, 2004.– 25с.*
3. *Сагаченко Т.А. Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук.– Томск, 1997. 9с.*

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО И БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Франциина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Наиболее известные мировые производители катализаторов депарафинизации: Mobil, Shell, SudChemie (Hydex G), UOP, Albemarle (Akzo Nobel) и Zeolyst inter [1]. Катализаторы депарафинизации применяемые на отечественных установках: Hydex-G (SudChemie), Kf 1102 (Criterion Catalyst and Tech), СГК-1 (ОА «ВНИИ НП»).

В [2] исследованы новые катализаторы депарафинизации, ДЕП-3 ДЕП-9, ДЕП-23. Данные катализаторы разработаны совместно предприятиями ОАО «ВНИИ НП» и АО «АЗКиОС», испытания на лабораторных установках показали высокую эффективность данных катализаторов, катализаторы показали больший выход продукта и лучшие низкотемпературные свойства в сравнении с катализатором СГК-1. В статье [3] описаны никель-молибденовые цеолитсодержащие катализаторы депарафинизации средних дистиллятов серии РК-720, РК-720/1, РК-720/2. Испытания на лабораторных установках показали удовлетворительные результаты.

Для производства зимнего дизельного топлива в промышленности применяются катализаторы двух типов: бифункциональные (БК) и цеолитные (ЦК). Бифункциональные катализаторы представляют собой двухкомпонентную систему, состоящую из кислотного и гидрирующего компонентов. Кислотный компонент обеспечивает расщепляющую и изомеризующую функции катализатора, гидрирующий компонент в виде металла в восстановленной сульфидной форме обеспечивает функцию гидрирования-дегидрирования углеводородов. Цеолитные катализаторы включают только кислотные центры.

В настоящей статье представлены расчеты для процесса депарафинизации при использовании бифункционального и цеолитного катализаторов. Расчеты проведены на двух моделях построенных для установки депарафинизации предприятия АО «АНПЗ». На установке были использованы два типа катализаторов: бифункциональный катализатор после его дезактивации был заменён на цеолитный катализатор. На основе данных эксплуатации, схемах загрузки катализатора, технологических режимов были построены соответствующие модели реактора с разными катализаторами. Принципы построения моделей депарафинизации описаны в [4].

Расчет проведен на 1 млн.тонн сырья при одинаковых режимах: расход сырья, температура, расход ВСГ, составы сырья и ВСГ. В таблице представлены эксплуатационные показатели установки, приведенные к одинаковому количеству сырья на единицу массы катализатора.

Механизм реакции крекинга парафиновых углеводородов на бифункциональных и цеолитных катализаторах протекает по карбениевому механизму, однако константы скоростей реакций будут различными и как следствие будут различны скорости дезактивации катализатора, межрегенерационный цикл, выходы продуктов, качественные характеристики продуктов. Бифункциональный катализатор более активен в реакциях крекинга, выходы продукта меньше на 4–5 % в сравнении с цеолитным катализатором

Таблица 1. Эксплуатационные показатели установки депарафинизации

Объём сырья, тыс.тонн/ тонну кат-ра	Относительная активность кат-ра, отн. ед.		Средний выход продукта, % масс.		Среднее значение ПТФ, °С		Среднее значение цетанового числа	
	БК	ЦК	БК	ЦК	БК	ЦК	БК	ЦК
0–5	0,98	0,97	85,6	89,2	–26,2	–20,3	49,9	52,8
5–10	0,96	0,94	86,6	89,8	–24,5	–19,9	50,7	52,9
10–15	0,94	0,91	87,4	89,8	–23,5	–19,9	51,2	52,9
15–20	0,92	0,87	88,2	90,0	–22,2	–19,6	51,9	53,1

(таблица 1), однако продукт обладает большим запасом по качеству.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00585 «Исследование физико-химических закономерностей и разработка нестационарной математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти».

Список литературы

1. *О.А. Дружинин, С.В. Хандархаев, В.П. Твердохлебов, В.М. Пичугин, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, Н.Я. Виноградова // Технологии нефти и газа, 2007.– №4.– С.10–19.*
2. *Т.П. Киселева, Р.Р. Алиев, О.М. Посохова, М.И. Целютина // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016.– №2.– С.3–8.*
3. *В.К. Смирнова, К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман, Я.М. Полункин, Г.М. Шрагина // Химия и технология топлив и масел, 2004.– №4.– С.37–41.*
4. *E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, A.S. Lutsenko, M.V. Maylin, D.A. Afanasyeva // Petroleum and coal, 2017.– Vol.59(6).– P.911–917.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРЯМОУГОЛЬНЫХ СЕПАРАТОРАХ

И.Н. Мадышев[1], Данг Суан Винь[2], О.С. Дмитриева[1], Д.А. Белков[1]
Научный руководитель – д.т.н. А.В. Дмитриев[2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, office@kstu.ru

[2]Казанский государственный энергетический университет
420066, Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская 51, kgeu-oso@mail.ru

Одной из важнейших задач, поставленных в нефтегазодобывающей отрасли, является повышение глубины промысловой подготовки нефти. В настоящее время в технологических схемах для очистки нефти от воды используются малоэффективные аппараты, такие как отстойники, гравитационные сепараторы, нефтеловушки, гидроциклоны [1].

Наиболее эффективным способом решения проблемы повышения пропускной способности аппаратов подготовки нефти является интенсификация процессов разрушения водонефтяных эмульсий в небольших аппаратах. Однако, используемые методы центрифугирования эмульсий, разделения с помощью мембран или электрических полей характеризуются конструктивной сложностью аппаратов и достаточно высокими энергетическими затратами.

Решение задачи повышения эффективности и производительности аппаратов подготовки нефти авторы видят в использовании устройства, содержащего множество П-образных сепараторов, расположенных выпуклой поверхностью к штуцеру входа водонефтяной эмульсии. П-образные сепараторы в каждом последующем ряду расположены между сепараторами в каждом предыдущем ряду. При движении водонефтяной эмульсии между элементами устройства возникает центробежная сила, приводящая к образованию зон циркуляционного движения, в которых происходит расслоение эмульсии (рис. 1). Отделившаяся нефть под действием силы тяжести, отводится из аппарата через отверстия,

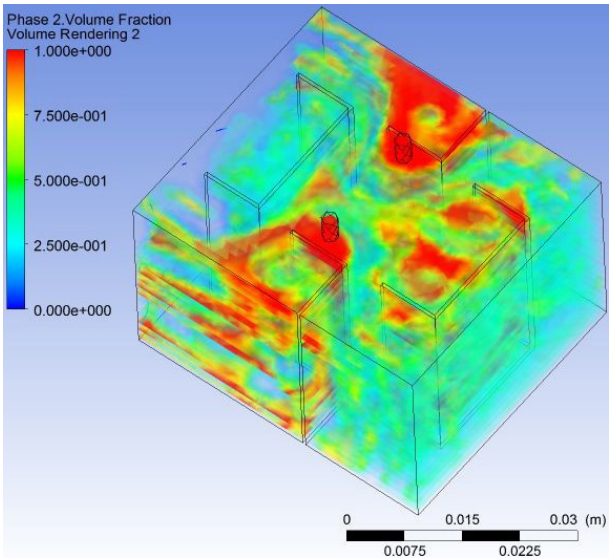


Рис. 1. *Распределение концентрации нефти в сепарационном устройстве при средней скорости эмульсии $W_h = 2$ м/с и высоте устройства $H = 30$ мм*

выполненные в днище. Использование нескольких ступеней разделения позволяет увеличить общую эффективность осаждения более легкой фракции эмульсии.

При проектировании предлагаемых сепараторов для разделения эмульсий важной задачей является выбор наиболее рациональных конструктивных и режимных параметров работы, обеспечивающих высокую эффективность разделения. В связи с этим были проведены численные исследования в программном комплексе ANSYS Fluent. Рассматривалось многофазное течение эмульсии вода – нефтепродукты (мазут). Для расчета использовалась многофазная эйлерова-эйлерова модель Volume of Fluid (VoF). Значение объемных долей воды и нефтепродуктов составляли 0,7 и 0,3 соответственно. В расчете использовалась стандартная $k - \varepsilon$ модель турбулентности.

Исследования проводились при ширине П-образных сепараторов $b = 20$ мм, длина борта составляла $h = 10$ мм, зазор между двумя рядами сепараторов – 5 мм, а диаметр отверстий для выхода легкой фазы эмульсии – 2,25 мм. В ходе исследований изменялись высота устройства H от 10 до 30 мм и средняя скорость эмульсии на входе от 1 до 2 м/с.

Результаты исследований показали, что увеличение средней скорости потока и высоты устройства приводит, как правило, к повышению эффективности разделения эмульсии. Так,

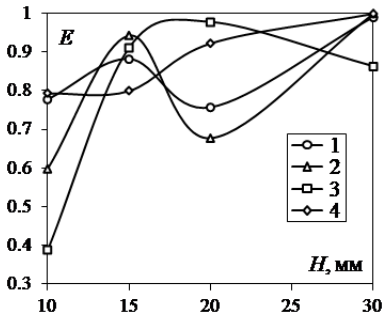


Рис. 2. *Зависимость эффективности разделения эмульсии от высоты устройства при различной средней скорости движения эмульсии $W_н$, м/с: 1 – 1; 2 – 1,5; 3 – 1,8; 4 – 2*

например, при увеличении высоты устройства с 10 до 30 мм наблюдается повышение эффективности разделения эмульсии в среднем на 50,55 % (рис. 2). Стоит отметить, что при средней скорости движения потока равной 2 м/с и высоте устройства равной 20 и 30 мм эффективность разделения эмульсии составляет 0,923 и 0,999 соответственно.

Проведенные исследования показывают, что для повышения производительности и эффективности разделения эмульсий в предлагаемых аппаратах с прямоугольными сепараторами при проектировании следует выбирать наибольшую высоту устройства (до 50 мм) и среднюю скорость движения эмульсии в пределах 2–2,5 м/с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4522.2018.8.

Список литературы

1. *Sun W., Cheng Q., Zheng A., Zhang T., Liu Y. // Int. J. Heat Mass Transfer, 2018.– Vol.122.– P.719–731.*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩЕЙ ПРИСАДКИ

М.В. Майлин, А.А. Бердникова
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Е.В. Франция
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, maylin_max@mail.ru

Активное освоение северных и арктических территорий Российской Федерации предъявляет все более жесткие требования к качеству топлив. Для дизельного топлива основными эксплуатационными характеристиками являются цетановое число, низкотемпературные свойства, теплотворная способность. В большинстве случаев акцент делается на низкотемпературные

Таблица 1. Энергии взаимодействия углеводород-присадка

Группа углеводородов	Е, кДж/моль•К	Энергия Гиббса, кДж/моль
н-парафины	56,89635644	–810,370815
Нафтен замещенные (заместитель н-алкил)	–0,234625846	–20,71998099
Нафталин замещенные (заместитель изо-алкил)	–0,330536	–40,4000256

свойства, что отрицательно сказывается на цетановых характеристиках и, как следствие, на ресурсе двигателя. В связи с чем актуальным становится прогнозирование цетанового числа дизельных композиций в зависимости от углеводородного и группового составов [1].

Целью работы стало исследование влияния межмолекулярных взаимодействий углеводородов между собой и входящей состав дизельных топлив цетаноповышающей присадки на скорость реакции самовоспламенения, т.е. на цетановое число. Все расчеты проводились с помощью программного комплекса квантово-химических расчетов Gaussian с учетом термобарических условий работы дизельного двигателя – 2273 К и 5,0 МПа.

Реакции самовоспламенения углеводородов протекают по радикально-цепному мехазизму, при этом лимитирующей стадией реакции является образование активного радикала. Механизм действия цетаноповышающей присадки рассматривался следующий:

1) Распад изопропилнитрата

$$C_3H_7ONO_2 = C_3H_7O + NO_2 \qquad (1)$$

2) Взаимодействие C_3H_7O радикала с молекулой углеводорода с образованием и-пропилового спирта и УВ-радикала

$$C_xH_y + C_3H_7O = C_3H_7OH + C_xH_{y-1} \qquad (2)$$

При этом стадия (2) является лимитирующей.

Согласно общим правилам энергетики химической реакции, для любой химической реакции существует некий энергетический барьер, который может быть определен значением энергии активации. Значение энергии активации может быть представлено следующим уравнением:

$$E_{акт} = f(\tau)$$

где τ – время воспламенининя углеводорода

Но величина энергии активации может быть как увеличена, так и уменьшена за счет энергии межмолекулярного взаимодействия между углеводородом и присадкой. В данной работе с помощью программного комплекса квантово-химических расчетов Gaussian были рассчитаны энергетические и термодинамические характеристики индивидуальных молекул, радикалов всех углеводородов каждой группы, а также энергетические и термодинамические характеристики для межмолекулярного взаимодействия углеводорода и присадки.

Результаты расчета энергий взаимодействия углеводород-присадка для 3 групп представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1 максимальным значением положительной энергией взаимодействием обладают углеводороды группы н-парафинов, что свидетельствует о том, что скорость образования радикалов н-парафинов наибольшая по сравнению с другими, что и подтверждается экспериментальными значениями цетановых чисел н-парафинов. Отрицательная энергия взаимодействия углеводород-присадка соответствует нафталин замещенным углеводородам с заместителем изо-алкил. Данный факт свидетельствует о том, что для данной группы углеводородов будет наблюдаться минимальное значение скорости реакции образования радикала, а следовательно и низкое значение цетанового числа, что и подтверждается экспериментальными данными

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Список литературы

1. *Пучков Н.Г. Дизельные топлива. Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы.– Москва–Ленинград, 1953.– 194с.*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ COMPOUNDING

В.Ю. Малецкий, И.М. Долганов, И.О. Долганова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

Компаундирование высокооктановых бензинов – это процесс получения бензинов нужного октанового числа, путем вовлечения различных компонентов и добавок в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004) [2].

Целью данной работы являлось получение высооктановых бензинов с помощью процесса компаундирования с относительно низкой себестоимостью.

Для расчетов была использована компьютерная моделирующая система Compounding, разработанная в отделении химической инженерии ТПУ. Для этого производился подбор рецептур бензинов с октановыми числами 95, 98 и рассчитывалась их себестоимость.

По выполненной работе сделан следующий вывод:

Чтобы снизить себестоимость бензинов

Таблица 1. Результаты подбора рецептур бензинов с ОЧ 95,98

Компоненты	АИ-95		АИ-98	
	1	2	1	2
Гидроочищенный БКК	21	23	10,5	10,5
КТ-1 Крекинг	10,9	10,8	8,1	8,1
Л-35-11-1000 Риформат	24,2	24,2	22,3	22,3
Л-35-11-600 Риформат	7,4	7,4	7,9	7,9
Концентрант толуола	4,3	2,3	13	8
Изомалк-2 Изомеризат	4,9	5	11	1
Изопентан	5	5	11,7	13,7
Алкилбензин	13	13	13,7	13,7
Метил-трет-бутиловый эфир	0	0	1	1
АВТ-10 фр.нк.62	1,4	1,4	0	0
С-100 КПА фр.62–85	1	0	0	0
Рафинат КРА С400	0,9	0,9	0,8	0,8
Н-бутан	6	7	0	13

Таблица 2. Показатели качества бензинов в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004)

Характеристики автомобильного бензина	АИ-95		АИ-98		Требуемый показатель
	1	2	1	2	
Содержание бензола, % объем.	0,90	0,90	0,80	0,90	Не больше 1
Содержание олефиновых углеводородов, % объем.	8,30	8,90	4,40	5,60	Не больше 18
Массовая доля серы, мг/кг	8	8	5	6	Не больше 10
Содержание ароматических углеводородов, % объем.	34,50	33,90	34,20	34,37	Не больше 35
Давление насыщенных паров, кПа	53,16	54,48	55,84	59,76	Не больше 100
Себестоимость, руб/т	19769	19369	22739	21745	

АИ-95 и АИ-98 необходимо понижать содержание дорогостоящих составляющих. Рецептурой с наиболее низкой стоимостью для бензина с октановым числом 95 – 2 вариант и составляет 19369 рублей; для бензина с октановым числом 98 – 2 вариант и составляет 21745 рублей. Такого результата можно достичь, если использовать преимущественно потоки с относительно низкой стоимостью, таких как крекинг КТ-1 и ГО БКК.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-73-00086 «Разработка научных основ процессов приготовления моторных топлив на основе учета химического реагирования компонентов при каталитическом превращении и компаундировании»

Список литературы

1. *Maylin M.V., Kirgina M.V., Sviridova E.V., Sakhnevich B.V., Ivanchina E.D. Calculation of gasoline octane numbers taking into account the reaction interaction of blend components // Procedia Chemistry, 2014.– Vol.10.– P.477–484.*
2. *ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228 – 2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Е.Н. Маужигунова, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская

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

Большая часть территории Российской Федерации относится к районам Крайнего Севера. По этой причине особое значение имеет производство зимних и арктических марок дизельного топлива с соответствующими низкотемпературными и экологическими характеристиками [1].

В связи с этим важно проводить модернизацию существующих процессов производства дизельного топлива с целью обеспечения потребности в дизельных топливах для холодного климата.

Процесс каталитической депарафинизации дизельных топлив предназначен для производства компонентов топлив, соответствующих требованиям к дизельным топливам, эксплуатируемым в зимних и арктических условиях. В данном процессе происходит гидрокрекинг и гидроизомеризация длинноцепочечных н-парафинов, за счет чего и улучшаются низкотемпературные свойства.

Актуальным является исследование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации с применением метода математического моделирования для управления технологическими условиями процесса, что обеспечит соответствие продукта нормам по предельной температуре фильтруемости при оптимальном выходе продукта и постоянном изменении состава сырья на промышленной установке [2].

Целью данной работы являлось исследование влияния давления на процесс каталитической депарафинизации дизельного топлива. Для расчетов была использована компьютерная моделирующая система процесса каталитической

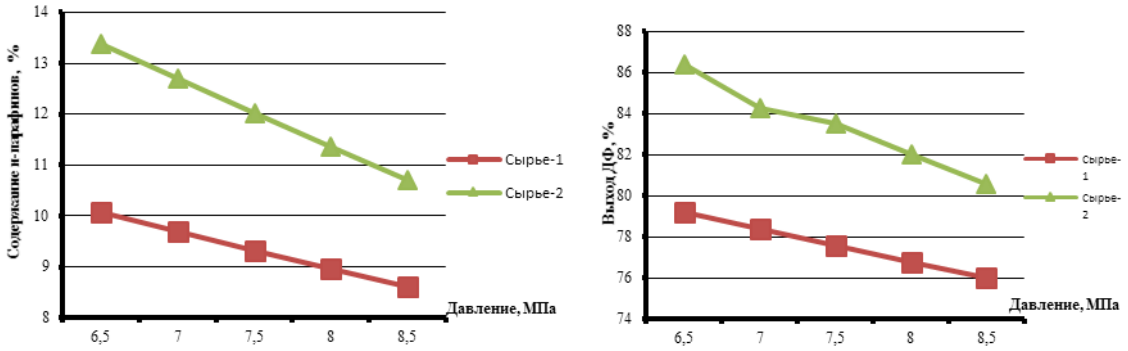


Рис. 1. *Зависимость содержания н-парафинов и выхода дизельной фракции от давления*

депарафинизации, созданная на основе математической модели данного процесса.

Для изучения были выбраны два вида сырья с различным содержанием н-парафинов. Для каждого вида сырья было проведено исследования влияния давления на содержание парафинов, выход дизельной фракции и значения предельной температуры фильтруемости.

Полученные результаты представлены на рисунках 1, 2.

Анализ влияния давления показал, что при увеличении давления процесса выход дизельной фракции уменьшается, также снижается содержание парафиновых углеводородов, что связано с физико-химическими закономерностями превращений углеводородов среднедистиллятных фракций в реакциях гидрокрекинга и гидрирования.

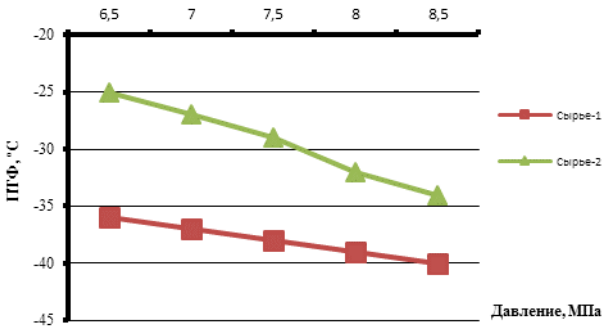


Рис. 2. *Зависимость предельной температуры фильтруемости от давления*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект №18-38-00585 «Исследование физико-химических закономерностей и разработка нестационарной математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти».

Список литературы

1. *Синюта В.Р., Орловская Н.Ф. Производство арктических дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017.– №9.– С.16–18.*
2. *Белинская Н.С., Франдина Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. Нестационарная математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2018.– №12.– С.25–32.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИСАДОК

Я.П. Морозова, Н.С. Багдасарян, И.А. Богданов
Научный руководитель – аспирант И.А. Богданов

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

Уровень потребления дизельного топлива (ДТ) в России с каждым годом заметно увеличивается. Климатические особенности некоторых регионов страны обуславливают потребность именно в зимних и арктических марках топлива. Наиболее эффективным способом достижения требуемых низкотемпературных характеристик топлива является введение присадок. Однако, низкотемпературные присадки оказывают неодинаковый эффект на топливо различного состава, так как присутствуют взаимодействия между компонентами присадок и углеводородами, входящими в состав ДТ [1].

Цель данной работы – установить, как фракционный состав ДТ влияет на эффективность действия низкотемпературной присадки. Для исследования был отобран 1 образец ДТ и закуплена 1 низкотемпературная присадка. Для образца ДТ согласно ГОСТ ISO 3405-2013 был определен фракционный состав (таблица 1).

Согласно результатам определения фракционного состава, исследуемый образец является облегченным дизельным топливом. Для исследуемого образца ДТ и смеси ДТ с исследуемой присадкой были определены низкотемпературные свойства согласно методикам, представленным в [2, 3, 4].

Исходя из результатов определения низкотемпературных свойств (таблица 2) добавление присадки не изменяет температуру помутне-

Таблица 1. Фракционный состав образца ДТ

	T, °C									
t н.к.	V, мл									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
138	161	179	204	227	247	266	284	306	330	–

Таблица 2. Низкотемпературные свойства исследуемых образцов

Образец	$T_п$, °C	ПТФ, °C	$T_з$, °C
ДТ без присадки	–12	–24	–45
ДТ с присадкой	–12	–26	–50

Таблица 3. Результаты определения ПТФ смесей исследуемого образца ДТ с добавлением низкотемпературной присадки и тяжелой дизельной фракции

ПТФ, °C		
Концентрация фракции 300–360 °C, % об.		
1	5	10
–29	–34	–27

ния ($T_п$), а влияние на предельную температуру фильтруемости (ПТФ) и температуру застывания ($T_з$) является незначительным. Следовательно, низкотемпературная присадка действует неэффективно.

Для исследования влияния фракционного состава дизельного топлива на эффективность действия низкотемпературных присадок к смеси исследуемого образца ДТ и низкотемпературной присадки были добавлены различные количества (1, 5, 10 % об.) тяжелой дизельной фракции с пределами выкипания 300–360 °C. Для полученных смесей аналогично была определена ПТФ. Результаты представлены в таблице 3.

Из результатов, представленных в таблице 3, следует, что утяжеление фракционного состава топлива благоприятно сказывается на эффективности действия исследуемой низкотемпературной присадки. Однако, важно отметить, что при добавлении тяжелой дизельной фракции в количестве 10 % об. наблюдается повышение ПТФ до –34 °C, что говорит о необходимости поиска оптимальной концентрации, добавляемой тяжелой дизельной фракции для усиления эффекта действия низкотемпературной присадки.

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

Список литературы

1. *Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018.– №11.– С.37–42.*
2. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200007918 (дата обращения 22.12.2018).*
3. *ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200007956 (дата обращения 22.12.2018).*
4. *ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания».– [Электронный ресурс].– URL: http://docs.cntd.ru/document/1200005428 (дата обращения 11.02.2019).*

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

О.В. Мотурняк
Научный руководитель – к.х.н. Е.И. Лесик
Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, olyamot2013@yandex.ru

В настоящее время в качестве консерванта и антисептика шпал из древесины хвойных пород для увеличения срока службы используют каменноугольное масло, которое позволяет увеличить срок службы шпал примерно в 8–10 раз. Каменноугольное шпалопропиточное масло (ГОСТ 2770-74) готовится на основе 1-й антраценовой фракции и поглотительного масла (3 : 1), которое образуется в процессе фракционирования смолы коксования каменных углей [1].

К недостаткам использования каменноугольного масла следует отнести: высокую вязкость, гидрофобность, низкую проникающую способностью по отношению к древесине, высокую (0–5 °С) температуру застывания и входящие в состав масла – полинасыщенные ароматические соединения (т.к. фенантрен – 0,8 мг/м (по ГОСТ 12.1.005)) относящиеся к высокоопасным веществам (2 класс опасности). Разработка новых менее токсичных и технологически эффективных материалов для пропитки древесины, является актуальным направлением [2].

В данной работе выбор базы для гидрофобизирующего состава обусловлен рядом требований: низкой испаряемостью, невымываемостью водой из древесины, адгезионной активностью по отношению к древесине, низкой токсичностью, доступность и низкой стоимостью сырья.

Исходя из выше перечисленных требований, нами предлагается использовать в качестве гидрофобной и антисептической обработки древесины смоло-парафиновую фракцию (СПФ) асфальтосмолистопарафиновых (АСПО) отложений.

С целью разработки эффективной технологии пропитки древесины исследуемыми составами был выбран метод пропитки гидрофильным составом на основе водной эмульсии СПФ АСПО [3].

Объектами исследования являлись: СПФ АСПО отложений резервуаров для хранения товарной нефти АО «АНПЗ ВНК», вода дистиллированная, анион- и катион- поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Применяемые методы исследования: определение основных физико-химических показателей объектов исследования, таких как: плотность, кинематическая вязкость, температура застывания и вспышки в открытом тигле, показатель преломления, агрегативная устойчивость, определение группового состава смоло-парафиновой фракции методом люминесцентной хроматографии, определение поверхностного натяжения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), растворов поверхностно-активных веществ на приборе Дю-Нуи методом отрыва кольца, определение краевого угла смачивания, оценка устойчивости эмульсии по периоду полураспада, оценка эффективности защитных средств ПАВ, АСПО, эмульсий (фунгицидная токсичность), кинетика пропитки древесины составами на основе тяжёлых нефтяных остатков.

Выводы: на основании литературного обзора теоретически обоснованы компонентный состав, условия и способ пропитки древесины, установлено, что для пропитки древесины гидрофильным составом СПФ АСПО на основе прямой эмульсии, применяемые в данной работе эмульгаторы СептаПАВ ХС.70 и алкилсульфонат натрия обладают большей поверхностной активность и образуют стабильные во времени водные эмульсии на основе СПФ АСПО, результаты испытаний на грибостойкость образцов ПАВ, АСПО и эмульсий показывают, что плесневелые грибки не развиваются вообще или развиваются по краю испытуемого материала, не затрагивая его основную поверхность.

Список литературы

1. *Долматов Л.В., Кутуков И.Е. Нефтяной антисептик для пропитки древесины ЖТК – эффективный заменитель высокотоксичного каменноугольного масла / Научная статья / Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков.– Уфимский государственный нефтяной тех-*

нический университет.– 19с.

2. *Сотников О.В. Исследование группового состава АСПО и способы его применения в сферах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Научная статья / О.В. Сотников.– 4с.*
3. *Божелко И.К. Разработка рецептуры водоэмульсионного состава на основе сланцевого масла для пропитки шпалопродукции / И.К. Божелко, 2005.– №1.– С.179–183.*

АНАЛИЗ ГРУППОВОГО И СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ПРЯМОГОННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Н.П. Никонова, И.А. Богданов
Научный руководитель – доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nikonova-nurg@yandex.ru

С развитием промышленности, транспорта и сельского хозяйства неуклонно увеличивается потребность выпуска нефтепродуктов. Наиболее потребляемыми нефтепродуктами являются моторные топлива в частности дизельное топливо.

Дизельное топливо, не имеет фиксированного углеводородного состава. Состав дизельного топлива меняется в зависимости от местоположения добычи нефти и технологии производства [1]. В составе дизельного топлива группы углеводородов обычно распределяются следующим образом: парафиновые (10–40 % состава); нафтеновые (20–60 % состава) и ароматические (15–30 % состава) [2].

Целью данной работы является определение и анализ группового и структурно-группового составов прямогонных дизельных топлив. В качестве объекта исследования в данной работе были выбраны четыре образца прямогонного дизельного топлива (ДТ), полученные с предприятий Томской области. Образцам были присвоены численные шифры – 1, 2, 3 и 4. В ходе работы были исследованы групповой и структурно-групповой составы образцов ДТ, по методикам, описанным в [3].

При исследовании группового состава определяют количественное содержание углеводородов различных классов, таких как ароматические, парафиновые и нафтеновые, а при исследовании структурно-группового состава определяют распределение атомов углерода в различных углеводородных структурах и среднее число нафтеновых и ароматических колец в молекулах.

Для определения группового состава широко применяется анилиновый метод. Для определения структурно-группового состава применяется метод *n–d–M*, основанный на определении показателя преломления, плотности и молекулярной массы исследуемого образца. Результаты определения группового состава исследуемых образцов представлены в таблице 1, результаты определения структурно-группового состава – в таблице 2.

Если сравнить групповой состав образцов №1–4 видно, что у образца №4 содержание парафинов выше, чем у остальных образцов. Со-

Таблица 1. Групповой состав образцов ДТ

Образец ДТ	Содержание углеводородов, % мас.		
	Ароматические	Нафтены	Парафины
1	22,5812	31,1058	46,3130
2	21,6791	34,6569	43,7025
3	22,2802	30,6927	47,0271
4	21,4984	31,0039	47,4977

Таблица 2. Структурно-групповой состав образцов ДТ

Образец ДТ	Распределение углерода, % мас.			Среднее число колец в молекуле	
	Ароматические кольца	Нафтеновые кольца	Парафиновые цепи	Ароматические кольца	Нафтеновые кольца
1	14,385	35,259	50,356	0,330	0,839
2	16,021	32,639	51,340	0,378	0,798
3	14,555	33,307	52,138	0,324	0,771
4	15,371	32,025	52,604	0,355	0,764

держание ароматических углеводородов выше у образца №1, а нафтеновых у образца №2.

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что наибольшая доля атомов углерода в образцах находится в парафиновых цепях, а наименьшая в ароматических кольцах. В исследуемых образцах среднее число нафтеновых колец больше, чем ароматических.

При сравнении распределения углерода в образцах №1–4 видно, что четвертый образец лидирует по содержанию углерода в парафиновых цепях; первый по содержанию углерода в нафтеновых кольцах, а второй по содержанию углерода в ароматических кольцах.

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

Список литературы

1. *Горючие, смазочные материалы: энциклопедический толковый словарь-справочник / Под ред. В.М. Школьникова.– М.: Техинформ, 2007.– 736с.*
2. *Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018.– №11.– С.37–42.*
3. *Определение группового и структурно – группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 22с.*

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

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

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

Суровые природно-климатические условия северных регионов России предъявляют ужесточенные эксплуатационные требования к дизельному топливу (ДТ). Зимняя и арктическая марки ДТ позволяют эффективно эксплуатировать технику в температурных пределах от –30 °С до –50 °С.

Одними из важнейших эксплуатационных характеристик ДТ являются его низкотемпературные свойства. На сегодняшний день, наиболее эффективным способом получения зимних и арктических марок дизельного топлива, удовлетворяющих требованиям [1], является вовлечение депрессорных присадок. Ассортимент депрессорных присадок, выпускаемых на отечественном рынке, разнообразен.

Целью исследования было сравнение эффективности действия различных марок низкотемпературных присадок. В ходе работы было изучено влияние 6 видов депрессорных присадок (A, B, C, D, G, F) на низкотемпературные свойства образца прямогонного ДТ, полученного с одного из месторождений Томской области.

Согласно [2] была определена температура помутнения ($T_п$), согласно [3] – температура застывания ($T_з$) для образца прямогонного ДТ. Полученные результаты представлены в таблице 1.

На втором этапе исследования были приготовлены смеси образца прямогонного ДТ с 6-ю низкотемпературными присадками. Для приготовленных смесей по аналогичным методикам были определенны низкотемпературные свойства. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Из полученных результатов видно, что низкотемпературные присадки практически не оказали влияния на температуру помутнения

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных свойств исследуемого образца ДТ

Образец ДТ	$T_п$,°С	$T_з$,°С
1	5	–5

Таблица 2. Результаты определения низкотемпературных свойств смесей ДТ/присадка

Присадка	$T_п$, °C	$\Delta T_п$, °C	$T_з$, °C	$\Delta T_з$, °C
A	–2	7	–17	12
B	–2	7	–29	24
C	–2	7	–28	23
D	–1	6	–44	39
G	–1	6	–37	32
F	–3	8	–33	28

образца ДТ, но заметно снизили температуру застывания.

Кроме того, из результатов, представленных в таблице 2 можно видеть, что наибольший эффект на $T_з$ оказали присадки D и G, так как данные присадки в наибольшей степени снизили $T_з$ (Δ=32 и 39 °C соответственно), в то время как присадка F в большей мере оказала эффект на $T_п$ (Δ=8 °C). Наименее эффективными в отношении $T_п$ являются присадки D и G (Δ=6 °C), в отношении $T_з$ – присадка A (Δ=12 °C).

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

Список литературы

1. *ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия».– [Электронный ресурс].– http://docs.cntd.ru/document/1200107826.*
2. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации».– [Электронный ресурс].– http://docs.cntd.ru/document/1200007918.*
3. *ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания».– [Электронный ресурс].– http://docs.cntd.ru/document/1200005428.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ОТНОШЕНИИ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ю.А. Очередко, Р.С. Едигарьев, А.А. Котлова, Н.Х. Батыршина

Астраханский государственный университет
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, jocheredko@yandex.ru

Необходимость обезвоживания и обессоливания нефти на практике возникает при добыче, при транспортировке и при переработке нефти. Наличие в нефти воды вызывает трудности в процессе транспортировки и переработки: повышенная коррозия и загрязнение трубопроводов и элементов технологического оборудования; дополнительные энергозатраты на перекачку [1].

Некоторые деэмульгаторы оказывают эффективное влияние на разложение эмульсий, поэтому многие из них находят широкое применение в промышленных условиях для деэмульгации [2]. Разработка различных деэмульгаторов является важной задачей.

Целью работы было изучение влияния структуры органической кислоты на ее деэмульгирующую способность. Для этого исследовали воздействие органических кислот: сульфаминовой, щавелевой, сульфосалициловой, лимонной (рис. 1) – на стабильность водонефтяной эмульсии.

Определение деэмульгирующей способности органических кислот проводили на водонефтяных эмульсиях, образованных нефтью с месторождений Олейниковское, Самотлор и им. Филановского.

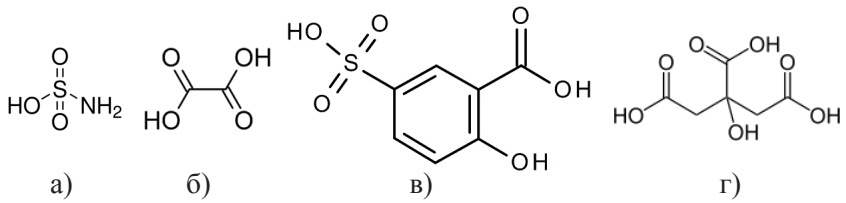


Рис. 1. *Структурные формулы исследуемых кислот: а) сульфаминовая, б) щавелевая, в) сульфосалициловая, г) лимонная*

Методика эксперимента: в 10 мерных пробирок смешивали 3 см^3 воды и 7 см^3 нефти. Содержимое пробирок перемешивали в течение 5 минут, в результате чего образовывалась водонефтяная эмульсия. Затем добавляли 0,5 см^3 органической кислоты различной концентрации, перемешивали в течение 1 мин. Все пробирки были помещены в термостат с температурой 70 °С. Через 1 час были зафиксированы объемы воды, выделяющейся в пробирках.

По полученным данным были сделаны следующие выводы [3]:

- для нефти с месторождения Олейниковское сульфаминовая кислота проявляет наибольшее деэмульгирующее действие в концентрации 0,75 моль/дм^3, щавелевая кислота – в концентрации 1,0 моль/дм^3, лимонная – 1,0 моль/дм^3, сульфосалициловая – 0,2 моль/дм^3. Из всех исследуемых кислот в отношении водонефтяной эмульсии с месторождения Олейниковское наибольшей деэмульгирующей активностью обладает лимонная кислота.
- для нефти с месторождения Самотлор сульфаминовая кислота проявляет наибольшее деэмульгирующее действие в концентрации 1,5 моль/дм^3, щавелевая кислота – в концентрации 2,5 моль/дм^3, лимонная – 2,5 моль/дм^3, сульфосалициловая – 1,0 моль/дм^3. Из всех исследуемых кислот в отношении водонефтяной эмульсии с месторождения Самотлор наибольшей деэмульгирующей активностью обладает лимонная кислота.
- для нефти с месторождения им. В. Филановского сульфаминовая кислота проявляет наибольшее деэмульгирующее действие в концентрации 0,75 моль/дм^3, щавелевая кислота – в концентрации 1,0 моль/дм^3, лимонная – 1,0 моль/дм^3, сульфосалициловая – 0,2 моль/дм^3. Из всех исследуемых кислот в отношении водонефтяной эмульсии с месторождения В. Филановского наибольшей деэмульгирующей активностью обладает лимонная кислота.

Полученные данные могут быть использованы при разработке новых составов деэмульгаторов для обезвоживания нефти.

Список литературы

1. *Ахметов С.А и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов.– СПб.: Недра, 2006.– 868с.*
2. *Плетнев М.Ю. (ред.) Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник.– М. ИД «Косметика и медицина», 2002.– 752с.*
3. *Едигарьев Р.С., Очередко Ю.А. Исследование влияния органических кислот на водонефтяную эмульсию // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии. Материалы научных трудов XII Международной научно-практической конференции.– Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2018.– С.114–117*

ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ НА Ni-СОДЕРЖАЩЕМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.В. Пасынкова, М.В. Попов, А.Н. Загоруйко

Научный руководитель – старший преподаватель М.В. Попов

Новосибирский государственный технический университет

630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, pasynkova05arina@gmail.com

В данной работе рассматривается исследование процесса переработки попутного нефтяного газа каталитическим разложением на примере углеводородов ряда C_2–C_4 на Ni-содержащем стекловолокнистом катализаторе при 450 °С. Массы катализатора, используемые в опытах, различаются в 2 раза – 1,4 г и 0,7 г, соответственно. В работе проанализированы полученные экспериментальные данные, измерена максимальная концентрация водорода на выходе из реактора.

На сегодняшний день на многих нефтяных месторождениях утилизируют попутный нефтяной газ его сжиганием. В России в результате

сжигания газа в факелах ежегодно образуется более 300 миллионов тонн CO_2, что влечет за собой ухудшение экологического состояния окружающей среды. При добавлении водорода в попутный нефтяной газ концентрация загрязняющих веществ (в том числе и углекислый газ, и диоксид серы, и сажевые частицы), выходящих из факела, снижается до 2 раз.

Большим преимуществом данного каталитического процесса является образование дополнительного продукта – нановолокнистого углерода (НВУ) [1].

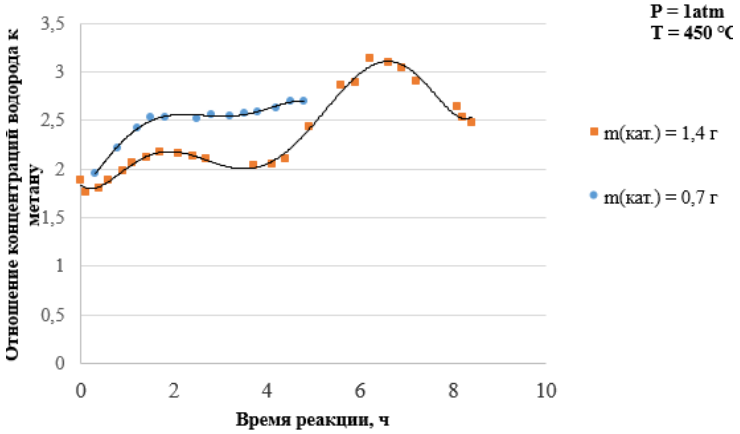


Рис. 1. *Отношение объемных концетраций водорода и метана при различных массах катализатора*

В данной работе был использован стекловолокнистый катализатор, на который был нанесен в качестве активного компонента оксид никеля NiO. В качестве носителя было выбрано стекловолокно, в его строении используется оригинальная геометрическая структура, высокая механическая прочность и гибкость, позволяющая создавать разнообразные формы катализатора с улучшенным тепло- и массообменом [2].

Первый эксперимент проводился при массе катализатора 1,4 г. Установлено, что с увеличением времени объемная концентрация водорода практически не изменяется во времени и в течение 8 часов составляет приблизительно 35 об.%. Также отмечено, что концентрация метана с течением времени изменяется. В начальный период времени она составляет 18 об.%, после 5 часов работы катализатора снижается до 12 об.%.

Второй эксперимент проводился при массе катализатора 0,7 г. В начальный период времени объемная концентрация водорода составляла 30 об.% и после 5 часов работы катализатора составила приблизительно 35 об.%. Объемная концентрация метана с течением времени уменьшается с 16 об.% до 13 об.%.

На рисунке 1 представлены данные отношения водорода и метана при разных массах катализатора. Анализируя полученные экспериментальные данные предположено, что идет нелинейное изменение объемных концентраций метана. Это происходит за счет того, что из-за большой массы катализатора увеличивается время его жизни, происходит его зауглероживание и рост давления в реакторе. Поток газа, который подается в проточный реактор не может пройти через свободное сечение реактора. Тем самым видно изменение концентраций метана и, соответственно, увеличение соотношения $H_2 : CH_4$.

Исходя из полученных данных, видно, что концентрация водорода в обоих экспериментах достигла своего максимального значения – 35 об.%. Можно сделать вывод, что нецелесообразно брать катализатор больший по массе, если концентрации необходимого продукта на выходе практически одинаковы.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_17.

Список литературы

1. *Kuvshinov G.G, Zavarukhin S.G. // Applied Catalysis A: General, 2004.– Vol.272/1–2.– P.219–227.*
2. *Куликов А.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Порсин А.В. // ISSN 1814-1196 Научный вестник НГТУ, 2015.– Т.58.– №1.– С.257–270.*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКОВ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

В.А. Пивовар, Е.В. Попок
Научный руководитель – к.х.н., гл. технолог С.П. Журавков

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

Синтез Фишера-Тропша – это сложный каталитический процесс образования углеводородов из синтез-газа, который включает в себя как параллельные, так и последовательные превращения, ведущую роль в которых играет катализатор. От выбора катализатора зависит выход различных фракций, полнота переработки исходного сырья, а также другие особенности процесса.

В качестве катализатора синтеза Фишера-Тропша исследовался промышленный кобальтовый порошок ПК1 по ГОСТ 9721-79. Исследования проводились на лабораторной установке разработанной проектной организацией ЗАО «Катакон», работающей при повышенном давлении [1]. Объем загружаемого порошка составлял 8 см^3, суммарный расход реагентов – 120 мл/мин., давление в системе составило 10,4 кгс/см^2. Для проведения исследования использовалось соотношение реагентов $H_2:CO=2:1$. Перед пуском технологического процесса было проведено восстановление ПК1 в токе водорода при 150 °С в течение 4 часов.

Максимальный выход целевых компонентов в отходящем газе находится в интервале температур от 200 до 240 °С. Степень конверсии в этом рабочем интервале составляет 14,3 %. Концентрация побочных компонентов таких как углекислый газ и метан, соответственно 0,074 и 9,355 %.

Эксперимент длился в течение 3 часов 40 минут, по итогу было отобрано 0,5 мл жидкости. Жидкие продукты синтеза отбирались и хранились в морозильной камере для их анализа по ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Массовый состав и октановое число продукта синтеза Фишера-Тропша определено методом капиллярной газовой хроматографии.

Полученная смесь жидких углеводородов нуждается в дальнейшей переработки с целью повышения эксплуатационных свойств.

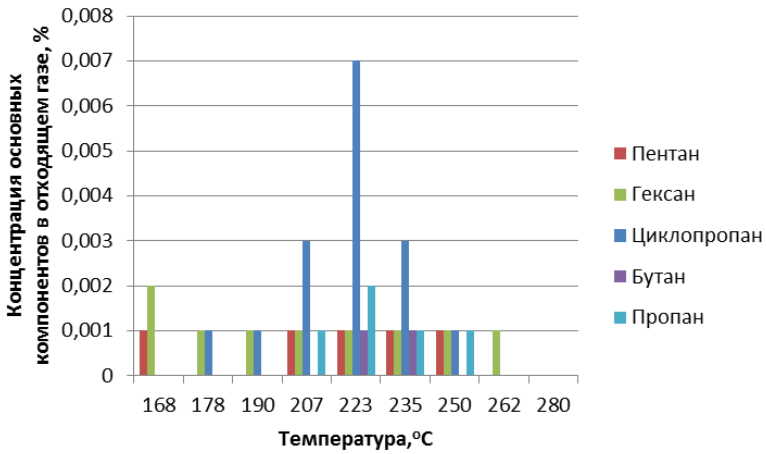


Рис. 1. *Зависимость концентрации основных компонентов в отходящем газе от температуры технологического процесса*

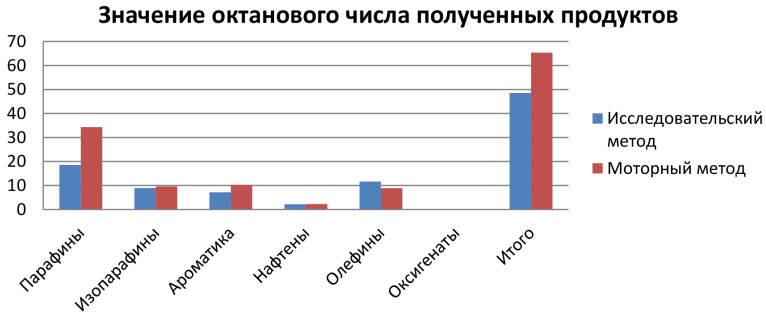


Рис. 2. *Значения октановых чисел полученных продуктов с разделением по компонентам*

Список литературы

1. *Пивовар В.А., Попок Е.В., Журавков С.П. Исследование каталитической активности металлических порошков, полученных электроимпульсными методами, в синтезе Фишера Тропша // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых*

ученых, аспирантов и студентов / Юргинский технологический институт.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017.− 736с.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА И ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА УСТАНОВКАХ АБСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗА

Б.В. Пушнов, И.М. Долганов
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

Сырой углеводородный газ содержит конденсат, воду с растворенными солями, вызывающие коррозию, образование гидратов и конденсатных пробок, препятствующих нормальной транспортировке газа. Для обеспечения его безгидратного и безконденсатного транспортирования требуется абсорбционная осушка.

Основной проблемой эксплуатации установок абсорбционной осушки газа является деградация абсорбента и потеря его абсорбционной способности с течением времени. На установках абсорбционной осушки происходит постоянная циркуляция абсорбента в системе «абсорбер – блок регенерации абсорбента». В результате этого высокипящие углеводороды, продукты коррозии и деструкции ТЭГа, соли и мехпримеси накакпливаются в системе и осаждаются на тепло- и массообменных поверхностях, вызывая местные перегревы.

По своему происхождению компоненты, загрязняющие триэтиленгликоль, можно разделить на примеси, попадающие в установку осушки вместе с газом (частицы глины и песка, соли, тяжелые углеводороды, компрессорное масло) и образующие шлак черного цвета, и продукты разложения и окисления триэтиленгликоля, возникающие в процессе эксплуатации [1]. Отсюда следует, что примеси можно предупреждать путем использования сепараторов с высокой степенью разделения фаз, а также фильтров тонкой очистки насыщенного гликоля [1]. Однако, как показывает производственный опыт, их применение недостаточно для предотвращения загрязнения гликоля.

В процессе регенерации гликоли подвергаются воздействию высоких температур. При достижении определенной температуры, меньшей температуры кипения чистых растворов, гликоли вследствие термической нестабильности начинают разлагаться [3]. В связи с этим из гликоля не могут быть полностью выделены высококипящие тяжелые углеводороды в процессе регенерации. Их накопление в гликоле приводит к образованию эмульсии, осаждаемой в виде пленки на поверхности жаровых труб испарителя блока регенерации. Под действием высоких температур происходит разложение пленки.

Для оценки влияния примесей на абсорбционную способность триэтиленгликоля и для разработки оптимального способа его очистки с использованием методов масс-спектрометрии, элементного анализа, титриметрии, фотоколориметрии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии был определен компонентный состав регенерированного абсорбента. В триэтиленгликоле выявлено наличие диэтиленглколя, этиленгликоля, гексаэтиленгликоля, краун-эфиров, монометиловых эфиров, моноэтиловых эфиров, формальдегида, ацетальдегида, кетонов, муравьиной и уксусной кислот, метанола, этилена, ионов железа, натрия, кальция, меди, бария, сульфид-ионов, хлорид-ионов, гидроксид-ионов, взвешенных частиц оксида железа. При выборе способа очистки рабочего абсорбента учитываются полученные результаты исследований качественного состава примесей.

Предлагаемый вариант модернизации действующей установки абсорбционной осушки газа имеет низкие капитальные затраты, не занимает больших площадей, имеет низкие энергозатраты и не требует дополнительной энергии, кроме той, что ранее потребляла собственно установка регенерации триэтиленгликоля.

Внедрение разработанной технологии в действующие установки абсорбционной осушки газа позволяет снизить эксплуатационные затраты за счет сокращения расхода триэтиленгликоля и увеличения продолжительности его эксплуатационного цикла, а также повышения надежности и эффективности оборудования установок осушки газа.

Список литературы

1. *Жила Н.П., Ключева Э.С. Методы очистки гликолей от тяжелых углеводородов и продуктов деструкции // Обз. информ. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата.– М.: ВНИИЭгазпром, 1990.*
2. *Кильчик О.В. и др. Определение загрязнителей рабочего триэтиленгликоля, применяемого на объектах ООО «Газпром добыча Ноябрьск» // Газовая промышленность, 2014.– №4.– С.99–100.*
3. *Кононов А.В. и др. Определение содержания примесей и загрязняющих веществ в рабочем адсорбенте рентгенофлуоресцентным методом // Газовая промышленность, 2014.– №5.– С.93–95.*

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

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

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

Высоковязкий компонент является побочным продуктом процесса сульфирования линейных алкилбензолов (ЛАБ). Его возникновению способствуют тетралины, образующиеся при сульфировании и ароматические соединения, поступающие вместе с сырьем с предыдущей стадии – процесса алкилирования.

Образование и накопление высоковязкого компонента негативно влияет на протекание процесса сульфирования [2–3]. Накапливаясь, высоковязкий компонент нарушает равномерность течения пленки в многотрубном пленочном реакторе сульфирования, что ведет к ухудшению качества продукта [1].

Проведение непрерывного процесса невозможно в связи с тем, что необходимо периодически производить промывку трубок реактора водой. Данная операция позволяет полностью избавиться от накопившегося высоковязкого компонента и возобновить процесс. В настоящее время на производстве для определения необходимости промывки реактора руководствуются величиной давления в нем. Таким образом, средняя продолжительность межпромывочного цикла составляет 15–20 дней.

Математическое моделирование процесса сульфирования позволяет исследовать влияние основных параметров проведения процесса на образование высоковязкого компонента. В более ранних работах было выявлено, что разработанная компьютерная моделирующая система адекватна и позволяет рассчитывать основные параметры процесса сульфирования ЛАБ с допустимой погрешностью [2].

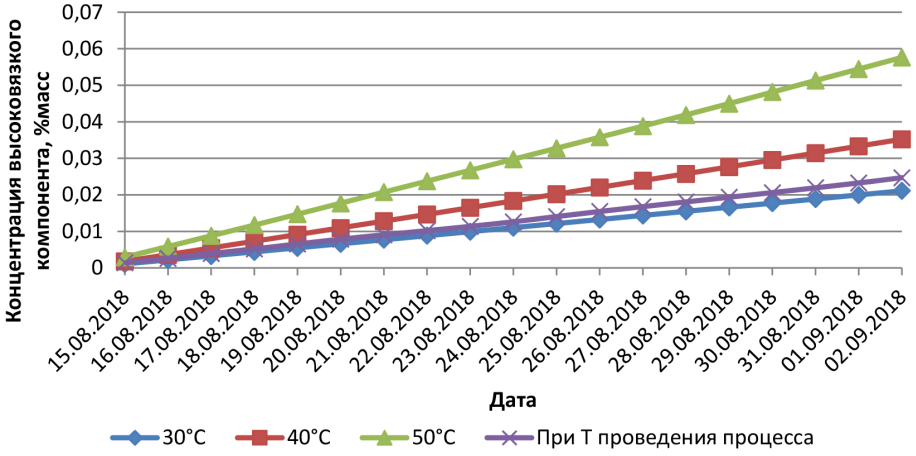


Рис. 1. *Динамика накопления высоковязкого компонента в течение межпромывочного цикла при различной температуре*

На рисунке представлена зависимость концентрации высоковязкого компонента от температуры проведения процесса в течение межпромывочного цикла.

При увеличении температуры в реакторе сульфирования ЛАБ возрастает количество высоковязкого компонента. При температуре равной 30 °С концентрация высоковязкого компонента на 20 день цикла равна 0,021 % масс., при 40 °С – 0,035 % масс., при 50 °С – 0,058 % масс. При начальных температурных условиях процесса на 20 день цикла концентрация достигала 0,025 % масс. Выход АБСК с увеличением температуры протекания процесса снижается.

Таким образом, при снижении температуры в реакторе возможно снижение количества образованного высоковязкого компонента, что приведет к увеличению продолжительности межпромывочного цикла, а также увеличению концентрации целевого продукта АБСК в продуктовом потоке.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-38-00487 «Разработка фундаментальных основ повышения ресурсоэффективности отечественной технологии получения линейной алкилбензосульфокислоты – биоразлагаемого поверхностно-активного вещества – на основе прогнозирования активности реакционной среды химически сопряженных стадий смешения и катализа».

Список литературы

1. *Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти. / П.Г. Баннов.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001.– 625с.*
2. *Dolganova I.O., Dolganov I.M., Bunaev A.A., Pasyukova M.A. Nature of highly viscous component in the alkylbenze sulfonic acid technology and its influence on the process efficiency [Electronic resorces] // Petroleum and Coal, 2019.– Vol.61.– №1.– P.25–31.*
3. *Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation / Journal of Surfactants and Detergents, 2018.– Vol.21.– №1 – P.175–184.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Д.В. Соснина, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская

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

Исследования, основанные на создании новых технологий и катализаторов для производства зимнего и арктического дизельного топлива, являются наиболее востребованными для российской нефтеперерабатывающей промышленности. Это объясняется холодными климатическими условиями и географическим положением большей части страны [1].

Такие исследования основаны на комплексном подходе, который позволяет значительно повышать качество дизельного топлива, а также обеспечивать его соответствие экологическим стандартам при изменяющемся составе сырья, технологических параметров процесса, в условиях дезактивации катализатора.

Среди большого разнообразия способов получения дизельного топлива, для российской промышленности наиболее оптимальным как с экономической, так и с практической точки зрения, является способ каталитической депарафинизации (гидродепарафинизации). Как правило, катализаторы процесса гидродепарафинизации в качестве гидрирующего компонента содержат недрагоценные металлы (никель, молибден, вольфрам). К тому же, способ каталитической депарафинизации позволяет получать дизельные топлива или масла с очень низкой температурой застывания [2, 3].

Целью данной работы является исследование влияния температуры процесса каталитической депарафинизации на изменение состава и качества дизельного топлива с использованием компьютерной моделирующей системы, разработанной в Томском политехническом универ-

ситете, а также подбор оптимальных температур для процесса, с целью получения зимнего и арктического дизельного топлива 1 класса [4]. В основе компьютерной моделирующей системы заложена математическая модель процесса каталитической депарафинизации, разработанная с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса, а именно механизма, термодинамики и кинетики протекающих реакций, дезактивации катализатора.

В качестве исходных данных для исследования влияния температуры процесса каталитической депарафинизации были использованы экспериментальные данные – два различных состава сырья, отличающиеся содержанием н-парафинов, которые оказывают наибольшее влияние на предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

В процессе исследования температуры в диапазоне от 320 °С до 360 °С (с шагом 10 °С при других постоянных технологических параметрах) было установлено, что увеличение температуры процесса способствует понижению содержания н-парафинов, выход продукта и предельной температуры фильтруемости получаемого компонента дизельного топлива.

В первую очередь, это связано с тем, что при увеличении температуры процесса происходит увеличение скорости целевой реакции гидрокрекинга, которая приводит к уменьшению содержания н-парафинов, снижению предельной температуры фильтруемости, а также выхода продукта, так как в ходе этой реакции все большее и большее число длинноцепочечных парафинов превращается в короткоцепочечные парафины бензиновой фракции.

В ходе работы также была проведена оптимизация температуры процесса каталитической депарафинизации для получения топлива зимних и арктических марок. Были подобраны такие температуры процесса, что предельная температура фильтруемости дизельного топлива соответствовала значению для зимней марки 1 класса (–26 °С), и марки арктического дизельного топлива 1 класса (–44 °С).

Таким образом, в ходе исследования с использованием компьютерной моделирующей системы была изучена зависимость состава и качества дизельного топлива от температуры процесса каталитической депарафинизации.

Также были подобраны оптимальные температуры процесса каталитической депарафинизации для сырья двух различных составов с целью получения зимнего и арктического дизельного топлива.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», проект № 10.13268.2018/8.9.

Список литературы

1. *Богданов И.А., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018.– №11.– С.37–42.*
2. *Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. // Мир нефтепродуктов, 2013.– №12.– С.3–5.*
3. *Киселёва Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016.– №1.– С.3–4.*
4. *Белинская Н.С., Франция Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. // Мир нефтепродуктов, 2018.– №12.– С.25–32.*

СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК ОСНОВНОЙ СТРУКТУРИРУЮЩИЙ КОМПОНЕНТ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

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

Образование асфальтеновых отложений является одной из основных проблем нефтехимической промышленности, которая возникает на всех стадиях технологического процесса, включая добычу, транспортировку и переработку. В связи с истощением запасов традиционных

Таблица 1. Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Объект	
	Сырая нефть	Прямогонный мазут
Плотность, кг/м^3	837,80	934,20
Кинематическая вязкость, мм^2/с:		
при 20 °С	4,66	384,70
при 50 °С	2,89	69,50
Содержание серы, % мас.	0,397	0,542
Массовая доля асфальтенов, % мас.	2,57	2,76
Массовая доля смол, % мас.	3,84	9,85

источников углеводородов, наблюдается тенденция к разработке месторождений тяжёлого нефтяного сырья, которое, в свою очередь, содержит большое количество смолисто-асфальтеновых веществ. Добыча и переработка данного типа сырья требует модернизацию уже имеющихся технологий, а также разработку новых технологических схем процессов облагораживания тяжёлой нефти.

Смолисто-асфальтеновые вещества вносят большой вклад в стабильность нефтяных дисперсных систем (НДС), влияют на устойчивость сырья, находящегося в нефтяном коллекторе, и на смачиваемость пласта. Ввиду своих физико-химических свойств асфальтены более склоны к межмолекулярным взаимодействиям, и, как следствие, к образованию агрегатов. Смолы являются природными ингибиторами агрегирования, так как они образуют барьер между асфальтеновым агрегатом и неполярными компонентами дисперсионной среды [1].

Цель работы – сравнение фракций асфальтенов, осаждённых с помощью н-гептана из различного тяжёлого нефтяного сырья.

Объектом исследования были выбраны сырая нефть и прямогонный мазут. Физико-химические свойства объектов представлены в таблице 1.

Выделение асфальтенов проводили по «холодному» методу Гольде. В качестве осадителя использовали н-гептан. Внешний вид полученных образцов представлен на рисунке 1.

Затем проводили исследование полученных образцов асфальтенов методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Carry 600 Series FTIR Spectrometer фирмы Agilent Technologies. Регистрацию ИК-спектров проводили в диапазоне 500–3600 см$^{-1}$.

В спектре асфальтенов, полученных из сырой нефти (рисунок 2а), наблюдаются полосы поглощения, соответствующие полиядерным конденсированным системам 1459 см$^{-1}$. Имеются интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям N–O в нитрогруппах: 1480 см$^{-1}$, 1400 см$^{-1}$, 1340 см$^{-1}$, 1307 см$^{-1}$, 970 см$^{-1}$, 937 см$^{-1}$. Наблюдается полоса 1376 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям C–S. По дан-



Рис. 1. *Внешний вид асфальтенов*

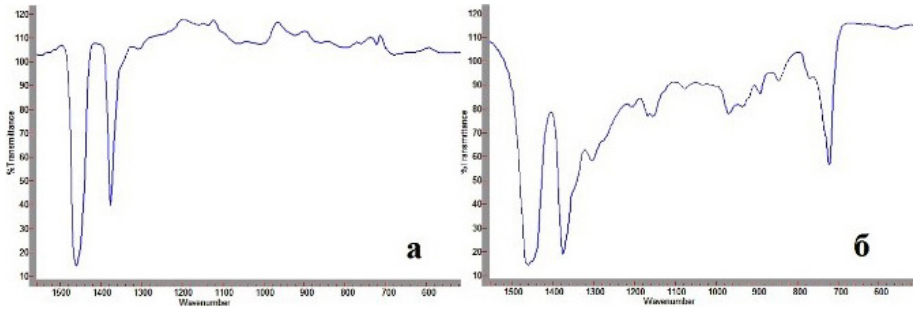


Рис. 2. *ИК-спектры асфальтенов: а – выделенные из сырой нефти, б – выделенные из мазута*

ным спектрального анализа можно утверждать, что данный спектр соответствует асфальтенам типа континент.

В ИК-спектре асфальтенов, выделенных из мазута (рисунок 2б), наблюдаются полосы поглощения, соответствующие полиядерным конденсированным системам 1459 $см^{-1}$. Полоса 1376 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям C–S. Полосы, соответствующие валентным колебаниям N–O в нитрогруппах C–N: 1340 $см^{-1}$, 970 $см^{-1}$, 937 $см^{-1}$. Широкая полоса около 720 $см^{-1}$ соответствует алифатическим ($–CH_2–$) и сернистым (C–S) колебаниям. По данным спектрального анализа можно утверждать, что данный спектр соответствует асфальтенам типа архипелаг.

Список литературы

1. *Punase A., Hascakir B. Influence of resins and asphaltenes on the structural and rheological properties of petroleum disperse systems // Energy and Fuels, 2017.– Vol.31.– №1.– P.65–72.*

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СГОРАНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ, В УСЛОВИЯХ ДИЗЕЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.А. Сычева, М.В. Майлин, Е.В. Франщина
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Е.В. Франщина

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

Целью данной работы является оценка стабильности радикалов, образующихся при сгорании углеводородов различного строения, в условиях дизельного двигателя (t = 2000 °C, p = 50 атм.) методом молекулярного моделирования DFT (базис B3LYP 3-21G). Стабильность радикалов оценивалась через степень локализации заряда путём расчета его значения на атомах углерода, образующихся из углеводородов различного состава и строения, входящих в состав дизельной фракции.

Объектом исследования стали радикалы, образующиеся при сгорании из молекул нормальных парафинов, нафтенов и аренов с длиной цепи от C_{10} до C_{20}, содержащихся в дизельных фракциях. Расчеты проводили квантово-химическим методом DFT (базис B3LYP 3-21G) на программе Gaussian в условиях дизельного двигателя при t = 2000 °C, p = 50 атм. На основе проведенных расчетов была оценена степень локализации заряда в парафиновых, нафтеновых и ароматических радикалах по значению максимального заряда на атоме углерода. Результаты расчетов представлены в таблицах 1–3 для парафиновых, нафтеновых и ароматических радикалов соответственно.

Сравнивая значения абсолютной величины заряда в молекуле радикала для каждой гомологической группы углеводородов, можно сделать вывод о том, что степень локализации заряда максимально концентрируется:

1. У радикалов, образующихся из парафинов линейного строения C_{10}–C_{20} заряд максимально локализуется на втором и предпоследнем атоме углерода. Величина максимального заряда составляет 0,01 эВ при средней величине зарядов на остальных атомах в радикале 0,0001 эВ.

2. У радикалов, образующихся из нафтенов (циклогексаны) с алкильным заместителем от C_{10} до C_{20} заряд максимально локализуется в кольце на втором атоме углерода от атома с алкильным заместителем. А также на первом атоме углерода в алкильной цепи. Величина максимального заряда в кольце составляет 0,09 эВ, в алкильной цепи 0,06 эВ при средней величине зарядов на остальных атомах в кольце 0,009 эВ, в алкильной цепи 0,005 эВ.

3. У радикалов, образующихся из аренов с длиной алкильного заместителя от C_{10} до C_{20} заряд максимально локализуется в бензольном кольце на втором атоме углерода от атома с алкильным заместителем. А также на первом атоме углерода в алкильной цепи. Величина макси-

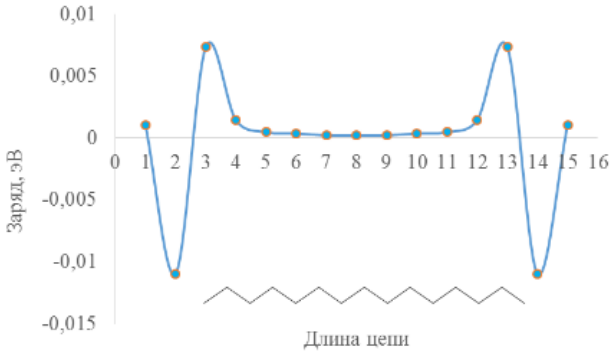


Рис. 1. *Зависимость степени локализации заряда нормального парафина C_{15} от длины цепи*

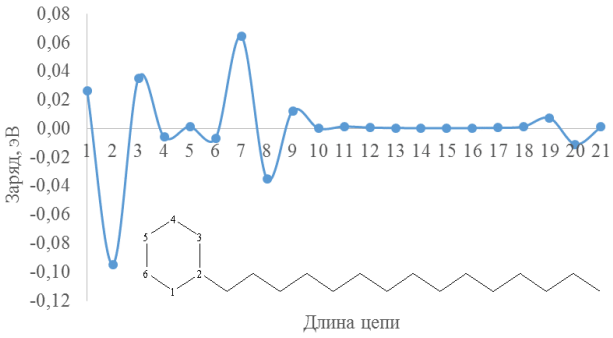


Рис. 2. *Зависимость степени локализации заряда нафтенов C_{15} от длины цепи алкильного заместителя*

мального заряда в кольце составляет 0,04 эВ, в алкильной цепи 0,03 эВ при средней величине зарядов на остальных атомах в кольце 0,03 эВ, в алкильной цепи 0,009 эВ.

4. Степень локализации заряда и его величина в радикалах зависят от состава и строения углеводородов, входящих в состав дизельной фракции. Так максимальное значение заряда в радикалах убывает в ряду нафтены (0,09 эВ), арены (0,04 эВ), парафины (0,01 эВ), что позволяет сделать вывод о наименьшей стабильности нафтенов и, соответственно, их наибольшей реакционной способности в реакциях горения, что позволяет оценить способность дизельного топлива к детонации в зависимости от углеводородного состава.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее реакционноспособными в реакциях горения в дизельном двигателе являются нафтены, по сравнению с парафинами и аренами.

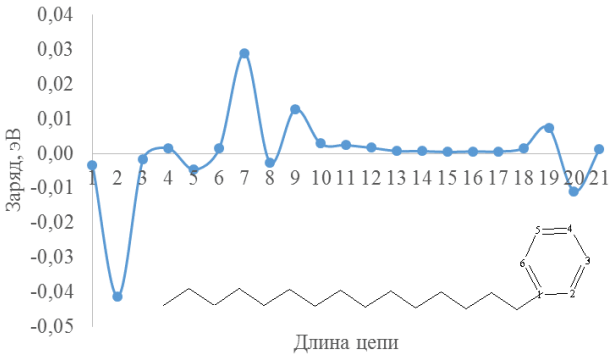


Рис. 3. *Зависимость степени локализации заряда бензола с алкильным заместителем C_{15} от длины цепи*

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАБОТЫ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ НА ШЕЛЬФОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, olga1998.1998@mail.ru

Освоение шельфовых месторождений на сегодняшний день является перспективной задачей. Предполагается, что именно здесь заложено около 70% от всего объема углеводородного сырья, что напрямую способствует развитию нефтегазовой области и экономики в целом [1].

Разработка шельфовых месторождений, а также добыча самого природного ископаемого является наиболее сложным и затратным процессом, по сравнению с добычей этого же сырья на суше. Именно поэтому необходимо уметь оптимизировать процессы по добыче нефти с целью достижения максимальной эффективно-

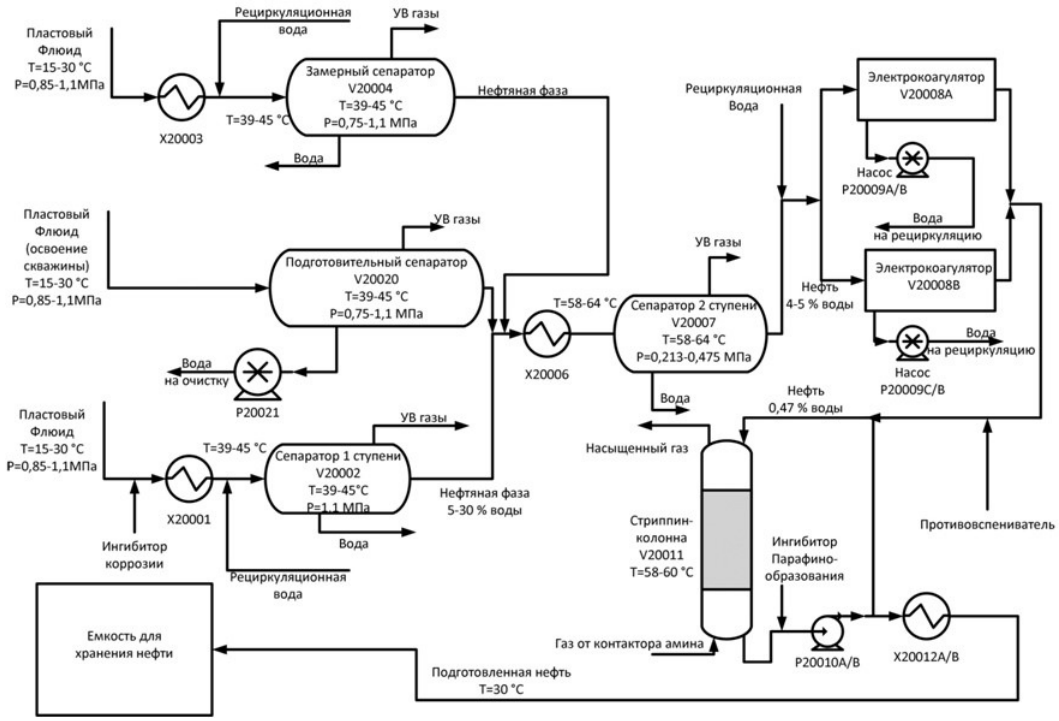


Рис. 1. *Внешний вид асфальтенов*

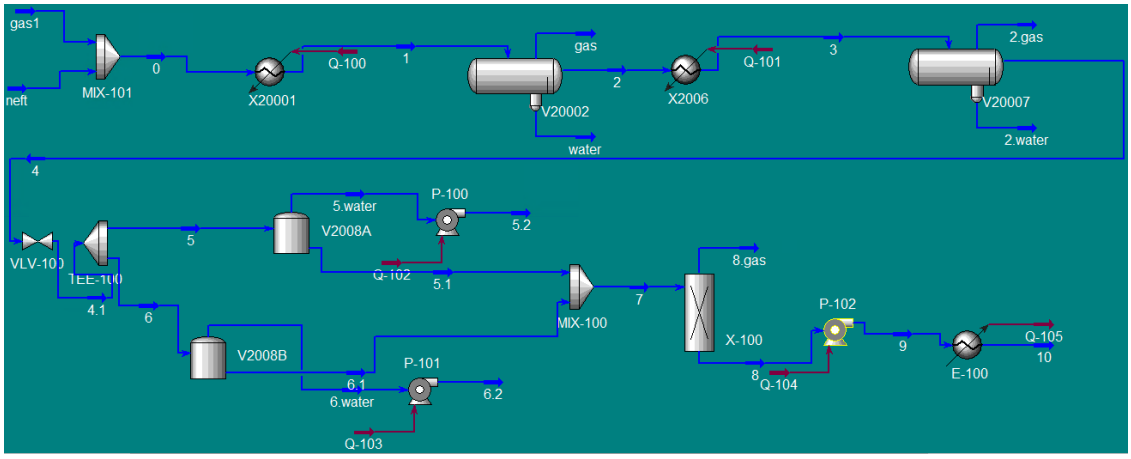


Рис. 2. *Схема переработки нефти в программе UniSim Design R460*

Таблица 1. Массовый состав нефти после переработки

	Массовая доля компонентов
Метан	0,038039
Этан	0,045106
Пропан	0,093223
и-Бутан	0,039765
н-Бутан	0,113908
и-Пентан	0,091093
н-Пентан	0,086830
Вода	0,000108
Тяжелая фракция	0,491928

сти. Таким образом, моделирование процесса поможет прогнозировать параметры подготовки флюида, с целью получения на выходе нефти более высокого качества.

Целью данной работы является составление схемы подготовки нефти на МЛСП «Приразломная», и дальнейшее определение ее состава.

В работе была использована моделирующая система UniSim Design R460, с помощью которой были рассчитаны свойства потока нефти, массовый состав нефти на выходе приведен в таблице 1.

Полученная нефть содержит 0,0108 % воды, что соответствует реальному режиму эксплуатации установки, и удовлетворяет требованиям к товарной нефти по ГОСТу 31378-2009 [2].

Список литературы

1. *Бровкина М.П.// Российская газета – Экономика Юга России, 2018.– №207(7670).– 20с.*
2. *ГОСТ 31278-2009. Нефть. Общие технические условия // Издание официальное. Госстандарт России.– Москва, 2009.– 8с.*

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА «ЦЕОФОРМИНГ» И СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ

А.М. Темирболат, А.А. Алтынов
Научный руководитель – аспирант А.А. Алтынов

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

Стабильный газовый конденсат (СГК) представляет собой смесь жидких углеводородов (C_{5+}), получаемых в качестве побочного продукта на месторождениях в процессе удаления из природного газа растворенных углеводородов. СГК используют в качестве сырья нефтехимии, а также в качестве смесевого компонента для производства моторных топлив.

Процесс «Цеоформинг» – позволяет производить высокооктановые моторные топлива каталитической переработкой низкооктановых бензиновых фракций различного происхождения на цеолитных катализаторах [1].

Таблица 1. Условия реализации процесса «Цеоформинг»

Продукт	ПЦ 1	ПЦ 2	ПЦ 3
Температура, °С	375	400	425
Давление, МПа	2,5		
Расход сырья, мл/мин	0,33		

Таблица 2. Рецептуры смешения бензина марки АИ-92

Компонент, % мас.	ПЦ	СГК	Толуол	МТБЭ
ПЦ 1	70	6	24	0
ПЦ 2	22	41	25	12
ПЦ 3	18	45	25	12

Таблица 3. Характеристики получаемых бензинов

Характеристика	ПЦ 1	ПЦ 2	ПЦ 3	Норма [3]
ОЧИ	92,4	92,1	92,0	92,0
ОЧМ	84,6	83,4	83,2	83,0
ДНП, кПа	43,8	57,5	58,4	35,0–100,0
Плотность при 15 °С, кг/м^3	732,1	745,4	741,8	725,0–780,0
Бензол, % об.	0,15	0,95	0,95	1,00
АУВ, % об.	26,87	26,27	25,45	35,00
Олефины, % об.	3,75	1,64	1,38	18,00

ОЧИ – октановое число, исследовательский метод; ОЧМ – октановое число, моторный метод; ДНП – давление насыщенных паров; АУВ – ароматические углеводороды

Целью данной работы является исследование возможности использования продуктов цеоформинга СГК (ПЦ), полученных при различных условиях реализации процесса, в качестве смесевых компонентов для производства автомобильного бензина.

В ходе работы на лабораторной на каталитической установке был реализован процесс «Цеоформинг» с использованием цеолитного катализатора КН-30 и образца СГК в качестве сырья. Условия проведения испытаний приведены в таблице 1.

Далее с использованием программного обеспечения «Compounding» [2], были разработаны рецептуры смешения автомобильного бензина марки АИ-92 на основе различных ПЦ. В качестве дополнительных смесевых компонентов были использованы СГК, толуол и метил-трет-бутиловый-эфир (МТБЭ). Характеристики бензинов, полученных по разработанным рецептурам представлены в таблице 3.

Как можно видеть из таблицы 3, все бензины, полученные по разработанным рецептурам, соответствуют требованиям [3].

Как можно видеть из данных, представленных в таблице 2, наиболее предпочтительной является рецептура смешения бензина марки АИ-92 на основе ПЦ 1 (максимальное вовлечение ПЦ, не требуется дорогостоящий МТБЭ). Таким образом, оптимальной температурой проведения процесса цеоформинга СГК с точки зрения производства автомобильных бензинов является температура 375 °С.

Список литературы

1. *Nourcuk.ru [Электронный ресурс].– Электрон дан.– URL: http://www.nourcuk.ru/61-business/techraz/223-tseoforming, свободный. – Дата обращения 31.01.2019 г.*
2. *Алтынов А.А., Богданов И., Киргина М.В. Исследование возможности использования стабильного газового конденсата в качестве компонента автомобильных бензинов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых.– Томск: Изд-во ТПУ, 2018.– Т.2.– С.369–370.*
3. *ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия».– М.: Стандартинформ, 2014.– С.16.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ ШИНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Т.В. Ушакова

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

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

Добываемая из нефтяных скважин продукция представляет собой сложную смесь углеводородов с водой и механическими примесями. Воздействие частиц песка, глины, застывшего цемента приводят к абразивному износу оборудования, вследствие чего сокращается срок его эксплуатации и повышается риск возникновения аварийных ситуаций. Пластовая вода, помимо того, что является балластом, который нецелесообразно транспортировать вместе с нефтью, содержит растворенные в ней минеральные соли, что является причиной коррозии нефтепромыслового оборудования. Нефть, извлекаемая из скважин, смешивается с пластовой водой с образованием эмульсий, и это отрицательно сказывается на работе как добывающего оборудования (вследствие перегрузок погруженного электродвигателя пробиваются электрические части электроцентробежного насоса), так и на стадии промысловой подготовки нефти – затрудняются предварительный сброс воды и сепарация газа, что в целом приводит к росту энергоемкости процесса [1].

В связи с вышеизложенным, добываемая из скважин нефть перед транспортировкой ее до потребителей должна быть очищена от механических примесей, дегазирована, обессолена и обезвожена. Качество транспортируемой нефти должно отвечать требованиям ГОСТ 51858-2002 [2].

Экспериментальная часть

Исследование технологии промысловой подготовки нефти Шингинского месторождения проводилось методом математического моделирования, который позволяет повысить эффективность и оптимизировать работу установок промысловой подготовки нефти и их систем автоматизации.

На базе разработанных учеными Томского политехнического университета математических моделей процессов подготовки нефти была модернизирована моделирующая система технологии промысловой подготовки нефти (рис. 1) [3].

Сформированная на основании технологической схемы установки подготовки нефти Шингинского месторождения расчетная схема включает в себя следующие блоки: процессы сепарации, обезвоживания и обессоливания, а также аппараты: двухфазные и концевые сепараторы, отстойники. В результате проведенных исследований получены расчеты процессов сепарации и газовыделения, отстаивания, каплеобразования и обессоливания.



Рис. 1. *Структура моделирующей системы промысловой подготовки нефти*

Таким образом, проведенные с применением моделирующей системы исследования позволяют в короткие сроки определить материальные потоки нефти и газа и их физико-химические параметры, составы газовой и жидкой фаз, газовый фактор, а также изучить влияние основных технологических параметров – давления, температуры, состава пластовой нефти и обводненности – на основные показатели подготовки нефти.

Список литературы

1. *Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти.– Казань: ФЭН, 2000.– 417с.*
2. *ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия.*
3. *Н.В. Ушева, А.В. Кравцов, О.Е. Мойзес, Е.А. Кузьменко. Моделирование технологии промысловой подготовки нефти // Известия Томского политехнического университета, 2005.– Т.308.– №4.– С.127–130.*

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ НИЗКООКТАНОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И.С. Хомяков, Т.А. Герасина
Научный рунководитель – к.х.н., доцент И.С. Хомяков

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

Катализаторы, основанные на высококремнеземных цеолитах типа MFI, имеют большую область применения для вторичных процессов нефте- и газопереработки [1–2]. Бифункциональные катализаторы на основе цеолитов обладают повышенной активностью и селективностью катализаторов в отношении необходимых продуктов. Данные характеристики объясняются наличием различных активных центров. Процесс введения добавки, а именно выбор способа введения (нанесение, ионный обмен, включение в гель), а также непосредственно природа и тип вводимого модификатора влияют на свойства активных центров, что позволяет смещать процесс превращения различного углеводородного сырья в сторону более предпочтительных продуктов, таких как ароматические, изо-парафиновые либо нафтеновые углеводороды.

Изготовление бензинов является одной из важнейших задач нефтеперерабатывающей про-

мышленности и дает важное направление развития этой отрасли. В России основным источником высокооктановых компонентов моторных топлив является бензин каталитического риформинга. В бензинах, полученных данным способом содержится много бензола (до 15 %масс.) Процент таких риформатов в составе бензинов России составляет свыше 50 %масс., а доля в производстве высокооктановых бензинов превышает 90 %масс. Значительным недостатком процесса является: низкая термическая стабильность катализаторов, применение дорогих благородных металлов для создания катализаторов; использование высокого давления, сложная регенерация отработанных катализаторов,; циркуляция водородсодержащего газа; существенные нергетические затраты для осуществления процесса.

С помощью вторичных процессов возможно осуществление переработки легкого низкооктанового углеводородного сырья на цеолитных каталогизаторах в ценные высокооктановые углеводороды.

В работе рассматривается влияние концентрации промотирующей добавки нанопорошка оксида титана (IV) на каталитические характеристики исходного цеолита типа MFI (силикатный модуль 50).

Синтез цеолита осуществлялся при температуре 180 °C из раствора алюмокремнегеля в щелочной среде в течение 6 суток. Гексаметилендиамин использовался как структурообразующая добавка [3]. Модифицирование нанопорошком оксида титана (IV) проводили при помощи механохимического смешения с цеолитом в шаровой вибромельнице в течение 12 ч. при комнатной температуре. Были получены образцы цеолитов, модифицированных оксидом титана (IV) в количестве 0,5 и 1 %масс.

Каталитические исследования проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур 325–400 °C. Объемная скорость подачи сырья составляла 2 $ч^{-1}$, эксперименты проводили при атмосферном давлении. В качестве исходного сырья использовалась прямогонная бензиновая фракция 70–170 °C.

Состав исходного сырья: 4 %мас. – арены, 31,1 %масс. – изо-алканы, 23,7 %масс. – н-алканы, 41,2 %мас. – нафтены. Октановое число – 56 пунктов по исследовательскому методу.

Показано, что использование нанопоршка оксида титана (IV) позволяет увеличить селективность получаемого катализатора в отношении образования в продуктах реакции ароматических углеводородов, и как следствие повысить октановое число получаемого бензинового продукта. Установлено, что введение в цеолит промотирующей добавки оксида титана (IV) в количестве 0,5 %масс. позволяет увеличить выход аренов на 6–7 %масс. в жидком катализате и октанового числа получаемого катализата на 2–3 пункта по исследовательскому методу

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00924.

Список литературы

1. *Galadima A. Muraza O. // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015.– Vol.25.– P.303–316.*
2. *Na K., Somorjai G.A. // Catalysis Letters, 2015.– Vol.145.– P.193–213.*
3. *Khomyakov I.S., Gorshkov A.M. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2018.– Vol.54(1).– P.8–14.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ НА УСТАНОВКАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ КОМПЛЕКСА А-100

В.В. Чабаненко, В.А. Чузлов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Аннотация

Представлен способ оптимизации работы комплекса установок риформинга и изомеризации А100 Павлодарского нефтехимического завода вместе с блоком сплиттера нафты В300S с использованием математического моделирования. С целью обеспечения требуемого качества продуктов сплиттера по содержанию углеводородов C_6 в тяжелой бензиновой фракции и содержанию углеводородов C_{7+} в легкой бензиновой фракции были проведены исследования по оптимизации технологических параметров.

Ключевые слова

Распределение сырья, математическое моделирование, колонна-сплиттер, изомеризация, риформинг

Каталитический риформинг является одним из самых эффективных процессов для производства высокооктановых моторных топлив, однако, бензин, полученный в ходе этого процесса, не отвечает высоким стандартам ЕВРО-5 и ЕВРО-6 из-за высокого содержания ароматических углеводородов.

Назначением процесса изомеризации в современной нефтепереработке является превращение парафинов нормального строения в изопарафины и повышение за счет этого октанового числа бензина. В качестве сырья используются прямогонные фракции нефти – н.к. – 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие углеводороды с числом углеродных атомов 5–6 [1].

Объектом исследования является установка изомеризации ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» А100/В300S.

Для повышения эффективности установок изомеризации и риформинга, была предпринята попытка модернизировать раннюю фазу процесса за счет правильного перераспределения сырья между установками.

Расчет математической модели сплиттера нафты В300S был выполнен с помощью программы UniSim Design, исследование процессов изомеризации и риформинга проводились в программах IZOMER и Aktiv. Исходными данными для расчета являются проектные составы входных потоков, технологические параметры процесса ректификации (давление, температура, загрузка по сырью), а также конструктивные параметры колонны – сплиттера В300S.

Проектные значения работы колонны-сплиттера В300S представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры колонны В300S

Параметр	Проектное значение
Загрузка, кг/ч	237588
Расход легкой бензиновой фракции, кг/ч	68565
Расход тяжелой бензиновой фракции, кг/ч	169023
Соотношение ЛБФ / ТБФ	0,41
Температура паров из печи, °С	158,00
Температура верха колонны, °С	81,32

Перерабатываемое сырье оказывает влияние на качество погоноразделения колонны-сплиттера В300S. Об эффективности разделения фракций в колонне можно судить, сравнивая полученные составы легкой и тяжелой бензиновых фракций и их смеси с их проектными значениями, учитывая оптимальные технологические параметры.

Оптимизации параметров колонны-сплиттера B300S позволит снизить содержание углеводородов C_{7+} в составе легкой бензиновой фракции и содержание углеводородов C_6 в составе тяжелой бензиновой фракции за счет изменения температурного профиля по колонне, а также изменения соотношения между выходом легкой и тяжелой бензиновой фракцией.

Список литературы

1. *Чузлов В.А., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д. // Международный научно-исследовательский журнал, 2013.– №7.– С.54–60.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ВСПЫШКИ ИМИТАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

А.В. Чернова
Научный руководитель – старший преподаватель А.С. Чудовский

Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8, chernova.avla@students.dvfu.ru.

В связи с необходимостью повышения надежности результатов оценки соответствия качества нефтепродуктов требованиям нормативной документации, и контроля за соблюдением технологии их производства, особую актуальность приобретает проблема углубленного исследования качественных показателей нефтепродуктов. Аттестованные методы испытания позволяют определить эксплуатационные характеристики нефтепродуктов, однако эти химические/физические методы зачастую длительные, затратные и требуют значительного объема образцов. В результате развития газо-жидкостной хроматографии появилась возможность рассчитывать по данным хроматографического анализа некоторые из эксплуатационных показателей (в том числе и температуру вспышки, определяемую в закрытом тигле).

Для проведения исследований был использован газовый хромато-масс-спектрометр



Рис. 1.

Таблица 1. Результаты обработки хроматограмм дизельного топлива

Доля площади	Времена удерживания, мин.		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
0,005	0,18	0,24	0,20
0,05	0,41	0,85	0,59
0,1	0,70	1,60	1,03

Таблица 2. Расчетные температуры вспышки дизельного топлива

Образец	Экспериментальное значение, °С	Расчетное значение, °С	Погрешность, %
1	40	38,2	4,71
2	53	56,6	6,79
3	51	50,5	0,98

GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором FID-2010. Параметры, согласно которым осуществлялся анализ, соответствуют ГОСТ 56720-2015 [1].

В результате анализа смеси модельных линейных углеводородов были определены значения времен удерживания компонентов, которые соответствуют времени регистрации максимума пиков. Для последующего перевода времен удерживания компонентов в соответствующие им температуры кипения была определена зависимость температур кипения от времен удерживания соответствующих линейных углеводородов.

Хроматографическому анализу подвергали пробы дизельного топлива зимнего (образцы 1 и 2) и летнего (образец 3). Для полученных хроматограмм (рисунок) проводилась обработка путем деления на участки согласно СТ РК ИСО 3924-2011 [2].

Расчет температуры вспышки в закрытом тигле из результатов хроматографического анализа проводился согласно условиям ASTM D 7215-16 [3].

Для образцов 2 и 3 полученные значения соответствуют требованиям ГОСТ 32511-2013 [4] в том, что температура вспышки зимнего дизельного топлива должна составлять не менее 40 °С. Отличие результатов образца 1 от требования технического регламента может быть связано как с ухудшением характеристик топлива в связи с длительным хранением, так и с несовершенством математической модели.

Заключение

Выбранный метод расчета температуры вспышки дизельных топлив в закрытом тигле позволяет рассчитать значения, которые в некоторых случаях существенно (более чем на 5%) отличаются от экспериментальных данных и не соответствуют требованиям технического регламента ГОСТ 32511-2013 [4].

Список литературы

1. *ГОСТ Р 56720-2015. Нефтепродукты и конденсат газовый стабильный. Определение фракционного состава методом газовой хроматографии.– Введ. 01.07.2016.– М.: Стандартинформ, 2016.– 21с.*
2. *СТ РК ИСО 3924-2011. Нефтепродукты. Определение распределения пределов кипения методом газовой хроматографии.– Введ. 01.07.2012.– Астана: Информационно-аналитический центр нефти и газа, 2011.– 27с.*
3. *ASTM D 7215-16. Standard Test Methods for Calculated Flash Point from Simulated Distillation Analysis of Distillate Fuels.– West Conshohocken: ASTM Copyright Office, 2016.– 8p.*
4. *ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.– Введ. 15.03.2014.– М.: Из-во стандартов.– 17с.*

Секция 5 Химическая технология редких элементов

ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В.А. Борисов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54

Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11

Экономика замкнутого цикла (Circular economy на Западе) – это совокупность действий направленная на максимальное сохранение стоимости продукции, материалов и ресурсов в экономике и минимизация образования отходов [1]. Такой подход близок к понятию «безотходное производство», однако является более глобальным. Экономику замкнутого цикла развивают на уровне стран Китай, Южная Корея, Япония, Европейский Союз (ЕС) и др. Такие концепции национального развития предусматривают полное управление отходами, максимальное извлечение из них вторичных ресурсов, а также использование вторичных ресурсов в промышленности вместо и в дополнение к природным ресурсам.

Металлы являются одним из ключевых компонентов современной промышленности и идеальным кандидатом для экономики замкнутого цикла, т.к. в процессе переработки не теряют свои качества.

Редкие и рассеянные элементы активно применяют в промышленных катализаторах, но, за исключением металлов платиновой группы (МПГ), редко извлекают из отработанных катализаторов. В настоящее время в ЕС появляются программы переработки и научные статьи по комплексной переработке катализаторов не содержащих МПГ [2, 3]. На примере катализаторов гидроочистки на основе Ni, Co, Mo и W можно рассмотреть полный жизненный цикл катализатора. Жизненный цикл промышленных катализаторов гидроочистки включает производство катализатора, сульфидирование, эксплуатацию, окислительную регенерацию, повторное сульфидирование, повторную эксплуатацию, переработку или утилизацию. В процессе эксплуатации катализатора происходит его отравление и дезактивация, что можно наблюдать с помощью СЭМ, ПЭМ с ЭДС анализом, РФА, РФЭС и других современных физико-химических методов анализа. В конце жизненного цикла катализаторы перерабатывают или утилизируют, причём, в последнее время переработка становится всё более востребованной. Промышленные процессы переработки катализаторов гидроочистки реализованы компаниями: Taiyo Koko Co. (Япония), MoxbaMetrex (Нидерланды), Eurecat (Франция) и другими [4]. В процессе переработки не образуются новые отходы, а конечными продуктами являются химические реактивы, катализаторы, изготовленные из полученного сырья или сплавы, такие как: феррованадий, ферромолибден, ферроникель и т.д. Таким образом если из отработанного катализатора не получают в процессе переработки свежий катализатор, всегда находится рынок сбыта извлеченных вторичных ресурсов.

В настоящее время отсутствуют компании перерабатывающие отработавшие катализаторы крекинга (ОКК) или отработавшие алюмохромовые катализаторы (ОАХК) дегидрирования углеводородов. Поэтому ОКК и ОАХК складируют на полигонах утилизации предприятий, что негативно сказывается на экологии и приводит к потерям ценных компонентов, содержащимся в данных катализаторах. Существует большое количество научных статей, посвящённых переработки ОКК, однако в основном в них представлены технологии выделения только редкоземельных элементов (РЗЭ), содержание которых в ОКК обычно не превышает 3 %. Оставшуюся алюмосиликатную матрицу часто предлагают

использовать в качестве сырья для производства стройматериалов и сорбентов, или не рассматривают совсем.

Мы разрабатываем научные основы для технологии комплексной переработки ОКК на основе фтораммонийной технологии. На первой стадии происходит фторирование ОКК в расплаве фторида аммония. На второй – кремний удаляется из спёка в процессе сублимации в виде гексафторосиликата аммония. На третьей – после выщелачивания оставшихся фтораммонийных соединений алюминия получается фторидный концентрат РЗЭ. Фтораммонийные соединения алюминия и кремния осаждаются раствором аммиака, в результате чего получаются чистые соединения алюминия и кремния, а из раствора получают фторид аммония, который повторно используют для вскрытия ОКК.

Так же в работе будет рассмотрена технология комплексной переработки ОАХК.

Работа была поддержана Российским Научным Фондом, проект №18-73-00255.

Список литературы

1. *Hagelüken C., Lee-Shin J.U., Carpentier A., Heron,C. // Recycling, 2016.– Vol.1.– №2.– P.242–253.*
2. *Eijsbouts S., Battiston A., van Leerdam G. // Catal. Today, 2008.– Vol.130.– P.361–373.*
3. *Ferella F.; D'Adamo I.; Leone S.; Innocenzi V.; De Michelis I.; Veglio F. // Sustainability, 2019.– Vol.11.– 113.*
4. *Marafi M., Stanislaus A. // Resour. Conser. Recycl, 2008.– Vol.53.– P.1–26.*

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВОГО ПОТОКА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ФРАГМЕНТИРОВАННОГО ТОПЛИВА

П.В. Аксютин
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин
ФЯО ФГУП Горно-химический комбинат
662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

Для снижения температуры процесса окислительной обработки фрагментированного топлива используют в качестве окислителя газовую смесь, содержащую диоксид азота [1].

Целью данной работы являлась разработка и апробация способа получения окислительной смеси, содержащей диоксид азота и пригодной для окислительной обработки фрагментированного топлива.

Разработанный процесс получения окислительной смеси основан на реакции каталитического восстановления азотной кислоты:

$$2H_2C_2O_4 + 2HNO_3 \rightarrow \rightarrow 4CO_2 + NO_2 + NO + 3H_2O \qquad (1)$$

получение газового потока проводили в динамическом режиме в насадочном аппарате колонного типа. Исходный водный поток кислот содержал: 380–400 г/л – HNO_3, 75–80 г/л – $H_2C_2O_4$. В качестве насадки использовали катализатор с содержанием платины не более 1,5 мас.%. Водный поток пропускали через слой катализатора со скоростью, обеспечивающей время контакта раствора кислот с насадкой 7–12 минут, при температуре 80–85 °С [2].

Отработанный водный поток содержал: не более 20 г/л азотной и менее 1 г/л щавелевой кислот. Качественный и количественный состав газовой смеси (об.%), полученной в результате каталитического восстановления азотной кислоты, представлен на рисунке 1.

При использовании полученной газовой смеси в качестве окислителя для обработки фрагментов топлива при температуре 350–400 °С получили во всех случаях не пылящий порошок чёрного цвета, полностью отделенный от оболочек. По результатам гравиметрического и рентгенофазового анализа, полученный порошок соответствовал брутто формуле U_3O_8.

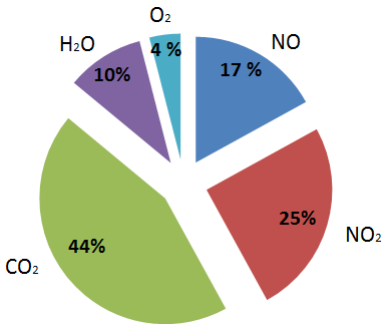


Рис. 1. *Состав газовой смеси*

Из результатов работы можно сделать вывод о возможности использования окислительной смеси, полученной путем каталитического восстановления азотной кислоты, для низкотемпературной окислительной обработки фрагментированного отработанного ядерного топлива.

Список литературы

1. *Патент US 8574523 B2 от 05.11.2013.*
2. *Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов и актинидов.– М.: ИздАТ, 2008.– 607с.*

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТДЕЛЬНЫХ ПЕРЕДЕЛОВ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

П.В. Аксютин

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

ФЯО ФГУП Горно-химический комбинат

662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

При переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ) на операциях термохимической обработки и последующего растворения в газовую фазу совместно с оксидами азота происходит выделение летучих радионуклидов (^{3}H, ^{129}I, ^{14}C и др.) в газо-аэрозольной форме.

Для локализации радиоактивных компонентов и предотвращения их уноса с газовыми

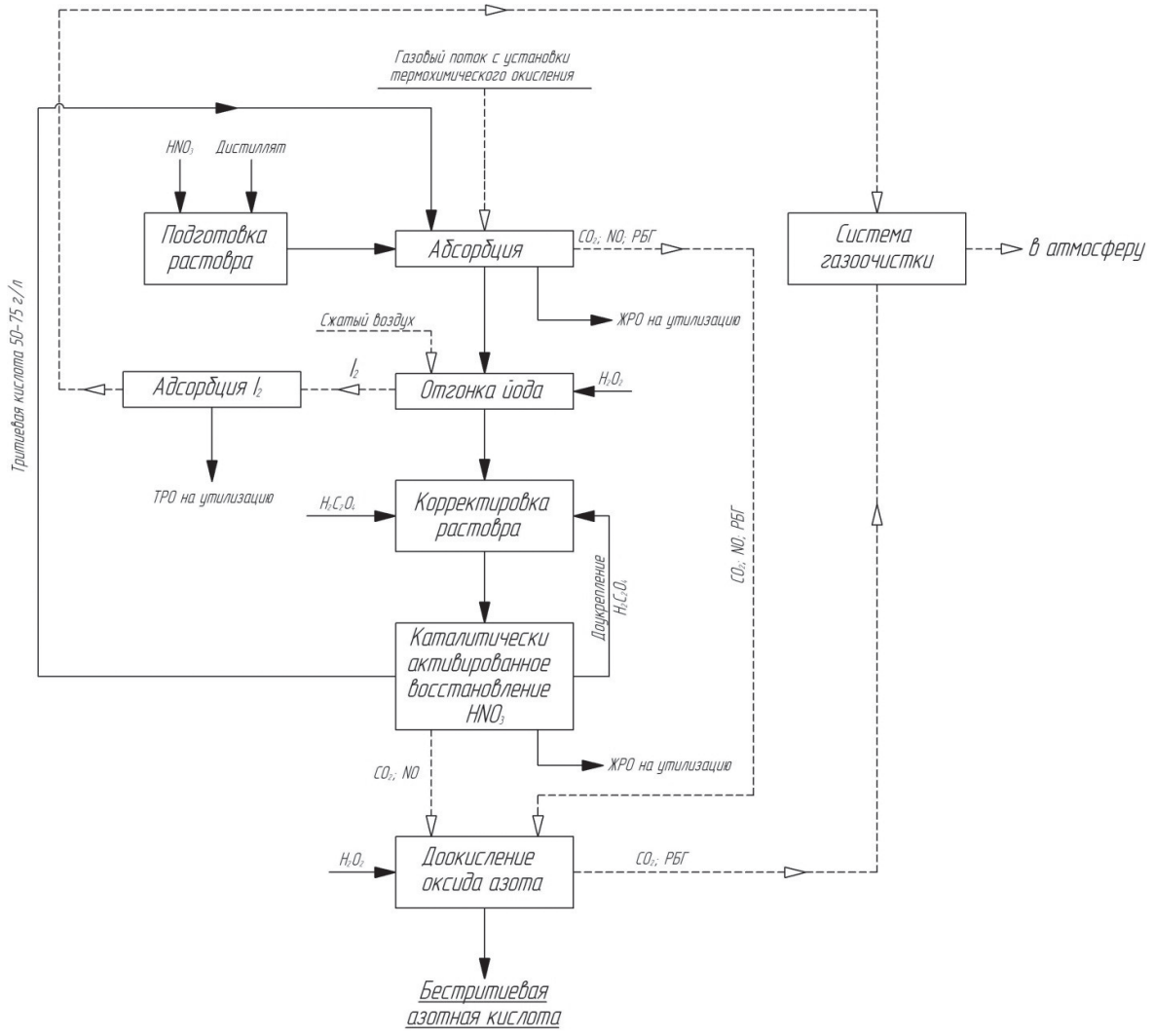


Рис. 1. *Технологическая блок-схема процесса очистки газовых выбросов*

сбросами в окружающую среду необходима многоступенчатая очистка газового потока с фракционированием отдельных компонентов [1, 2].

Целью работы являлся поиск технологических подходов для фракционирования отдельных компонентов отработанного газового потока с получением бестритиевой азотной кислоты пригодной для использования в радиохимическом производстве.

Технологическая блок-схема основных операций процесса очистки газового потока с получением азотной кислоты представлена на рисунке 1.

Отработанный парогазовый поток с операции окисления оболочечного топлива, содержащий оксиды азота, диоксид углерода, йод, пары азотной кислоты и воды улавливали в абсорбционной колонне, орошаемой раствором азотной кислоты с концентрацией 50 г/л, после насыщения абсорбата проводили отгонку йода с последующей его сорбцией на твердом серебросодержащем сорбенте. После отгонки йода проводили корректировку полученного раствора. Для этого в раствор при температуре 75–80 °С и постоянном перемешивании вводили щавелевую кислоту в соотношении 1 : 1. Полученный раствор кислот пропускали через слой твердофазного платиносодержащего катализатора при температуре 80–85 °С в результате чего происходило восстановление азотной кислоты с образованием газового потока, содержащего оксиды азота и диоксида углерода. Полнота восстановления азотной кислоты при этом составила 70,5 %. Отработанный водный поток, содержащий остаточные количества щавелевой (менее 0,1 мас. %) и азотной кислот, после доукрепления использовали повторно в качестве поглотителя. Полученный газовый поток поступал в колонну доокисления, орошаемую 20 г/л раствором пероксида водорода, в результате получили 420 г/л раствор азотной кислоты.

По результатам экспериментов достигнуты коэффициенты очистки газового потока: от оксидов азота 103; от йода 102.

В перспективе при обращении с отработанным газовым потоком с операций термохимического окисления и растворения ОЯТ, содержащим молекулярный йод и тритиевые производные, этот подход позволит концентрировать и локализовать тритий и йод, а также получить азотную кислоту в бестритиевой форме.

Список литературы

1. *Патент US 4 206 073 A от 03.06.1980.*
2. *Патент RU 2 143 756 от 27.12.1999.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЛЬМЕНИТА СО ФТОРИДАМИ АММОНИЯ

Г.С. Багдасарян
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bagdasaryan@tambo.ru

Фтораммонийная технология переработки минерального сырья становится более актуальной и перспективной, т. к. позволяет использовать сырьё с низким содержанием целевого компонента. Также эта технология позволяет комплексно извлекать не только титан, но и другие сопутствующие компоненты, например, железо, ванадий и кремний. Она обеспечивает экономию всех компонентов и практически полную замкнутость процесса [1].

В рамках данной статьи рассматривается первый этап переработки сырья: взаимодействие ильменита со смесью фторид аммония (ФА) – гидрофторид аммония (ГФА) 1 : 1 по массе. Используется именно такая смесь ФА и ГФА, т.к. после регенерации отходящих газов получается близкий к выбранному состав, что и обеспечивает замкнутость процесса по выщелачивающим агентам.

Для проведения эксперимента выделены образцы ильменита Иршанского (I) и Вольногорского (II) ГОКов (горно-обогатительный комбинат), их состав представлен в таблице 1.

На рисунке 1 представлена схема лабораторной установки. В тигель (1) помещается навеска ильменита массой 1 г. со смесью ФА – ГФА 1 : 1 с двукратным избытком над стехиометрией, а тигель, в свою очередь – в печь с нагревательным

Таблица 1. Содержание компонентов в образцах (в процентах)

Образец	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Si	Ti	Zr	Mn
I	0,480	0,222	0,099	36,530	0,469	0,116	33,930	0,025	0,411
II	0,527	0,137	0,027	15,680	0,187	0,504	40,740	0,038	0,000

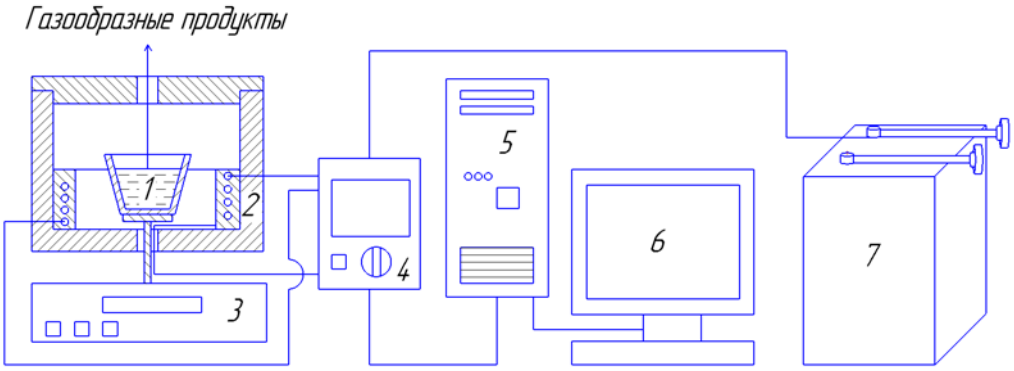


Рис. 1. *Схема лабораторной установки*

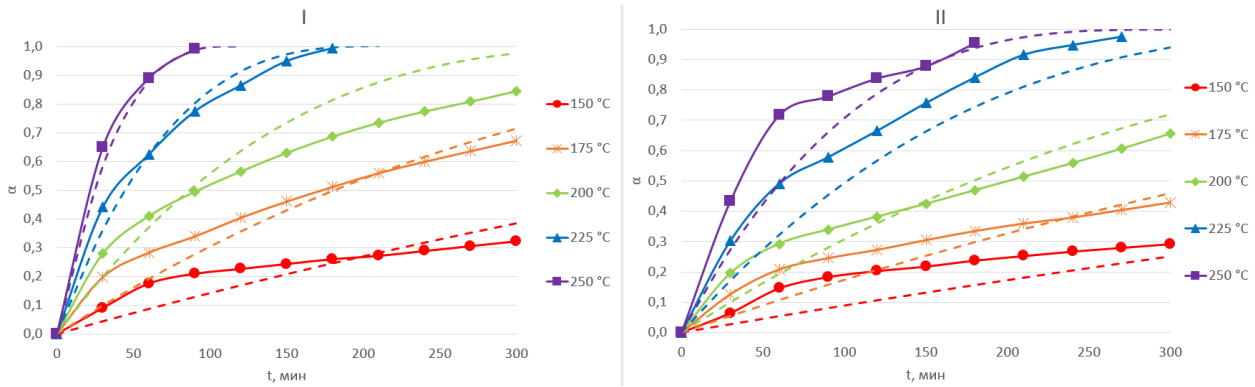


Рис. 1. *Зависимости степени реагирования от времени процесса*

элементом и термопарой. Печь (2) подключена к блоку контроля (4), который позволяет поддерживать постоянную температуру. Параллельно с нагреванием смеси происходит взвешивание тигля аналитическими весами (3). Весы подключены к компьютеру (5, 6). Также установлен лабораторный автотрансформатор (7) для снижения напряжения, поступающего от сети. Время протекания процесса составляет 5 часов. Температура эксперимента 150 °C – 250 °C.

По массе отходящих газов можно определить степень реагирования и предложить оптимальную модель для описания протекания гетерогенного процесса.

Процесс оптимально описывался уравнением сокращающейся сферы. Конечные уравнения для определения степени реагирования:

$$\alpha_I = 1 - (1 - 22{,}1 \cdot \exp^{-52000/RT} \cdot t)^3;$$

$$\alpha_{II} = 1 - (1 - 1{,}4 \cdot \exp^{-44000/RT} \cdot t)^3.$$

Подставляя в полученные уравнения определённые значения температуры и времени, можно вычислить степень превращения исходного вещества во фтораммонийные комплексы при заданных условиях. Процесс лимитируется химической реакцией, для повышения эффективности необходимо увеличить температуру. Обработка результатов осуществлялась согласно источнику [2].

Список литературы

1. *Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Диоксид титана.– Томск: Изд. ТПУ, 2017.– 121с.*
2. *Дьяченко А.Н. Практикум по гетерогенной химической кинетике. Учебно-методическое пособие.– Томск: Изд. ТПУ, 2004.– 23с.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТОРОПИЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.В. Бежко, И.В. Амеличкин, В.О. Марченко
Научный руководитель – к.б.н., доцент А.С. Сачкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 19rina95@mail.ru

В последние годы весьма интересным представляется подход к созданию многокомпонентных систем, имеющих в качестве матрицы несколько элементов в равных эквиатомных пропорциях. Так, в настоящее время исследователи решили отклониться от обычных двоичных или легированных оксидов, и начались исследования многокомпонентных оксидных систем. Этот новый класс материалов известен как высокоэнтропийные оксидные системы (ВЭОС), из-за высокой конфигурационной энтропии систем, вызванной присутствием множественных катионов взятых в эквимолярных количествах. Концепция высокоэнтприйных оксидных систем может быть распространена и на оксиды редкоземельных металлов. В новых многокомпонентных оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ) можно смешивать различные катионы РЗЭ (преимущественно в состоянии окисления 3^{+}) с образованием общей кристаллической структуры [1].

В течение нескольких десятилетий оксиды редкоземельных металлов были известны своими интересными оптическими, электрофизическими и химическими свойствами. Диапазон их возможностей был настолько широк, что позволял применять оксиды РЗЭ в качестве люминофоров, солнцезащитной косметики, магнитооптических устройств, катализаторов, биомаркеров, красителей для специальных стекол, твердых электролитов и т.д. ВЭОС-РЗЭ могут существенно влиять на каждую из этих областей, благодаря кумулятивному эффекту (усиление действия) нескольких катионов РЗЭ [1].

Данная работа посвящена получению и исследованию свойств высокоэнтропийных оксидных систем на основе РЗЭ.

Для синтеза был выбран следующий состав системы: (Pr, Ce, Gd, Sc, Ho)O_x.

При получении ВЭОС выполняли следующие стадии: нитраты РЗЭ смешивали с водой, далее осаждали гидроксиды, добавлением в NaOH, проводили фильтрацию и сушку полученных осадков, в заключении подвергли образцы обжигу и измельчению, для подготовки систем к изучению оптических свойств и анализу их структуры (рентгенофазовый анализ).

Для исследования оптических свойств использовали инфракрасный спектрофотометр ИКС-31 в Сибирском физико-техническом институте. Рентгенофазовый анализ проведен на системе рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy 350, на базе Томского регионального центра коллективного пользования.

Представлены результаты экспериментальных исследований спектров диффузного отражения в инфракрасном и видимом диапазонах (от 400 до 1600 нм) порошка (Pr, Ce, Gd, Sc, Ho) O_x. Исследованы особенности изменения спектров отражения и дана предположительная интерпретация наблюдаемых спектральных структур. Для исследуемого образца максимальное значение отражения составило 82,2 % при длине волны равной 800 нм, а минимальное – 36,5 % при 450 нм. Вероятнее всего полученный образец является диэлектриком.

Таким образом, в работе показано, что в системе (Pr,Ce,Gd,Sc,Ho)O_x сформировался высокоэнтропийный оксид, в котором редкоземельные элементы разместились в одной кристаллической решетке – кубической, идентичной CeO_2.

В дальнейшей исследовательской работе планируется подробное изучение оптических, электрофизических свойств ВЭОС, а также получение других систем ВЭОС-РЗЭ.

Список литературы

1. *Abhishek S. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / S.Abhishek., L. Christoph., V. Leonardo, 2017.– P.4–6.*

ПЬЕЗОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ PVDF-TrFE И НАНОЧАСТИЦ ТИТАНАТА БАРИЯ $BaTiO_3$

А.С. Бекарева, Л.А. Леонова
Научные руководители – доцент Л.А. Леонова; доцент Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nbekareva@google.com

Проблема нехватки энергетических ресурсов – одна из наиболее актуальных в течение последних десятилетий, и в условиях современного высокого темпа развития технологий она становится все острее. С развитием человеческой цивилизации и быстрым развитием науки и техники все больше и больше портативных микроэлектронных устройств стали мейнстримом. Источники энергии для этих устройств являются предметом активных исследований в настоящее время. Так называемый «energy harvesting» – сбор энергии из окружающей среды и биомеханическое движение являются привлекательными альтернативами традиционным аккумуляторным батареям для подачи электроэнергии в портативные устройства с низким энергопотреблением. Использование пьезоэлектрических материалов является важным фактором развития новых источников энергии, а также аккумулирования и использования механической энергии.

Пьезоэлектрические материалы – это функциональные материалы, позволяющие преобразовывать механическую энергию в электрическую. В последнее время исследуется множество различных пьезоэлектрических материалов. Титанат бария ($BaTiO_3$), оксид цинка (ZnO) и поливинилиденфторид (PVDF) демонстрируют много преимуществ, в том числе хороший пьезоотклик, простую структуру, легкий синтез, низкую себестоимость и пригодность для массового производства и применения [1]. Особый интерес представляют композитные материалы, позволяющие комбинировать высокие механические характеристики полимеров, используемых в качестве матриц, и повышенный пьезоотклик, обеспечиваемый включением керамических материалов [2].

Данная работа посвящена исследованию пьезоэлектрических свойств композитных пленок, изготовленных из смеси поливинилиденфторида и его сополимера трифторэтилена (PVDF-TrFE) в качестве матрицы и включений наночастиц титаната бария $BaTiO_3$ различной морфологии. Пленки были изготовлены двумя методами – spin-casting и электроспиннинг. Рентгеноструктурный анализ (XRD), сканирующая электронная микроскопия (SEM) и пьезорезонансная силовая микроскопия (PFM) были использованы для характеристики морфологии, фазовых и доменных структур наряду с электромеханическим откликом в наноразмерном масштабе. Приведен сравнительный анализ композитов, полученных разными методами и с использованием различных материалов.

Список литературы

1. *Z. Wang, W. Wu, Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-nanosystems, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012).– 11700–11721.*
2. *D. Hu, M. Yao, Y. Fan, C. Ma, M. Fan, M. Liu, Strategies to achieve high performance piezoelectric nanogenerators, Nano Energy 55 (2019).– 288–304.*
3. *Tang H., Lin Y., Sodano H.A. Synthesis of High Aspect Ratio $BaTiO_3$ Nanowires for High Energy Density Nanocomposite Capacitors. Adv. Energy Mater, 2012.– 3.– 451–456.*

ФТОРАММОНИЙНАЯ ОБРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

А.О. Богданова[1], Л.А. Горбулич[1], В.А. Борисов[2,3]
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.Н. Адеева[1]

[1]Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55а, fkh@omsu.ru

[2]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54, direct@ihcp.ru

[3]Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11, info@omgtu.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в современной технике имеют стратегическое значение и получили применение в производстве самых различных высокотехнологичных изделий. В настоящее время актуальным является поиск альтернативных сырьевых источников РЗЭ, в качестве которых могут рассматриваться различные производственные отходы. Одним из отходов является отработанный катализатор крекинга (ОКК) углеводородов нефти [1].

Использованный в данной работе ОКК торговой марки «Авангард» имеет в своем составе 1 %масс. оксидов РЗЭ, 61,95 %масс. оксидов кремния, 35,7 %масс. оксидов алюминия, в результате чего ОКК можно считать перспективным сырьем для получения концентрата РЗЭ.

Обзор литературных данных показал, что наиболее эффективной стадией перевода всех компонентов катализатора в хорошо растворимые состояния с целью последующего разделения является стадия «вскрытия» катализатора с помощью фторида аммония [2].

Так как используемый для эксперимента образец ОКК торговой марки имеет в своем составе 61,95 %масс. кремния, был проведён первичный эксперимент на модельной смеси, в качестве которой использовали образец силикагеля марки «Kieselgel 60».

Фторирование образа проводили в тефлоновой ёмкости при заданном времени в муфельной печи с постоянным контролем температуры.

Эксперимент по плану ОЦКП на основе ПФЭ 23 проводили для оценки главных эффектов, эффектов второго порядка и эффектов взаимодействия. Для уменьшения систематической ошибки опыты в центре плана проводили в случайном порядке.

В данном плане варьировалось три фактора: температура (X_1) варьировалась от 150 до 200 °С, продолжительность обработки (X_2) варьировалось от 60 до 90 минут, стехиометрическое соотношение силикагеля к фториду аммония (X_1) – от 1 : 1 до 1 : 2.

Полученные данные позволили рассчитать математическую модель:

$$Y = 82{,}97 + 5{,}75X_1 - 2{,}19X_2 + 6{,}60X_3 - 0{,}85X_2X_3 + 1{,}08X_1X_2X_3 - 1{,}61X_1^2 - 5{,}4X_2^2 + 7{,}64X_3^2$$

Главные эффекты принимают и положительные, и отрицательные значения, это говорит о том, что мы находимся в области минимакса. Расчётные и экспериментальные данные хорошо коррелируют между собой ($R^2 = 0{,}848$).

На основании математической модели определена оптимальная продолжительность обработки – 60 минут, при стехиометрическом соотношении «катализатор» : «фторид аммония» – 1 : 1,5 при температуре 200 °С, степень «вскрытия» образца силикагеля в указанных условиях составила 97,14±0,63 %мас. В качестве модельной смеси для изучения фторирования соединений алюминия была использована навеска цеолита. Степень перевода в растворимое состояние образца цеолита при указанных ранее условиях составила 99,1±0,3 %.

Были проведены дополнительные эксперименты по изучению влияния температуры на процесс фторирования ОКК. Обнаружено, что температура более 200 °С является избыточной, и интенсифицировать процесс фторирования увеличением температуры не представляется возможным.

ОКК, обработанный при 200 °С в течение 60 минут в стехиометрическом соотношении «катализатор» : «фторид аммония» – 1 : 1,5 предлагается использовать для дальнейшего изучения процесса извлечения концентрата РЗЭ. Степень перевода компонента катализатора в растворимую форму при указанных условиях составила 90,0±4,5 %.

Список литературы

1. *Thomas G. Goonan.// Geological Survey (U.S.): U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. Virginia, 2011.– 22p.*
2. *Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья.– М., 2011.– №5.– С.60–65.*

СИНТЕЗ ОКСИДА ИТТРИЯ В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ ФАКЕЛЬНОГО РАЗРЯДА

Н.И. Головков, И.Ю. Новоселов
Научный руководитель – ассистент И.Ю. Новоселов

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

Оксид иттрия играет большую роль в производстве изделий из высокотемпературной керамики, которые используются в агрессивных средах благодаря химической стойкости. Иттриевая прозрачная керамика характеризуется высоким светопропусканием в видимой и инфракрасной области спектра. Поликристаллические материалы, изготовленные из прозрачного оксида иттрия, по своей интенсивности и количеству поглощения энергии могут сравниться с монокристаллами.

Наиболее распространенными методами получения оксидных материалов являются лазерная сублимация, химическое осаждение, гидротермальный и золь-гель методы, обладающими такими недостатками, как многостадийность, высокая продолжительность процессов, зачастую невысокая производительность, потребность в большом количестве реагентов, а также неоднородный фазовый состав продуктов и как следствие высокую их стоимость. В качестве альтернативы может быть рассмотрен синтез в высокочастотной плазме, характеризующийся следующими преимуществами: одностадийность, высокая скорость процесса, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, компактность технологического оборудования [1].

Для проведения экспериментальных исследований готовились насыщенные водные растворы нитрата иттрия (96,7 г/100 г воды). Эксперименты проводились с использованием плазменного стенда на базе высокочастотного факельного плазмотрона (рис. 1). В качестве плазмообразующего газа (окислительной среды) использовался воздух, нагнетающийся в разрядную камеру компрессором.

Синтезированный порошок оксида иттрия отправлялся на анализ физико-химический свойств. Для исследования основных параметров полученных порошков проводилась просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, БЭТ анализ и рентгенофазовый

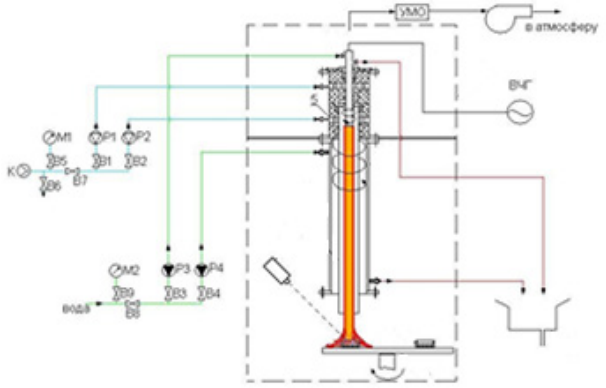


Рис. 1. *Плазменный стенд на базе высокочастотного факельного плазмотрона*

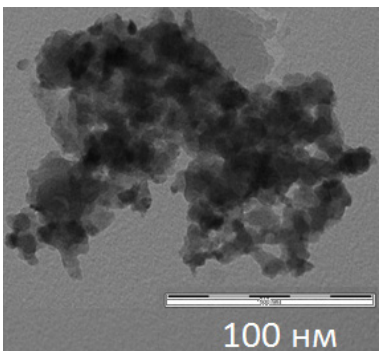


Рис. 2. *ПЭМ-изображение пробы порошка оксида иттрия, синтезированного в высокочастотной плазме факельного разряда*

анализ. Полученные результаты анализов анализировались и обрабатывались, на их основе строилось распределение частиц по размерам.

Полученные данные показали, что проба порошка оксида иттрия состояла из агломерированных частиц (рис. 2), имела площадь удельной поверхности 31 $м^2/г$, кубическую кристаллическую решетку, размер ОКР 41 нм.

Учитывая полученные результаты, можно утверждать, что плазмохимический синтез оксида иттрия – является эффективным способом получения наноразмерных порошков оксида иттрия, который может быть использован для получения нанопорошков оксидов других металлов.

Список литературы

1. *Новоселов И.Ю., Каренгин А.Г., Шаманин И.В., Алюков Е.С. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций // Ползуновский вестник, 2017.– Т.1.– №3.– С.142–148.*

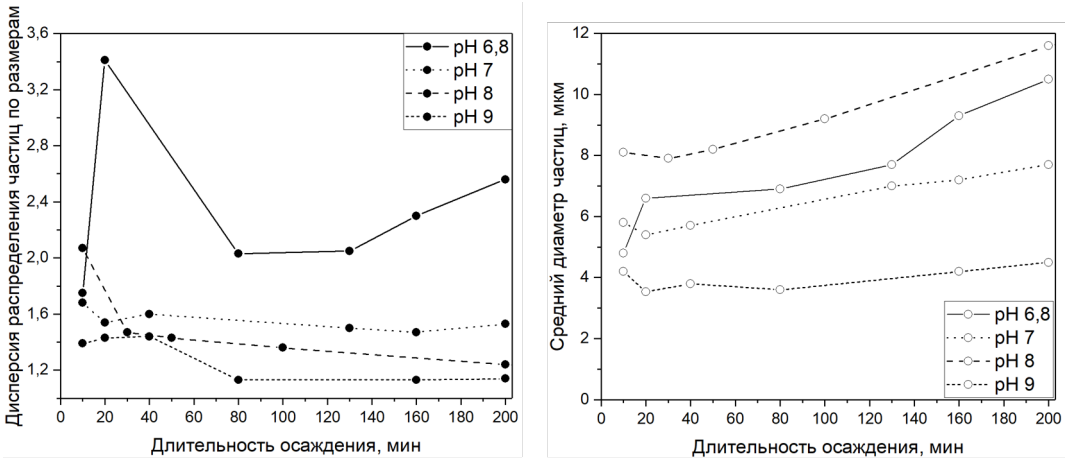
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСУЛЬФАТОВ РЗЭ

Е.В. Гордеев, М.А. Машковцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Абрамов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, egorgordeev1998@mail.ru

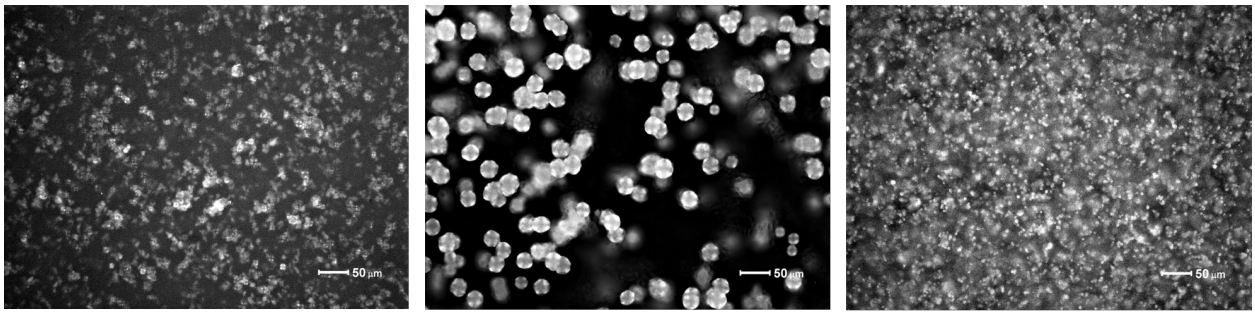
Слоистые гидроксосоединения РЗЭ – анионообменные соединения, которые могут выступать в качестве прекурсоров для получения тонкопленочной и объемной керамики, обладающей высокой прозрачностью в видимом диапазоне и люминесцентными свойствами соответственно. Для синтеза плёнок и керамики очень важна форма частиц и распределение частиц по размерам, таким образом исследование направленно на изучение влияния pH осаждения на свойства $Gd_2(OH)_4SO_4$.

Синтез проводили при постоянном значении pH 9; 8; 7 и 6,8, со скоростью подачи раствора сульфата гадолиния 0,05 л/мин. Раствор сульфата гадолиния с концентрацией 0,03 моль/л, и раствор осадителя, содержащий аммиак с концентрацией 0,6 моль/л и сульфат аммония с концентрацией 0,09 моль/л, подавали в общий реакционный объём, содержащий 0,15 л раствора сульфата аммония с концентрацией 0,09 моль/л, в течении 200 мин., поддерживая значение pH на одном уровне. В течении осаждения отбирали пробы и анализировали методом лазерной дифракции и оптической микроскопии.



а) б)

Рис. 1. *Изменения параметров распределения: а) дисперсии частиц по размерам; б) среднего диаметра частиц*



а) б) в)

Рис. 2. *Микрофотографии частиц на 200 мин. синтеза, при а) pH = 6,8; б) pH = 8; в) pH = 9*

Было установлено, что средний диаметр частиц, полученных при pH 6,8, 7 и 8, увеличивается на протяжении всего осаждения, при этом частицы, синтезированные при pH 7 и 8 имели сфероидальную форму, а частицы при pH 6,8 имели осколочную форму. Средний диаметр частиц, полученных при pH 9, не изменялся на протяжении всего синтеза, образец представляет собой гель.

Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены при использовании концепции электрокинетической стабилизации лиофильных систем. Предполагается, что при pH 6,8, 7 и 8 специфическая адсорбция сульфат–ионов на поверхности гидроксосульфата не выражена, при этом заряд на поверхности частиц не образуется, что обеспечивает их рост в процессе осаждения. При pH 9 на поверхности происходит специфическая адсорбция сульфат–ионов, что приводит к формированию двойного электрического слоя и подавлению роста частиц в процессе осаждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-79-00188).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ ДЛЯ ЛИМФОСЦИНТИГРАФИИ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvg25@tpu.ru

В настоящее время в медицине для радиоизотопной диагностики широко используется изотоп технеция ^{99m}Tc, перемещение и накопление в организме которого регистрируется гамма-камерой. Он обладает некоторыми преимуществами: короткий период полураспада 6,04 часа, менее чем за сутки выводится из организма, ^{99m}Tc легко может быть получен непосредственно в госпиталях из генератора на базе ^{99}Mo, малая энергия γ-излучения (140 кэВ), тем самым, обеспечивает минимальную лучевую нагрузку на организм.

^{99m}Tc применяют для диагностики заболеваний в системе печени, щитовидной железы, почек, селезенки, мозга, слюнных желез, суставов скелета, а также для изучения лимфатической и урологической системы.

Лимфосцинтиграфия – методика, позволяющая диагностировать нарушение лимфотока и метастатические поражения лимфоузлов у онкобольных. Сторожевой лимфоузел первым получает отток лимфы от места первичной опухоли и, скорее всего, содержит метастатические опухолевые клетки. Используя лимфосцинтиграфию, хирург успешно локализует лимфатические узлы, направлено иссекая пораженные и минимизируя повреждения здоровых тканей. Среди различных используемых методов диагностики, наноносителям уделяется все больше внимания в качестве агентов доставки в лимфатические узлы.

В лимфосцинтиграфии используются радиоактивно меченные макромолекулы: декстран, сывороточный альбумин, коллоидный сульфид сурьмы, коллоидный сульфид рения, коллоидная сера, оксид алюминия, которые метятся ^{99m}Tc.

В отличии от других носителей ^{99m}Tc гепта-

сульфид рения (Re_2S_7) обладает более ярко выраженной контрастностью, поскольку рений тяжелый метал и не токсичен в отличие от сурьмы, что определяет актуальность синтеза радиофармпрепарата на основе гептасульфида рения и ее практическую значимость.

Наночастицы Re_2S_7 являются рентгеноаморфными и обладают неправильной формой, что позволяет использовать их в качестве носителя для ^{99m}Tc в форме TcO_2.

В настоящее время наиболее изучены следующие методы получения Re_2S_7: а) обменной реакции кислых растворов перренатов с сероводородом или сульфидами; б) обменной реакцией перренатов с тиосульфатами в кислой среде. В отличии от известных на данный момент методов синтеза Re_2S_7, разрабатываемый нами новый способ получения наночастиц Re_2S_7 осуществляется без использования токсичных реагентов, без нагревания и в слабокислой среде.

Целью работы является изучение условий синтеза наночастиц Re_2S_7 при УФ-облучении водных растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$.

Облучение растворов, содержащих $NaReO_4$ и $Na_2S_2O_3$, приводит к появлению в электронном спектре поглощения максимумов при $\lambda_{макс}\sim300$ нм, при $\lambda_{макс}\sim415$ нм, при $\lambda_{макс}\sim480$ нм и при $\lambda_{макс}\sim610$ нм. Раствор при этом окрашивается в светло-коричневый цвет. Учитывая, что УФ-облучение водных растворов $Na_2S_2O_3$ излучением с $\lambda_{макс}=229$ нм приводит к образованию элементной серы, сульфита и сероводорода (H_2S), предположено, что образующийся при фотолизе H_2S способен реагировать с ионом ReO_4^-, последовательно замещая в нем атомы кислорода на атомы серы, с образованием тиоперренатов.

Было определено, что наибольший выход по всем ионам наблюдается при использовании раствора, содержащего $6\cdot10^{-3}$ моль/л $NaReO_4$ и 0,4 моль/л $Na_2S_2O_3$.

Электронные микрофотографиии и диаграммы распределения наночастиц Re_2S_7 показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 5 мин.) в растворе происходит формирование коллоидных частиц, имеющих шаровидную форму и размеры от 20 до 100 нм.

Исследование полученного осадка методом рентгенофазового анализа показало, что осадок содержит значительное количество элементной серы. Спектры рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что осадок помимо серы содержит рений. Дифрактограмма продукта, отмытого от элементной серы, позволяет сделать вывод, что в результате фотолиза водных растворов, содержащих тиосульфаты и перренаты, образуется Re_2S_7.

С использованием УФ- и ИК-спектроскопии, а также рентгенофазового анализа показано, что продуктами фотолиза водных растворов, содержащих тиосульфаты и перренаты являются ионы ReO_3S^-, $ReO_2S_2^-$, $ReOS_3^-$, ReS_4^-, H^+, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_4O_6^{2-}$ и элементная сера.

Таким образом, впервые показано, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих тиосульфаты и перренаты происходит образование наночастиц Re_2S_7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАЩЕНИЯ НЕФТЕТИТАНОВОГО СЫРЬЯ ФЛОТАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

С.К. Дурбаева, А.А. Смороков
Научный руководитель – доцент И.В. Петлин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, samal_durbaeva96@mail.ru

Популярность титана обусловлена широким его применением в разных отраслях промышленности. Производство пигментного диоксида титана, губчатого титана, ферротитана и сварочных электродов является основным на сегодняшний день потребителем титанового сырья.

Пигментный диоксид титана применяется в лакокрасочной, бумажной промышленности, в производстве пластмасс и резиновых изделий, а также в других областях [1]. Россия занимает третье место в мире по запасам диоксида титана 600 млн. тонн, уступая Китаю и Украине.

Диоксид титана из титановых концентратов производят по сернокислотной и хлорной технологий.

Около 40% диоксида титана заключены в рудах Ярегского нефтетитанового месторождения в Республике Коми [2]. Основной минерал Ярегского месторождения является лейкоксен, который состоит из двух минералов рути-

Таблица 1. Массы осадков после прокалки

Наименование	Масса, г	Потеря массы, г
Пена син. масло	34,9530	13,3194
Камера син. масло	51,7276	
Пена мин. масло	34,1920	45,2662
Камера мин. масло	20,5418	
Пена без масла	32,7338	23,0895
Камера без масла	44,1767	
Пена РПА мин. масло	32,8486	26,7217
Камера РПА мин. масло	40,4297	
Пена РПА син. масло	40,2943	21,8721
Камера РПА син. масло	37,8336	

ла и кварца. Высокое содержание кремнезема требует дополнительного химического метода обескремнивания лейкоксена, для дальнейшего использования его в качестве титанового сырья [3].

Цель данного исследования обогащение нефтетитанового сырья флотационным методом.

В качестве объекта исследования было использовано нефтетитановое сырье Ярегского месторождения. Исходный концентрат содержит 7–10 % TiO_2.

Было выбрано два пути исследования нефтетитанового сырья. Во первых, провести флотацию исходного сырье без предварительного измельчения. Во вторых, измельчить исходное сырье с помощью роторно- пульсационной аппаратуры типа РПА. Измельчение проводилось с целью получения фракции меньшего размера 0,07–0,13 мм для дальнейшей флотации.

Перед проведением флотации, воду объемом 3 л кипятили. Навеску нефтетитанового сырья 100 г смешали с порошком Na_2CO_3 массой 0,05 г. Флотацию проводили в течение 3 минут. В процессе флотации добавляли собиратель и вспениватель. В качестве собирателя использовали синтетическое и минеральное масло. После флотации, пенный и камерный продукт фильтровали. Полученные осадки прокаливали в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 2 часов. В таблице 1 приведены массы осадков после прокалки.

Просушенные осадки растворяли в смеси кислот и подвергали скрытию в микроволновой системе подготовке проб Mars One Touch Technology. Полученные растворы анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6000 Series Thermo Scientific.

Полученные осадки анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре. По интенсивности полученных спектров можно сделать вывод, что титан в большом количестве концентрируется в пенном продукте. Так ж было замечено, что пики интенсивнее при флотации минеральным маслом, как и при флотации сырья, предварительно измельченного на РПА.

В камерном продукте наблюдаются интенсивные пики железа, пики титана также наблюдаются, но выражены менее интенсивно. Присутствуют спектры никеля, хрома, рубидия, циркония, калия, гадолиния, самария и празеодима.

Список литературы

1. *Перспективы освоения титанового сырья в России // Горная промышленность [Электронный ресурс].– Электрон.дан.– URL: https://mining-media.ru/ru/article/ekonomic/55.– Загл. с экрана.*
2. *Киселев И.А. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах [Текст] / И.А. Киселев // Титан: Москва, 2018.– С.203–2014.*
3. *Заблоцкая Ю.В. Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила [Текст]: дис. к.т.н / Заблоцкая Юлия Витальевна.– Москва, 2014.– 60с.*

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА

А.С. Дюндик
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ndyundik@ya.ru

Добыча и переработка уранового сырья имеют важнейшее значение для атомной промышленности. В настоящее время уран добывается методом подземного скважинного выщелачивания. При этом выщелачивающий агент закачивается через скважину, и на поверхность поступает продуктивный раствор, содержащий уран. Поскольку концентрация урана в полученных растворах низкая, для полного его извлечения проводится стадия концентрирования.

На данный момент основным промышленным методом концентрирования урана является сорбция. Десорбаты осаждают, после чего прокаливают до закиси-окиси урана (U_3O_8). Полученный при этом урановый концентрат должен легко фильтроваться, промываться и высушиваться и не должен содержать существенных примесей. Особенно тщательно должно контролироваться содержание нейтронно-активных примесей, таких как бор, кадмий, РЗЭ, а также железо, ванадий, кремний и др.

Чаще всего в качестве осадителя используется пероксид водорода, аммиак или гидроксид натрия. К существенному недостатку пероксидного осаждения относится низкая фильтруемость осадков, а также получение крупнозернистых порошков, непригодных для фторирования и непосредственного прессования при изготовлении сердечников твэлов [1]. Кроме того, образующийся при прокалке U_3O_8 после пероксидного осаждения практически химически инертный и не соответствует требованиям ядерной чистоты, вследствие чего необходима дополнительная очистка. В связи с этим рассматривается возможность перехода от прямого осаждения урана к экстракционному. Преимуществами экстракционного метода перед осадительным являются его избирательность, быстрота процесса и возможность получения высоких коэффициентов разделения.

В настоящее время наиболее распространен экстракционный аффинаж урана из азотнокислых растворов с применением в качестве экстрагента трибутилфосфата $(C_4H_9)_3PO_4$. Таким образом, десорбция урана нитратом аммония позволяет использовать ТБФ или его синергетические смеси с аминами в качестве экстрагента [2].

В рамках данной работы была получена закись-окись урана тремя различными способами: пероксидным, аммиачным и экстракционным. Пероксидное осаждение было проведено с использованием 30 %-ного раствора H_2O_2 в интервале pH от 0,5 до 3,5. Реакция описывается следующим уравнением:

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + xH_2O = \\ = UO_4 \cdot xH_2O\downarrow + 2HNO_3 \qquad (1)$$

При этом хорошо отделяются примеси бора и РЗЭ, но помимо урана осаждаются Fe, P, Al и V, что неприемлемо, поскольку большое количество примесей разрушает перекись водорода и препятствует осаждению урана.

Для аммиачного осаждения применялся 25 %-ный раствор NH_4OH:

$$4UO_2(NO_3)_2 + 10NH_4OH = \\ = (NH_4)_2U_4O_{13}\downarrow + 8NH_4NO_3 + 5H_2O \qquad (2)$$

Количественное осаждение урана начинается при pH = 6–7, также осаждаются фосфор, ванадий и частично РЗЭ.

При экстракционном осаждении уран сначала проэкстрагировали 30 %-ным раствором ТБФ в бензине-калоша. На этом этапе происходит отделение от большинства примесей, поскольку ТБФ экстрагирует преимущественно нитраты, способные ассоциироваться в молекулы (нитраты U (VI), Pu (VI) и отчасти Zr и Hf). Далее была проведена твердофазная реэкстракция, сходная с процессом аммиачного осаждения:

$$4UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(ТБФ \cdot HNO_3) + \\ + 10NH_4OH = (NH_4)_2U_4O_{13}\downarrow + 8NH_3NO_3 + \\ + 5H_2O + 8ТБФ \cdot HNO_3 \qquad (3)$$

В результате, путем прокаливания осадков были получены 3 образца закиси-окиси урана. Меньше всего примесей оказалось в U_3O_8 после экстракционного осаждения, больше всего – после аммиачного. Пероксид урана весьма трудно фильтруем, а повышение температуры существенно снижает выход пероксида. Таким образом, замена прямого осаждения экстракционным позволяет не только получить более чистый продукт, но и исключает несколько стадий схемы переработки, тем самым снижая экономические затраты.

Список литературы

1. *Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин.– М.: Издательство «Атомэнергоиздат», 2006.– 576с.*
2. *Тураев Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин.– М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006.– 396с.*

ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В АППАРАТЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dve9@tpu.ru

Не всегда извлечение ценного компонента из минерального сырья, в том числе титансодержащего сырья, при помощи известных химических реагентов, таких как серная кислота, соляная кислота, азотная кислота, имеет высокую эффективность. Но при использовании фторсодержащих реагентов эффективность процесса извлечения ценного компонента из минерального сырья повышается.

Одним из востребованных методов извлечения ценного компонента из минерального сырья, в том числе и из титансодержащего сырья, с использованием фторсодержащих реагентов является гидрофторирование. Результатом процесса гидрофторирования является промежуточный продукт (фтораммонийные комплексы), который в дальнейшем подвергается гидрометаллургическому переделу с получением в качестве продуктов индивидуальных оксидов Ti, Si, Fe [1].

На сегодняшний день существующие методы гидрофторирования титансодержащего сырья имеют ряд существенных недостатков. В связи с этим разработка нового подхода к гидрофторированию титансодержащего сырья является актуальной.

У процессов гидрофторирования в водных средах при помощи HF в аппаратах с перемешиванием основным недостатком является наличие большого количества последовательных операций, связанных с отделением жидкости, сушкой продукта реакции и утилизацией жидкой фазы. Гидрофторирование титансодержащего сырья в барабанной печи позволяет провести процесс без использования жидкости. Но если подходить к вопросу о взаимодействии твердых частиц с газом, то обеспечение оптимального режима смешения твердых частиц и газа в барабанных вращающихся печах проблематично.

Одним из современных способов реализации взаимодействия твердых частиц и газа является проведение процесса в аппаратах кипящего слоя, так как это позволяет создать условия для оптимального взаимодействия твердых частиц и газа [2].

В рамках данной работы будет осуществляться разработка последовательных операций гидрофторирования титансодержащего сырья в

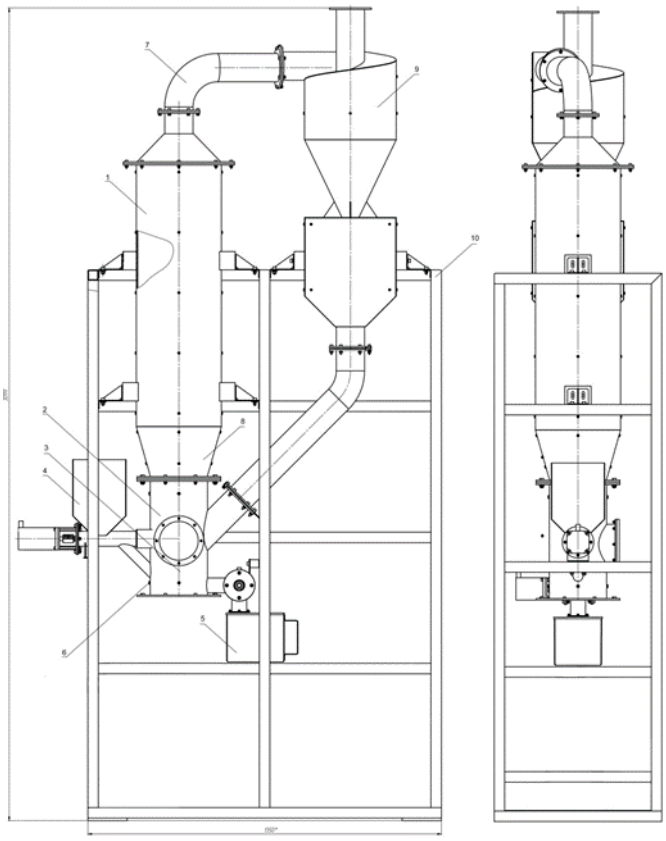


Рис. 1. *Чертеж аппарата кипящего слоя*

аппарате кипящего слоя. Чертеж аппарата для реализации процесса представлен на рисунке 1.

По итогам работы предлагается проведение процесса гидрофторирования титансодержащего сырья в аппарате кипящего слоя с использованием в качестве фторирующего агента газообразного гидродифторида аммония.

Список литературы

1. *Пат. 2432410 RU, МПК С 22 В 34/12. Способ получения рутила из ильменита [Электронный ресурс] / А.С. Кантаев [и др.].– Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ).— №2010149926/02; заявл. 03.12.10; опубл. 27.10.11.– Свободный доступ из сети Интернет.*
2. *Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения / Н.И. Гельперин, В.Г. Айнштейн, В.Б. Кваша.– М.: Химия, 1967.– 664с.*

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СЕЛЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А.С. Зайцева, Е.А. Исаева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30,asz36@tpu.ru

Разделение изотопов всегда сопряжено с значительными энергетическими затратами и трудностями, так как изотопы являются мало отличающимися по массе вариациями одного элемента и химически ведут себя практически одинаково. Но все же для их разделения можно использовать различие в их физических свойствах.

Основной промышленный способ разделения изотопов в России – газовое центрифугирование, в качестве рабочего вещества для разделения стабильных изотопов селена используется легколетучее соединение – гексафторид селена (SeF_6). Изотопы селена используются в элементном виде поэтому необходим экономичный и простой в аппаратурном оформлении способ перевода SeF_6 в элементный селен (Se). При этом способ получения изотопов Se должен отвечать требованиям по химической и изотопной частоте, а также должен обладать минимальными потерями.

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения изотопов Se из изотопно-обогащенного SeF_6 с предельной степенью обогащения, а также исследование свойств стабильных изотопов селена.

В работе для получения Se использовали реакцию взаимодействия гидразин гидрата ($N_2H_4 \cdot H_2O$) с SeF_6, восстановление которого протекает по общему уравнению 1.

$$2SeF_6 + 9N_2H_4 \cdot H_2O \rightarrow \rightarrow 2Se\downarrow + 6N_2H_6F_2 + 3N_2\uparrow + 9H_2O \quad (1)$$

Схема получения Se из SeF_6 включает стадии переконденсации SeF_6 в химический реактор, процесс восстановления, фильтрацию Se, его промывку и стадию его очистки.

Процесс восстановления SeF_6 протекает 6 часов. Для коагуляции Se реактор в процессе восстановления нагревают до 85 до 90 °С. Образующийся Se отмывают от продуктов реакции водой и сушат при комнатной температуре. Для очистки Se использовали процесс дистилляции. Полученные по разработанному способу стабильные изотопы Se имеют химическую чистоту не менее 99,9 %, выход Se составляет не менее 93 %.

Содержание примесей в элементном Se анализировали на масс-спектрометре «iCAP-Q», Thermo Scientific. Результаты анализа приведены в таблице 1. Содержание основного вещества Se составляет не менее 99,9 %.

Для полученных о разработанному способу изотопов Se были исследованы некоторые физико-химические свойства. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 Discover (CuKα-излучение). Из полученных дифрактограмм рассчитаны параметры решеток селена и определено, что с увеличением атомной массы изотопа их значения уменьшаются. Такое наблюдение связано с тем, что амплитуда коле-

баний легких атомов около своего равновесного положения больше, чем для тяжелых атомов.

КР спектры поликристаллических образцов халькогенов регистрировали при комнатной температуре, с использованием ИК-Фурье спектрометра Nikolet 5700 с Raman модулем с разрешением 1 $см^{-1}$ (лазер Nd: YAG, $\lambda = 1064$ нм, 516 мВт). В области от 100 до 300 $см^{-1}$ в КР спектрах имеются пики, относящиеся к валентным колебаниям кольцевых и цепочечных структур при 250 $см^{-1}$ (ν_7) и 234 $см^{-1}$ (ν_{10}) соответственно, а также деформационные колебания кольцевых структур при 108 $см^{-1}$ (ν_2).

Температуры плавления и энтальпии плавления изотопов селена были измерены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q2000 с навеской 5 мг и скоростью 4 град/мин. Полученные данные указывают, что с увеличением массы изотопа температура и энтальпия плавления стабильных изотопов селена понижаются.

Таблица 1. Содержание примесей в элементном Se

Определяемый элемент	Содержание, ppm	Определяемый элемент	Содержание, ppm
Ca	<20	Ni	<2
Co	<0,2	Pb	<0,1
Cu	<0,3	Si	<20
Fe	<6	Sn	<0,2
Mn	<0,2	Zn	<2

Наблюдаемые изотопные эффекты по всей видимости определяются суммой нескольких различных по природе эффектов, а именно, взаимодействием между атомами соседних цепочек и зависимостью амплитуды колебаний атомов селена от массы изотопа.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ВОД ОТ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Ю.А. Захарова
Научный руководитель – ассистент И.О. Усольцева

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

Сульфат натрия представляет собой по химическому составу соль Na_2SO_4, образует десятиводный кристаллогидрат мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Сульфат натрия используется в целлюлозно-бумажной, химической, стекольной, текстильной промышленности [1] В химической промышленности существует актуальная проблема очистки вод производств от сульфата натрия.

Сульфат натрия в России производят по следующей технологической схеме: на первом этапе выделяются мирабилит или двойные соли, включающие сульфат натрия (что аналогично процессу обогащения сырья), а на второй стадии обогащенное сырьё перерабатывается в готовый продукт. В промышленных методах используется как природное сырьё (озерные месторождения, соляные источники и залежи минералов в твёрдом виде), так и побочные продукты некоторых производств (хромпика, различных неорганических соединений, свинцовых аккумуляторов). В промышленных условиях используют явление кристаллизации и методы создания пересыщения раствора – удаление части растворителя путём выпаривания, охлаждение горячих растворов.

Соль в зависимости от условий кристаллизации осаждается в виде $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и Na_2SO_4 [2]. Кристаллы всех указанных соединений бесцветны, но безводный сульфат натрия образует кристаллы, относящиеся к ромбической сингонии, семиводный – к тетрагональной или ромбической и десятиводный – к моноклинной. При повышении температуры от 0 до 32 °C растворимость растёт. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению растворимости.

Проведены эксперименты по кристаллизации раствора сульфата натрия с помощью охлаждения и выпаривания.

Раствор приготовлен путём взятия навески безводного сернокислого натрия (ГОСТ 4166 76) массой 16,313 г и растворением её в 100 мл дистиллированной воды. Теоретическое значение растворимости сульфата натрия при 20 °C равно 16,3 г на 100 г H_2O. Однако, полное растворение было достигнуто при добавлении дополнительно 30 мл воды. Практическое значение раствори-

мости равно 12,55 г Na_2SO_4 на 100 г H_2O.

65 мл раствора сульфата натрия в тефлоновом стакане помещены в холодильник для охлаждения до температуры –7 °С на 19 часов. Получены бесцветные крупные кристаллы призматической формы (рисунок 1). Согласно [3] выделены кристаллы метастабильного гептагидрата $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ моноклинной сингонии. Кристаллы помещены в фарфоровую чашу и отправлены на сушку в муфельную печь при 100 °С на 1 час. После сушки получен продукт – бесцветные кристаллы, выход составил 54 % от теоретического. В связи с низким выходом было увеличено время кристаллизации – до 120 часов. Второй образец приготовлен аналогично первому, выход составил 56,97 %. Таким образом, увеличение времени кристаллизации незначительно повлияло на выход продукта. Возможно уменьшение температуры кристаллизации с целью повышения практического выхода.

Другой образец (65 мл водного раствора сульфата натрия) выпаривался в течение ~4 часов. Полученные выпариванием (удалением части растворителя) белые кристаллы (ромбической сингонии) взвешены на аналитических весах, выход составил 90,4 %. В данном способе существенны траты электроэнергии при высоком выходе.



Рис. 1. *Кристаллы семиводного сульфата натрия*

Таким образом, показана возможность удаления сульфата натрия из растворов.

Список литературы

1. *Обзор рынка сульфата натрия в СНГ // «Инфомайн».– М., 2015.*
2. *Шихеева Л.В. Сульфат натрия. Свойство и производство / Л.В. Шихеева, В.В. Зырянов.– Л.: «Химия», 1978.– 240с.*
3. *Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1 Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин.– М.: Высш. шк., 2002.– 688с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.Н. Иваненко, А.А. Лысанова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aal53@tpu.ru

Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) является перспективным материалом, имеющим широкий спектр применений. Большой интерес к НДЦ вызван возможностью его применения в биомедицинских целях. Главная ценность НДЦ для медицины − способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах, обусловленная кислородной нестехиометрией. НДЦ, попадая в организм человека, может регулировать циклические окислительно-восстановительные процессы внутри организма, выполняя функции фермента [1].

К настоящему времени разработано много различных методов получения НДЦ. На сегодняшний день наиболее распространен метод химического осаждения вследствие простоты реализации [2]. Получение НДЦ методом химического осаждения чаще всего осуществляют посредством осаждения данного соединения в гидратированной форме из растворов церия при добавлении сильных оснований с последующим термическим разложением. Свойства НДЦ зависят от следующих факторов: из какого соединения был получен диоксид, каким способом и в

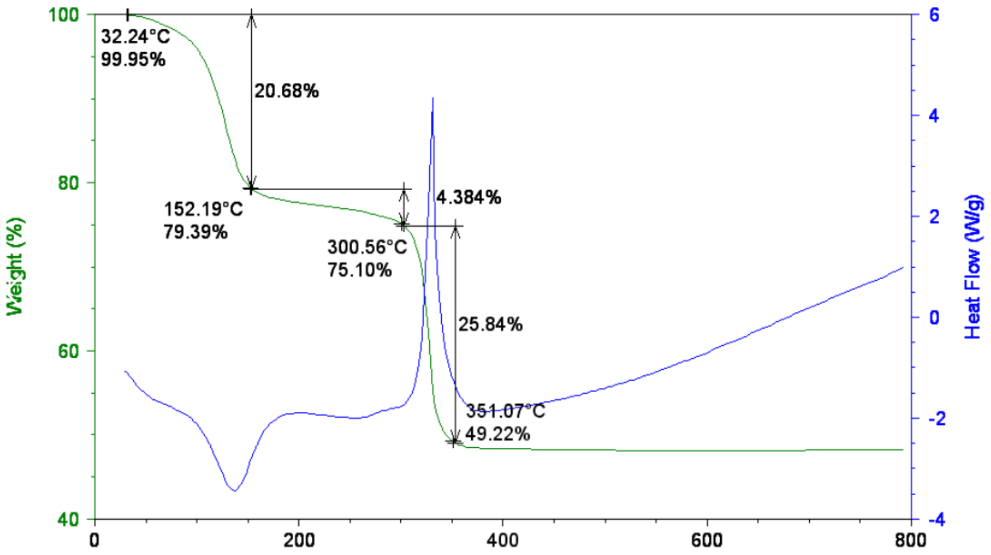


Рис. 1. *Результаты термического анализа*

каких условиях. Целью работы являлось определение оптимальных параметров для получения НДЦ.

При изучении теоретических данных было обнаружено, что чаще всего НДЦ получают при разложении осажденных гидроксида, карбоната и оксалата церия. Для получения более мелких частиц чаще всего используется процесс осаждения оксалата церия с его последующим термическим разложением [3].

В ходе исследований были проведены две серии экспериментов. Первая серия заключалась в осаждении оксалата церия раствором щавелевой кислоты при изменении pH исходного раствора. Осаждение проводили при pH = 3, 2, 1. Изменение pH отслеживали с помощью pH-метра/иономера ИТАН. Полученные осадки соответствующих соединений церия фильтровали на фильтре синяя лента, промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре в течение 50 часов, после чего прокаливали при температуре 800 °C.

Вторую серию экспериментов проводили при pH = 0,190, все последующие операции были аналогичны операциям из первой серии экспериментов, однако конечную стадию прокалки проводили при температурах 400, 600, 800 °C.

Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе SDT Q-600. Из полученных результатов термического разложения оксалата церия, хода кривых ДТА и ТГ следует, что изменение pH и температуры не оказывают влияния на ход кривых.

Для определения размеров частиц нанопорошков, использовался лазерный анализатор размеров наночастиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония). Из полученных данных установлено, при увеличении pH уменьшается размер наночастиц диоксида церия, а при увеличении температуры размер наночастиц увеличивается. Поэтому наиболее оптимальными параметрами для проведения процесса являются: pH = 3 и температура прокалки 400 °C.

Список литературы

1. *Полежаева О.С., Копица Г.П. // Журнал неорганической химии, 2009.– Т.54.– №11.– С.1767–1775.*
2. *Иванов В.К., Полежаева О.С. // Журнал неорганической химии, 2007.– Т.52.– №8.– С.1266–1271.*
3. *Титов А.А., Клименко М.А. // Журнал неорганические материалы, 2001.– Т.44.– №10.– С.1229–1232.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА

Д.Р. Итыгина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dri4@tpu.ru

Введение. В последнее время значительные усилия были направлены на получения композитов металл-полупроводник. Ag/Ag_2S описывается структурой с востребованными свойствами в резистивных переключателях [1], фотодеградации загрязняющих веществ [2] и др. Кроме этого данная структура обладает уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет ее использовать в биомедицине. Для получения Ag/Ag_2S используют лазерную абляцию мишени Ag [4], метод гидрохимического осаждения [5] и др. Известные методы получения гетеронаноструктур Ag/Ag_2S многостадийны, включают в себя жесткие условия реакции и использование высокотоксичных прекурсоров серы.

В данной работе показано получение Ag/Ag_2S в ходе фотохимического разложения водного раствора тиосульфата серебра – $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

Экспериментальная часть. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ был получен согласно [6]. Выход продукта составил 89,6 %.

Были приготовлены рабочие растворы $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ концентрацией 0,01 моль/л. Облучение проводили порционно, объем одной порции – 20 мл. Для облучения использовали следующие лампы: эксимерные лампы KrBr (λ_{max} = 207 нм) и KrCl (λ_{max} = 222 нм), ртутные лампы низкого (лампа ДКБУ-9, λ_{max} = 254 нм) и высокого (лампа ДРТ-125, λ_{max} = 240–410 нм) давлений. Для осаждения наночастиц облученные растворы центрифугировали со скоростью 262000 об/мин. Затем однократно промывали водой и дважды спиртом, после высушивали в эксикаторе.

Результаты. Облучение раствора $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ лампой ДРТ-125 проводили 1 час, выход продукта – 4,85 %. Облучение раствора лампой ДКБУ-9 протекало 30 минут, выход продукта – 6,3 %. Облучение растворов лампами KrBr и KrCl также протекало 30 минут, выход продуктов – 10 % и 8,69 %, соответственно.

Исходя из опытных данных, можно сделать вывод, что использование кварцевой лампы ДРТ-125 является нерациональным и для опытов оптимально использовать KrCl-эксилампу.

В ходе работы при фотолизе водных растворов $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ были получены наночастицы, размеры которых определены методом лазерной дифракции. При облучении в течение 8 минут были получены наночастицы Ag_2S со средним диаметром $d_{ср} \approx 80$ нм.

Полученные образцы изучались методом электронной спектроскопии. Электронные микрофотографии показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 3 мин.) в растворе происходит формирование частиц, имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм. Элементный анализ, проведенный на поверхности полученных наночастиц, показал, что в растворе образуются как частицы Ag_2S, так и гетероструктурные частицы Ag/Ag_2S.

Полученного рентгенофлуоресцентный спектр показал в первом случае содержание серебра и серы составляет 97,82 % и 2,18 %, соответственно; во втором – 54,97 % и 45,03 %. Теоретическое содержание серы и серебра в данной структуре составляет 8,99 % и 91,01 %, соответственно. Данные значения подтверждают вывод о получении бинарного соединения состава Ag/Ag_2S.

Заключение. В данной работе показано, что облучение водных растворов $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ приводит к образованию твердофазных продуктов состава Ag/Ag_2S.

Размеры и морфология полученного соединения были изучены методами электронной спектроскопии и лазерной дифракции. Электронные микрофотографиии и диаграммы распределения наночастиц показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 3 мин.) в растворе происходит формирование частиц Ag/Ag_2S, имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм.

Таким образом, предложен способ получения соединения Ag/Ag_2S с использованием УФ-облучения водных растворов $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, отличающийся тем, что позволяет легко регулировать скорость реакции образования наночастиц и осуществлять контроль за их размером.

Список литературы

1. *Bourret G. R., Lennox R. B. // Nanoscale, 2011.– №3.– P.1838–1844.*
2. *Yang W., Zhang L., Hu Y., Zhong Y., Wu H. B., Lou X. W. // Angew. Chem., Int. Ed., 2012.– №51.– P.11501–11504.*
3. *Zhang H., Chen M., Wang D. M., Xu L., Liu X. D. // Opt. Mater. Express, 2016.– №6.– P.2573–2583.*
4. *Садовников С. И., Ремпель А. А., Гусев А. И. // Письма в ЖЭТФ, 2017.– Т.106.– №9.– С.569–574.*
5. *Сильниченко В.Г. // Ученые записки, 1959.– №84.– С.124–127.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ж.А. Кенешова, И.В. Амеличкин, В.О. Марченко
Научный руководитель – к.б.н. А.С. Сачкова

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

Высокоэнтропийные оксидные системы (ВЭОС) – это системы, содержащие более трех элементов в равной атомной доле, имеющие простые кристаллические структуры с равномерным распределением ионов в кристалле, для которых характерны повышенные значения энтропии смешения [1]. Высокая энтропия смешения обеспечивает повышенную термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, следовательно, свойств системы – механических, физических и химических [2].

Особенностью высокоэнтропийных оксидных систем является то, что ни один из составных бинарных оксидов не обладает твердой растворимостью друг в друге [3]. Таким образом, они способны образовывать однофазный твердый продукт. Следовательно, основной идеей ВЭО является стабилизация одной фазы в системе, которая состоит из пяти или более катионов в эквиатомном количестве.

Идея ВЭОС может быть распространена как на оксиды с переходными металлами, так и на оксиды РЗМ.

В течение нескольких десятилетий оксиды редкоземельных металлов были известны своими интересными оптическими, электронными и химическими свойствами. ВЭОС-РЗЭ могут существенно влиять на каждую из этих областей, благодаря кумулятивному эффекту нескольких катионов РЗЭ.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств высокоэнтропийной оксидной системы РЗЭ, ряда (Sm, Ce, Gd, Sc, X)O, где X – La, Y, Er, Ho, Yb, Nd. Дальнейшее описание результатов анализов приведем на примере (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O.

ВЭОС редкоземельных элементов получали золь-гель методом. Нитраты РЗЭ, взятые в эквимолярном соотношении (1, осаждали в виде гидроксидов с использованием NaOH. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH = 7, затем отфильтровали, сушили и отжигали в течение 1 часа при температуре 800 °C, на выходе получили готовый продукт (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O, который измельчили до 0,01 мм. Все используемые реагенты были марки (чда).

Порошки ВЭОС редкоземельных элементов были отправлены на РФА в Томский Региональный центр коллективного пользования. Рентгенофазовый анализ показал, что система (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O имеет кубическую сингонию идентичную кристаллической решетке Sm_2O_3.

С помощью спектрометра ИКС-31 были сняты спектры диффузного отражения порошков в диапазоне от 400 нм до 1600 нм. Максимальное значение отражения для системы (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O составило 84 % при длине волны равной 700 нм, минимальное значение – 42,6 % при $\lambda = 1450$ нм.

Таким образом, в работе показано, что система (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O является высокоэнтропийным оксидом, который имеет кубическую структуру и является диэлектриком.

В дальнейшем исследовательская работа будет направлена на усовершенствование методики получения высокоэнтропийных оксидных систем редкоземельных элементов, и установление закономерностей влияния различных факторов (размер атомов, электроотрицательность, энтальпия смешения, электронная концентрация и т.д.) на свойства получаемых ВЭОС.

Список литературы

1. *Djenadic R., Sarkar A., Clemens O., Loho C. et al. // Material Research Letters, 2016.– Vol.5.– №2.– P.102–109.*
2. *Christina M., Sachet E., Borman T., Diskey E.C. et al. // Nature Communication, 2015.– P.1–8.*
3. *Anand G., Wynn Alex P., Handley Christopher M.et al. // Acta Materialia, 2018.– Vol.146.– P.119–125.*

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МИКРОТВЭЛ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В.В. Кнышев, С.В. Беденко, В.В. Шагалов, А.В. Малин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vvk28@tpu.ru

Микротвэл ядерного реактора представляет собой топливную микросферу из делящегося материала, в качестве которого применяется керамические соединения, с защитными покрытиями. Основным преимуществом данного топливного элемента в отличие от стандартного однородного металлического или керамического ядерного топлива является их повышенная радиационная стойкость при длительной эксплуатации, обусловленная локализацией продуктов деления.

В работе [1] рассматривается топливный элемент высокотемпературной ториевой реакторной установки, с микротвэл диаметром 600 мкм, представляющий собой сферический топливный керн, покрытый последовательными слоями низкоплотного пироуглерода и титанакремнистогокарбида, диспергированный в графитовую матрицу цилиндрической топливной таблетки.

По результатам исследования [2], определено оптимальное содержание микротвэл в топливной таблетке, которое составляет 17%. При таком содержании, кампания топлива составляет более 7 лет работы без подпитки и перегрузки активной зоны, а выгорание Pu^{239} достигает 92%.

Столь длительная работа и высокое значение выгорания топливного элемента повышает нагрузку на покрытия микротвэл, что в результате может привести к образованию дефектов и утечки продуктов деления [3–4]. Основными факторами влияния на образование дефектов и увеличение нагрузки являются: нейтронное излучение; повышение температуры микротвэл при накоплении продуктов деления; рост внутреннего давления при увеличении концентрации газообразных продуктов деления и оксидных соединений [3].

В данной работе рассмотрено образование оксидных соединений при длительной эксплуатации. Особое внимание сконцентрировано на образование газообразных оксидных соединениях в частности на оксиде и диоксиде углерода и создаваемое им давление.

При оценке образования оксидных соединений рассматривались следующие механизмы:

1. Взаимная диффузия на границе разделения топливного керна и пироуглерода.

2. Образование оксидных соединений с продуктами деления и пироуглеродом в процессе деления.

Расчет показал, что при эксплуатации топлива при оптимальном содержание микротвэл, количество атомов кислорода, высвобождаемого, при деление $(Th,Pu)O_2$ [1–2], в одном микротвэл составляет $\sim 3{,}6 \cdot 10^{17}$. Из них всего 7,4% взаимодействует с пироуглеродом с образованием оксидов углерода.

Процессами поверхностного взаимодействия материалов топливного керна и пиролитического углерода можно пренебречь, из-за маловероятного процесса окисления углерода при взаимодействии с ThO_2 и малым образованием при взаимодействии с PuO_2, по сравнению с взаимодействием пироуглерода с высвобожденным кислородом при делении.

Расчетное парциальное давление оксидов углерода составило ~40 МПа, при условии равномерного распределения в пористом буферном слое пиролитического углерода при температуре в микротвэл 1500 К.

В дальнейшем планируется уточнение полученных данных при условие длительной ионизации, проведения расчета создаваемого напряжения, в покрытие из титанакремнистогокарбида, газообразными продуктами деления и оксидами углерода.

Список литературы

1. *Shamanin I.V., Grachev V.M., Chertkov Y.B., Bedenko S.V., Mendoza O., Knyshev V.V. Neutronic properties of high-temperature gas-cooled reactors with thorium fuel // Annals of Nuclear Energy, 2018.– 113.– P.286–293.*
2. *Беденко С.В., Кнышев В.В., Кузнецова М.Е., Шаманин И.В. Особенности формирования остаточного излучения дисперсионного микрокапсулированного ядерного топлива // Известия вузов. Ядерная энергетика, 2018.– Т.2018.– №3.– С.75–87.*
3. *Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И., Штромбах Я.И. Физическое материаловедение. Том 6. Часть 2. Ядерные топливные материалы /. под общ. ред. Б.А. Калина.– М.: МИФИ, 2008.– 604с.*
4. *Ugajin M., Arai T., Shiba K. Variation of O/U Ratio and $CO + CO_2$ Pressure in Carbon- Coated UO_{2+x} Particles // Journal of nuclear science and technology, 1977.– Vol.14.– №2.– P.153–156.*

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.С. Крамаренко, В.П. Дмитриенко
Научный руководитель – к.т.н. Л.А. Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kingyry1221@yandex.ru

Способы получения металлических порошков можно разделить на две категории. Это механические методы получения и физико-химические методы. Среди физико-химических методов получения металлических порошков, второе место по распространенности занимает электрохимический метод получения порошков. Суть электролитического метода заключается в

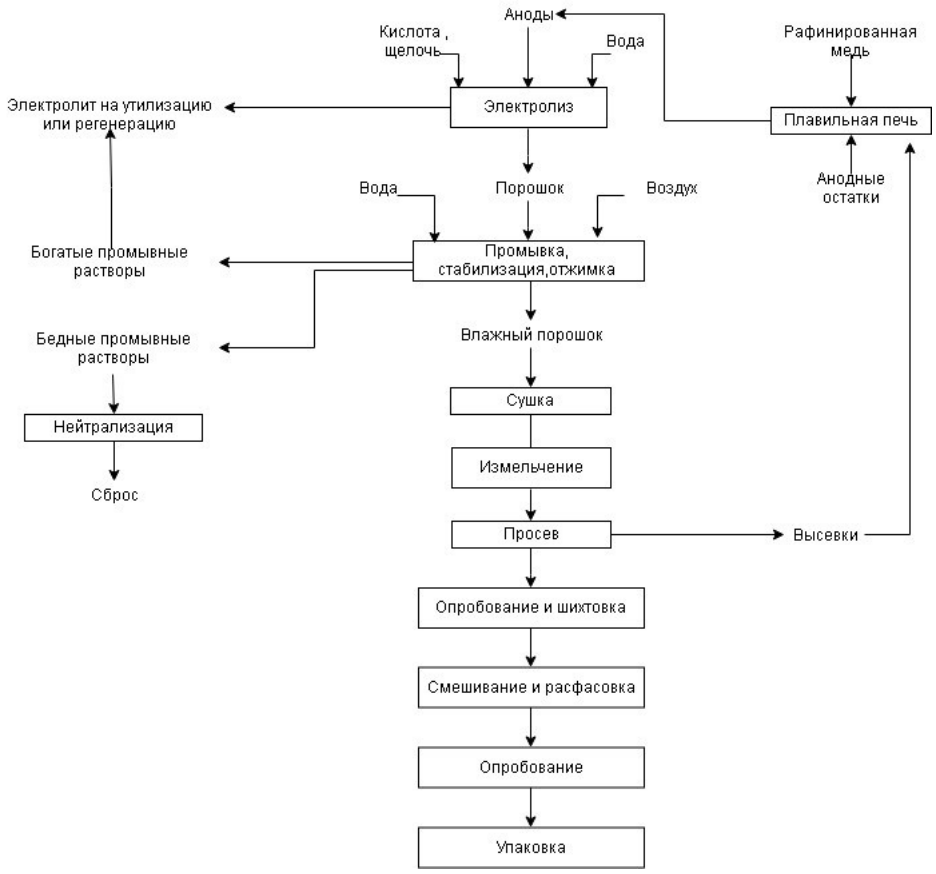


Рис. 1. *Технологическая схема получения порошка металла*

разложении водных растворов соединений выделяемого металла или его расплавов его солей при пропускании через них постоянного электрического тока и дальнейшей разрядке ионов металла на катоде. При электролизе передача зарядов в электролите, представляющем собой раствор солей, кислот или оснований происходит за счет движения положительных и отрицательных ионов [1], которые образуются в результате диссоциации химических соединений. В отсутствии электрического поля ионы в растворе движутся хаотически, а при наложении потенциала движение становиться упорядоченным.

На стадии электролиза происходит восстановление металла из кислых или щелочных растворов по реакции 1.

$$Me^{Z+} + z\bar{e} = Me^{0} \quad (1)$$

При этом примеси металлов, имеющих более положительные значения электродных потенциалов выпадают в осадок в виде шлама, а электроотрицательные примеси остаются в растворе [2].

Недостатки данной схемы: 1) наличие большого количества промежуточных стадий, 2) ручной или механический съем порошка с пластинчатых катодов. Первый недостаток можно устранить электролизом пульпы содержащий металл в мембранном электролизере. Второй недостаток возможно устранить применяя постоянный автоматический съем порошка металла. Размеры кристаллов металла зависят от способа съема порошка. На рисунке 2 представлена схема электролизера с автоматическим съемом порошка.

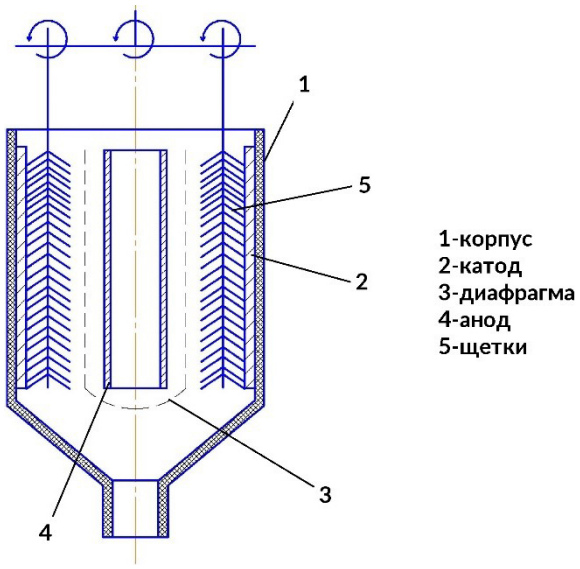


Рис. 2. *Электролизер с автоматическим съемом*

Таким образом, при использовании предложенного электролизера можно получать порошок высокой чистоты, а также регулировать его размер частиц. Нами изготовлен лабораторный электролизер объемом 5 литров, катод – титановый, анод – свинцовый при электроэкстракции и из черновых анодов извлекаемого металла при рафинировании. Проводятся исследования для определения оптимальных технологических параметров.

Список литературы

1 *V.V. Volkov, Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen / V.V. Volkov, T.A. Kravchenko, V.I. Roldughin // Russian Chemical Reviews, 2013.– Vol.82.– №5.– P.465–482.*

2 *Electrochemical Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles in Solution / G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Yu. Ziganshina, and V.V. Yanilkin // Russian Journal of Electrochemistry, 2015.– Vol.51.– №11.– P.1029–1040.*

ОПЫТНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ ПУСКОВОГО КОМПЛЕКСА ОДЦ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000

И.А. Курский, Д.В. Тихомиров, И.Н. Сеелев
ФЯО ФГУП Горно-химический комбинат
662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

Опытно-демонстрационный центр (первый пусковой комплекс) на ФГУП «ГХК» предназначен для отработки инновационных технологий переработки ОЯТ ВВЭР-1000 и методов по обращению с образующимися РАО. Исходным сырьем ОДЦ является ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 с выгоранием не более 50 ГВт×сут/т урана и временем выдержки не менее 7 лет.

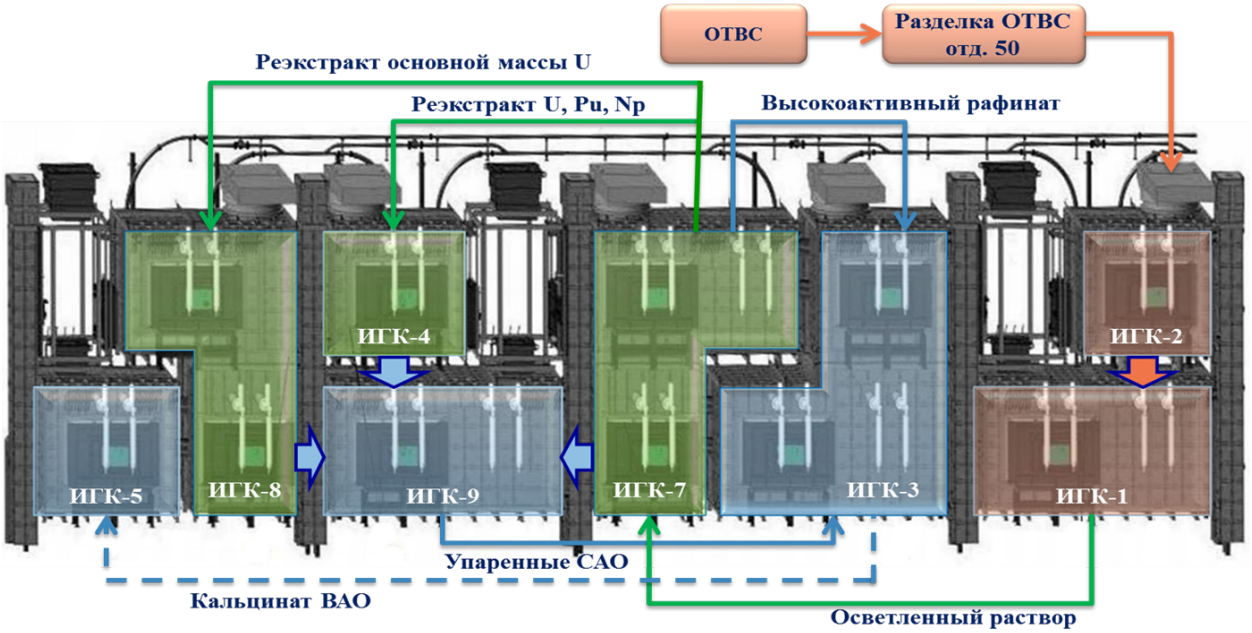


Рис. 1. *Общая схема исследовательских горячих камер на ОДЦ*

В конце 2015 года был введен в эксплуатацию пусковой комплекс ОДЦ, состоящий из комплекса исследовательских «горячих» камер (ИГК) год и аналитической лаборатории. Пусковой комплекс является самостоятельным автономным производством, позволяющим реализовывать отработку новых технологий переработке ОЯТ в опытно-промышленном масштабе.

ИГК включают в себя: камеру перегрузки ОТВС; камеру разборки ОТВС и фрагментации твэлов; камеру растворения и осветления топлива (ИГК-1); камеру волоксидации ОЯТ (ИГК-2); камеру упаривания и СВЧ-кальцинации (ИГК-3); камеру получения смешанных оксидов урана и плутония (ИГК-4); камеру экстракционной переработки ОЯТ (ИГК-7); камеру реэкстракции урана, регенерации оборотного экстрагента, упаривания реэкстракта урана и кристаллизации плава ГНУ (ИГК-8); камеру упаривания САО, щелочного осаждения маточных и дренажных растворов (ИГК-9).

Общая схема комплекса исследовательских горячих камер ОДЦ представлена на рисунке 1.

В основе технологии переработки ОЯТ лежит PUREX-процесс. В технологической схеме ОДЦ используются инновационные процессы, разработанные и опробованные в лабораторном масштабе ведущими отраслевыми институтами страны: АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара».

Инновационные процессы в технологии ОДЦ:

1) потвэльная разборка и фрагментация ОТВС;

2) волоксидация ОЯТ с локализацией трития;

3) ликвидация жидких НАО, отсутствие их сброса в окружающую среду;

4) использование высококонцентрирующего питающего раствора;

5) ЭКСХРОМ-процесс;

6) использование СВЧ-энергии для кондиционирования РАО;

7) кристаллизационный аффинаж урана.

В ходе выполнения НИОКР в рамках государственного контракта на пусковом комплексе ОДЦ была произведена отработка инновационной технологии переработки ОЯТ с использованием реального облученного топлива.

Основные достигнутые результаты: полностью произведена разделка и переработка одной ОТВС ВВЭР-1000; отработаны режимы волоксидации ОЯТ, достигнута степень волоксидации 97,8 %, коэффициент очистки от трития составил более 99,995 %; испытана конструкция насыпного фильтра с переменным сечением и разным фракционным составом насадки; опробован ЭКСХРОМ-процесс с концентрацией урана в потоке питания 526 г/л.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

О.С. Куртукова
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.И. Рюмин

ОАО «Красцветмет»
660027, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1, Okurtukova@krastsvetmet.ru

На большинстве аффинажных заводах мира используются «солевые технологии» для аффинажа благородных металлов, основанные на осаждении мало растворимых солей благородных металлов с последующей их переочисткой. В результате подобных операций образуются маточные растворы, которые содержат от 100 до 2000 мг/л металлов платиновой группы, золота и серебра. Классическим методом доизвлечения драгоценных металлов из маточных растворов является цементация железным порошком или восстановление гидразин-гидратом (процессы обезблагораживания), однако это приводит к образованию бедных промпродуктов, которые сложны в дальнейшем переработке. Кроме того, совместно с благородными металлами восстанавливаются селен, теллур, медь и ряд других неблагородных элементов, которые вновь попадают в цикл аффинажного производства.

Одним из альтернативных методов выделения драгоценных металлов из растворов аффинажного производства является сорбция [1]. К главным преимуществам сорбционных методов отделения драгоценных металлов можно отнести следующие: высокая селективность, простота организации процессов, глубокое извлечение драгоценных металлов (вплоть до 0,1 мг/л), простота автоматизации процесса. Одной из главных задачь процесса обезблагораживания можно назвать является необходимость извлечения остаточного количества драгоценных металлов для их повторной переработки, не затрагивая при этом цветные металлы.

Целью исследования является подбор сорбентов, перспективных для извлечения драгоценных металлов из маточного раствора сложного состава.

В ходе исследований использовались коммерчески доступные марки сорбентов [2]. В качестве объекта исследований был выбран маточный раствор после выделения Pt и Pd содержащий в себе по мимо драгоценных металлов. Состав раствора представлен в таблице 1.

В работе проведены скрининговые статические эксперименты в условиях недостатка и избытка сорбента с целью определения сорбционной активности элементов.

В результате работы выявлено, что хелатирующие сорбенты перспективны для селективного извлечения Pd и Au с последующим направлением растворов по технологической схеме аффинажа спутников платины, т.е. Rh, Ir, Ru. Золото нацело извлекается практически на любом сорбенте, что позволит извлекать его в начале технологической схемы.

Таблица 1. Состав маточного раствора

Концентрация, мг/л											
Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	Sn	Sb	Se	Te	Cu
240	882	385	24	145	28	169	155	400	4100	2400	11000

Таблица 2. Остаточная концентрация элементов после сорбции в условиях недостатка сорбента (мг/л)

Наименовние сорбента	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
хелатирующие сорбенты							
C1	197	18	328	28	126	<0,5	147
C2	202	395	323	29	115	<0,5	146
C3	223	547	361	30	835	<0,5	162
слабоосновные аниониты							
WPA 1	170	591,5	343,5	14	138,5	<0,5	105,5
WPA 2	206	643	237	25	120	25	151
фосфорнокислый катионит							
PhC	228	858	356	31	133	21	158

Список литературы

1. *Сорбционные методы извлечения металлов (часть 3) [Электронный ресурс] // Все о горном деле.– Режим доступа: http:// industry-portal24.ru/fiziko-himicheskaya-geotehnologiya/305-sorbcionnye-metody-izvlecheniya-metallov-chast-3.html.*
2. *Перспективы применения сорбционного метода в технологии платиновых металлов / Т.М. Буслаева // Материалы XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, г Екатеринбург, 14–18 ноября 2016.– С.11.*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАГНИТНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ЛОМА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.М. Маматова
Научный руководитель – ассистент А.В. Малин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, amm25@tpu.ru

В настоящее время проблема переработки вторичного сырья электронной промышленности с целью извлечения ценных компонентов приобретает большую значимость [1]. Однако, задача комплексной переработки и извлечения ценных компонентов из вторичного сырья представляет трудноразрешимую задачу. В данной работе рассматривается первичная стадия обогащения электронного лома с целью концентрирования благородных металлов [2].

Объектом исследования является электронный лом, содержащий текстолит, железо, цветные металлы (Cu, Sn и др.), благородные металлы (Au, Ag). Была рассмотрена применимость метода магнитного обогащения как первой ступени концентрирования измельченных плат [3].

Электронные платы были измельчены в молотковой дробилке Glater-500 и после отсортированы на барабанном сите. Измельченное сырье крупностью от 0,25 до 1,2 мм использовалось для проведения электромагнитной сепарации. Предполагалось, что железо будет находиться в магнитной фракции, а остальные металлы, в том числе золото, – в немагнитной. В качестве электромагнитного сепаратора использовался ЭВС-10/5. Определение оптимальной крупности для обогащения проводилось при силе тока в 1,5 А и результаты данных представлены в таблице 1.

Исходя из данных таблицы, дальнейшее разделение проходило на крупности 0,5–1 мм. Далее рассматривалась зависимость распределения металлов от силы тока на электромагните. Для аналитического контроля были отобраны навески магнитной и немагнитной фракций массой 0,1 грамм после каждого разделения. Пробы помещались в автоклавы из тефлона и растворялись в царской водке при T = 120 °C и P = 3 атм. Распределение золота как наиболее ценного компонента отслеживалось с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Thermo Scientific ICAP6000 Series. Анализ показал, что золото содержится и в магнитной, и в немагнитной фракциях, результаты представлены в таблице 2.

Из предоставленных данных ясно, что измельченный текстолит проявляет электростатические свойства в магнитном поле, следствием чего является распределение его в обеих фракциях. Так как мелкие частицы текстолита имеют способность скомкиваться, то в своей структуре могут содержать мелкие частицы металлов.

Таблица 1. Результаты магнитной сепарации при силе тока 1,5 А

Крупность, мм	Исходн., г	Магнитная, г	Не магнитная, г	Выход обогащенного материала, %
>0,25	2	1,7	0,3	15,0
0,25–0,5	6	5,2	0,8	13,3
0,5–1	2	1,6	0,4	20,0
1–1,2	5	4,2	0,8	16,0

Таблица 2. Содержание золота в концентратах и шлаках каждой стадии

Сила тока, А	Не магнитная фракция, мг/л	Общее содержание золота в магнитной фракции, мг/л	Общее содержание золота в изначальной навеске, мг/л	Процентные потери, %
1,5	3,755	2,893	6,648	43,51
4	12,530	6,727	19,257	34,93
6	9,154	5,793	14,947	38,75
7,5	2,368	1,829	4,197	43,58

Совокупность данных факторов дает основание полагать, что благородные и цветные металлы распределяются как в магнитную, так и в немагнитную фракцию. Таким образом, метод магнитного обогащения, является неэффективным для концентрирования благородных металлов при наличии текстолита в сырье.

Список литературы

1. *Young J.P., Derek J.F // Journal of Hazardous materials, 2009.– Vol.164.– P.1152–1158.*
2. *Hugo M.V., Carolina C. de Pereira, Andrea M.B // JOM, 2002.– Vol.54.– P.45–47.*
3. *Estrada-Ruiz R.H., Flores-Campos R., Gamez-Altamirano H.A // Journal of Hazardous materials, 2016.– Vol.311.– P.91– 9.*

НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗГОТОВЛЕНИЮ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОБЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМИ ПУЧКАМИ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

Е.В. Мельник[1], П. Штайнеггер[1], Р. Айхлер[2], Г.А. Божиков[1], С.Н. Дмитриев[1]

Научный руководитель – к.х.н. Н.В. Аксенов

[1]Объединенный институт ядерных исследований
Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова
141980, Россия, г. Дубна, ул. Жолио Кюри 6

[2]Институт Пауля Шеррера
Швейцария, г. Виллиген, elizamelnik@jinr.ru

В Лаборатории ядерных реакций завершается создание ускорительного комплекса «Фабрика сверхтяжелых элементов». Одной из важнейших задач проекта является разработка ускорительных мишеней актинидов, способных выдерживать длительные облучения (~1000 ч.) при интенсивности пучков тяжелых ионов до 10 ч/мкА [1]. Традиционными методами изготовления ускорительных мишеней для синтеза СТЭ являются напыление и электроосаждение тонких слоев (300–400 мкг/см^2) материала мишени на фольгах (1–2 мкм) тугоплавких металлов с низкими атомными номерами. Напылением можно контролировать толщину и получать тонкие пленки [2], однако этот метод имеет низкую эффективность и не подходит для напыления обогащенных изотопов труднодоступных радиоактивных элементов (^{244}Pu, ^{243}Am и т.д.). Поэтому для производства мишеней используют электроосаждение из растворов, но такие мишени устойчивы только при токах пучка до 1 ч/мкА. Перспективным решением может быть синтез интерметаллических мишеней [3]. Мы предла-

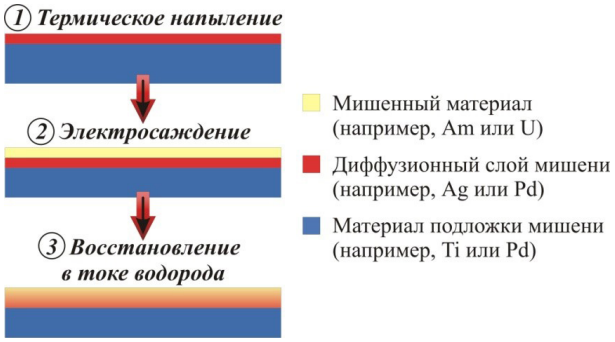


Рис. 1. *Предлагаемый подход к изготовлению мишеней*

гаем новый подход, основанный на сочетании описанных выше методов, позволяющий получать тонкие, термически устойчивые и однородные металлические мишени (рисунок 1).

На первом этапе материал диффузионного слоя (например, Pd) наносится на фольгу материала подложки (например, титановая фольга) методом термического напыления на установке Evaporation Station Korvus HEX. На втором этапе на полученную таким образом подложку наносится слой актинидного материала (например, ^{243}Am) методом молекулярного электроосаждения с последующим совместным восстановлением в токе водорода при температуре 900 °C (этап третий). Для оценки возможных комбинаций материалов мишеней, элементов для диффузионного слоя и материала подложки мишеней проведен теоретический анализ с использованием модели «Eichler-Miedema» (рисунок 2).

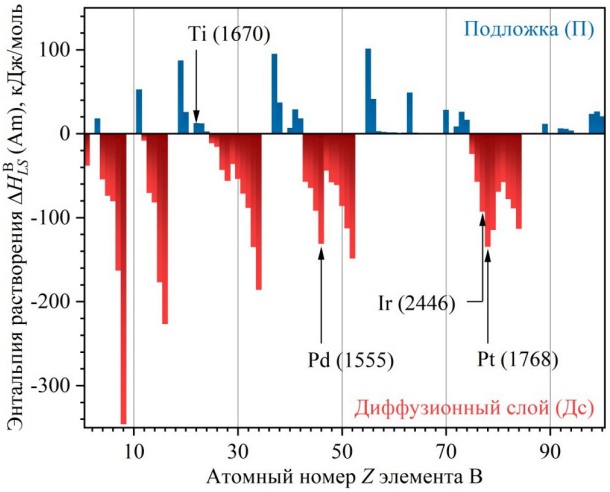


Рис. 2. *Частичная молярная (первая) энтальпия растворения Am в элементах B при бесконечном разбавлении (ΔH^B_{LS}) по модели «Eichler-Miedema» (в скобках указаны температуры плавления элементов в °C)*

Список литературы

1. *Dmitriev S., Itkis M., Oganessian Y. // EPJ Web of Conferences.– EDP Sciences, 2016.– Vol.131.– P.08001.*
2. *Zhurin V.V. et al. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2000.– Vol.18.– №1.– P.37–41.*
3. *Usoltsev I. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2012.– Vol.691.– P.5–9.*

ФОТОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА МЕДИ

Ю.С. Минина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, julyminina@gmail.com

На протяжении длительного времени тиосульфатные соединения цветных металлов (Pb, Cd, Bi, Cu, Ag, Au и др.) привлекают внимание многочисленных ученых из-за их способности образовывать при разложении трудно растворимые сульфиды различного состава. В гидрометаллургии это свойство может быть использовано для эффективного осаждения цветных металлов из растворов. Кроме этого тиосульфат-ионы обладают высокой способностью к комплексообразованию, что используется в процессах выщелачивания золота и серебра.

Тиосульфатные соединения цветных металлов являются прекурсорами для получения сульфидов, которые могут быть использованы в полупроводниковой технике. Так, тиосульфатные соединения меди могут быть использованы для получения сульфида меди (I) (Cu_2S), который применяется в качестве полупроводника (купроксные выпрямители, сложные эмиттеры для фотоумножителей). Для получения Cu_2S из комплексных тиосульфатов можно использовать термический, гидротермально-микроволновой, электрохимический или сонохимический методы.

В нашей работе для получения сульфидов меди был использован фотохимический метод разложения тиосульфатных соединений меди в водных растворах при их УФ-облучении.

В работе использовали тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) и хлорид меди ($CuCl_2$). Известно, что при их взаимодействии в водном растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:

$$2CuCl_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CuCl + Na_2S_4O_6 + 2NaCl. \quad (1)$$

Образовавшийся по реакции 1 ион Cu^+ реагирует с избытком тиосульфата. Однако, в зависимости от соотношения реагирующих веществ (Cu^+: $S_2O_3^{2-}$) в растворе могут образовываться различные соединения меди с тиосульфатом. В общем виде уравнение взаимодействие Cu^+ с $S_2O_3^{2-}$ можно записать так:

$$nCu^+ + mS_2O_3^{2-} \rightarrow [Cu_n(S_2O_3)_m]^{(2m-n)}, \quad (2)$$

где $n = 1, 2$; $m = 1, 2, 3$.

Из раствора можно выделить комплексные соединения – $NaCuS_2O_3$, $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$, $CuNa_2[Cu(S_2O_3)_2]$, $CuNa[Cu(S_2O_3)_2]$ и $Na_4[Cu_2(S_2O_3)_3]$. Предварительно нами были получены тиосульфатные соединения меди и проверена их фотохимическая устойчивость при УФ-облучении их водных растворов. Было определено, что при мольных соотношениях $S_2O_3^{2-}$: Cu^+ от 0,5 до 2 максимальная оптическая плотность в электронных спектрах наблюдается для соотношения 1 : 1 (табл. 1). Это указывает, что наибольшей фотохимической активностью обладает соединение $NaCuS_2O_3$.

В процессе фотолиза водных растворов $NaCuS_2O_3$ происходит образование твердофазных продуктов фотолиза, которые отделяли от раствора центрифугированием. Осадок промывали два раза водой, один раз этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе. Дифрактограмма продукта фотолиза водного раствора $NaCuS_2O_3$ представлена на рисунке 1. Рентгенофазовый анализ показал, что в процессе фотолиза образуется Cu_2S.

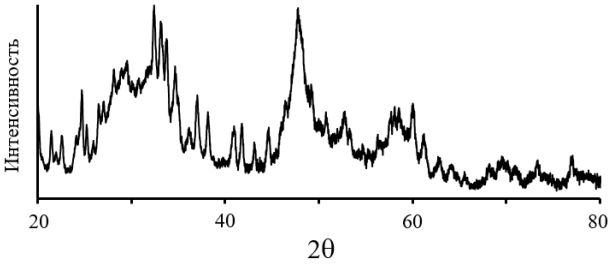


Рис. 1. *Дифрактограмма продукта фотолиза водного раствора $NaCuS_2O_3$*

Исследование продуктов фотолиза с использованием ИК-спектроскопии показало, что твердофазный продукт фотолиза содержит ионы $S_4O_6^{2-}$, имеющие поглощение при 1218 $см^{-1}$ и 1016 $см^{-1}$, и ионы SO_3^{2-}, имеющие поглощение при 920 $см^{-1}$ и 623 $см^{-1}$.

Таким образом в настоящей работе показано, что при УФ-облучении водных растворов $NaCuS_2O_3$ происходит образование частиц Cu_2S, на поверхности которых адсорбируются ионы $S_4O_6^{2-}$ и SO_3^{2-}.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНОГО СОРБЕНТА НА СИНТЕТИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

О.И. Мишукова, Д.В. Мартемьянов, Е.А. Денисенко
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель С.П. Журавков

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

Химические загрязнения, находящиеся в воде являются самыми опасными видами примесей [1]. Среди присутствующих в гидросфере химических загрязнителей тяжёлые металлы особенно токсичны. В связи с этим очень важно эффективно очищать воду, используемую для пищевых целей, от ионов тяжёлых металлов. При извлечении из водных сред ионов тяжёлых металлов широкое применение имеет сорбционный способ очистки [2].

Цель данной работы – изучение свойств синтезированного на основе вермикулитобетона сорбента, поверхность которого была модифицирована с помощью оксисгидроксида железа [3].

Таблица 1. Значения дзета-потенциала, удельной поверхности и удельного объёма пор синтезированного сорбента и его компонентов

Образец	Дзета-потенциал, мВ	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объём пор, $см^3/г$
Сорбент	–15,8	136,64	0,0589
Вермикулитобетон	–3,65	9,85	0,004
Оксигидроксид железа	–4,18	227,6	0,089

Дзета-потенциал образцов был определен с помощью прибора «Zetasizer Nano ZSP» в автоматическом режиме. Удельная поверхность и удельный объём пор были определены методом БЭТ на приборе «Сорбтометр М».

Эффективность сорбента была оценена по содержанию извлекаемых ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} из модельного раствора до и после сорбции в статических условиях при перемешивании магнитной мешалкой. Для приготовления модельных растворов использовались ГСО цинка и свинца и дистиллированная вода. Концентрация ионов Pb^{2+} в растворе составляла 30,74 мг/дм^3. Концентрация ионов Zn^{2+} в растворе составляла 30,21 мг/дм^3. Брали соотношение 0,2 г сорбента на 100 см^3 модельного раствора. Время контакта сорбента и раствора: 0,5; 1; 5; 15; 30; 60 и 150 минут.

Физико-химические характеристики в виде дзета-потенциала, значений удельной поверхности и удельного объёма пор полученного сорбента и его компонентов представлены в таблице 1.

Можно отметить, что самые большие значения дзета-потенциала соответствуют модифицированному сорбенту. В свою очередь, что величины удельной поверхности и удельного объёма пор носителя минимальны.

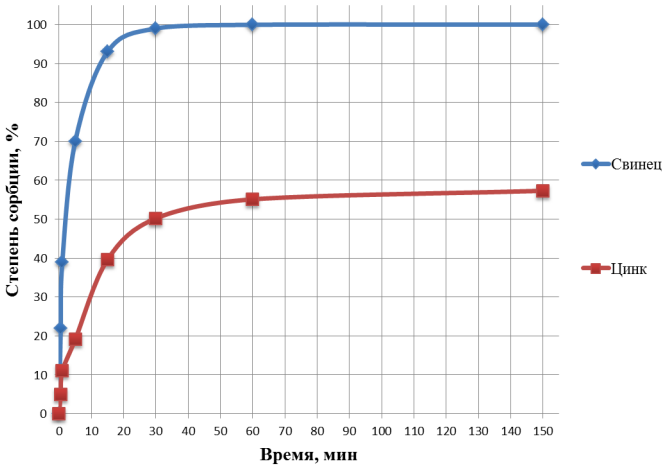


Рис. 1. *Определение степени извлечения ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} при использовании исследуемого сорбента*

Характеристики сорбции для синтезированного сорбента были оценены по извлечению из модельного раствора ионов свинца и цинка и представлены на рисунке 1.

Из представленного выше рисунка видно, что сорбент проявляет хорошую эффективность сорбции ионов Pb^{2+} уже на тридцатой минуте процесса. Степень извлечения ионов Zn^{2+} значительно ниже в сравнении с очисткой от ионов Pb^{2+}.

Список литературы

1. *Тягунова Г.В., Экология: учебник / под редакцией Ярошенко Ю.Г.– М.: Интермет Инжиниринг, 2000.– 300с.*
2. *Мартемьянова И.В., Мосолков А.Ю., Плотников Е.В., Воронова О.А., Журавков С.П., Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И. // Мир науки, 2015.– Вып.2.– С.1–10.*
3. *Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Журавков С.П., Мухортов Д.Н., Хаскельберг М.Б., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Сорбент для очистки водных сред от тяжёлых металлов и способ его получения // Описание изобретения к патенту (№ 2592525).– Томск, 2016.– С.2.*

СИСТЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ РАСХОДОМ ХЛАДАГЕНТА АППАРАТА ДЕСУБЛИМАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

А.В. Николаев, Н.С. Криницын
Научный руководитель – к.т.н., доцент В.Ф. Дядик

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

Решение вопроса о разработке системы автоматизированного управления технологическим процессом зачастую связано с возникающими требованиями в улучшении и стабилизации качества выпускаемой продукции, уменьшении экономических затрат, снижении влияния человеческого фактора на протекание технологического процесса.

Технологическая схема производства гексафторида урана (ГФУ) на Сублиматном заводе

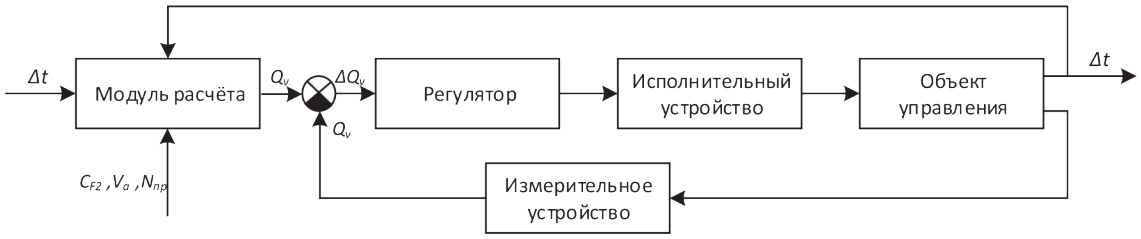


Рис. 1. *Функциональная схема САУ расходом хладагента производства ГФУ*

АО «Сибирский химический комбинат» включает процесс десублимации, в результате которого из состава технологического газа газообразный ГФУ осаждается в виде твёрдого продукта на поверхности трубчатки аппаратов десублимации. Ранее были выявлены недостатки действующего алгоритма управления аппаратами десублимации, выраженные в отсутствии учёта нагрузку на аппарат и состав перерабатываемого сырья, что приводит к нерациональному расходованию хладагента [1].

Охлаждение трубчатки требуется для создания условия десублимации ГФУ на её поверхности. Интенсивность десублимации и, соответственно, количество отводимого тепла хладагентом напрямую зависит от состава поступающего на вход аппарата технологического газа и проходящих внутри аппарат термодинамических процессов: фазовый переход ГФУ газ-твёрдое; охлаждение технологического газа до температуры фазового перехода; нагрев технологического газа от корпуса аппарата.

Предлагаемая САУ расходом хладагента позволит добиваться соответствия требуемого количества хладагента для текущей загрузке аппарата десублимации.

При построении системы автоматизированного управления расходом хладагента следует опираться на измеряемые на производстве технологические переменные. Проводить непрерывные прямые измерения состава и расхода поступающего на вход аппарата десублимации технологического газа не представляется возможной, ввиду отсутствия действующего измерительного оборудования. В разработанной САУ предлагается использование при вычислении управляющего воздействия косвенных технологических переменных: концентрация фтора на выходе пламенного реактора C_{F2}, обороты шнека загрузки сырья в пламенный реактор $N_{пр}$, расход анодного газа на входе пламенного реактора V_a. Вычисление неконтролируемых параметров выполняется в разработанном модуле. Данный модуль использует аналитические выражения, полученные в результате полного факторного эксперимента, проведённого на разработанном ранее программном комплексе моделирования двух технологических линий производства гексафторида урана [2].

Критерием управления и формирования управляющего воздействия Q_v является температура хладагента на выходе трубчатки аппарата десублимации. Задаваемая оператором величина изменения температуры хладагента Δt за время её движения через трубчатку определяет интенсивность термодинамических процессов. Стабилизация расхода хладагента обеспечивается ПИД-регулятором.

На рисунке 1 представлена функциональная схема разработанной САУ.

Разработанная система автоматизированного управления расходом хладагента аппарата десублимации производства гексафторида урана позволяет выполнять корректировку расхода хладагента исходя из текущей загрузки аппарата. Это позволит добиться экономии хладагента при сохранении качества выпускаемой продукции.

Список литературы

1. *А.В. Николаев, Н.С. Криницын, В.Ф. Дядик. Химия и химическая технология в XXI веке. Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 2017.– С.380–381.*
2. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016616086 от 06.06.2016 г.*

РЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА

Ю.А. Новиченко
Научный руководитель – к.т.н, доцент Л.А. Леонова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, novichenko_98@mail.ru.

Изучение процессов образования и роста костной ткани на поверхности имплантатов [1, 2], стоматологические исследования и исследования в области косметологии, подтверждают необходимость получения материалов, близких по структуре, строению и химическому составу к биогенным композитам [3]. Кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костной ткани является гидроксиапатит (ГА – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) [4]. Наличие данного биоминерала в естественных структурах способствует естественному обмену кальция в организме [5].

В современной промышленности для производства гидроксиапатита используется разное сырьё: кораллы, кости животных, минералы, яичная скорлупа. Наиболее ресурсоэффективным и экономически выгодным, является способ получения гидроксиапатита из яичной скорлупы птиц. Ресурсоэффективность заключается в том, что рано или поздно морские ресурсы (кораллы) и минералы истощатся, а яичная скорлупа – это отходы пищевой промышленности, которые можно использовать для производства новых материалов.

В связи с этим целью данной работы является поиск оптимального метода синтеза гидроксиапатита, с использованием биогенного источника кальция – скорлупы яиц птиц.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать гидроксиапатит кальция из скорлупы яиц птиц и фосфорной кислоты;
- изучить основные свойства полученных порошков;
- оптимизировать технологию.

Синтез образца гидроксиапатита был осуществлен из скорлупы яиц и ортофосфорной кислоты по методикам с молярным отношением кальция к фосфору 1,67 [5, 6]. Для получения оксида кальция, исходного компонента, необходимо было обработать скорлупу птиц. Очищенную и измельчённую яичную скорлупу подвергали кипячению в течение 30 минут в дистиллированной воде, далее скорлупу прокаливали при температуре 900 °С. Полученный оксид кальция смешивали с дистиллированной водой для получения гидроксида кальция. Образовавшуюся суспензию при комнатной температуре смешивали с раствором фосфорной кислоты для получения гидроксиапатита. Образец прокаливался при температуре 900 °С в течение одного часа для проведения дальнейших анализов.

Для идентификации полученного порошка использовали метод инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. При проведении ИК анализа спектра синтезированного материала, в сравнении с ИК спектром стандарта (естественного гидроксиапатита) были определены характерные пики для фосфатных и гидроксильных групп, что указывает на идентичность натуральному материалу.

Дальнейшая работа в исследовании процесса получения гидроксиапатита будет связана с корректировкой технологии и, в последствии, замене структурных составляющих гидроксиапатита на другие элементы, к примеру, серебра или стронция для придания материалу специальных свойств.

Список литературы

1. *Matsumoto T.,Tamine K., at al. // J. Ceramic Society of Japan, 2006.– №114.– P.760–762.*
2. *Melvin // J. Glimcher, 1959.– Vol.31.– №2.– P.359–420.*
3. *Lilley K.J., Gbureck U., et al. // J. of materials science: materials in medicine 2005.– Vol.16.– P.1185–1190.*
4. *Данильченко С.Н. // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка, 2007.– №2.– С.33–59.*
5. *Голощапов Д.Л. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011.– Т.13.– №4.– С.427–441.*
6. *Vikramjit S., Neeraj M. // International Journal of Science and Engineering Investigations, 2012.– Vol.1.– №3.– P.92–94.*

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Cs^{137} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И.А. Пивоваров
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivan271294@gmail.com

При работе ядерных энергетических установок образуется большое количество отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В настоящее время основным методом переработки ОЯТ является жидкостная экстракция. Образующиеся в процессе экстракции водные отходы (рафинаты) содержат в значительных количествах долгоживущий β-активный радионуклид Cs^{137}, который находит применение в различных отраслях науки и техники.

Выделение Cs^{137} целесообразно проводить как для снижения радиотоксичности рафината, что в дальнейшем облегчит его хранение, переработку и захоронение, так и для получения препаратов радиоцезия.

Сорбционное извлечение Cs^{137} имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Сорбенты:

- обладают высокой селективностью к извлекаемому иону металла;
- устойчивы в сильнокислой среде;
- устойчивы к окислению и восстановлению среды;
- устойчивы к жесткому γ-излучению;
- отработавшие сорбенты могут быть остеклованы или цементированы до неотделимой твердой формы для окончательного безопасного захоронения.

Изучение химических свойств и кристаллической структуры ферроцианидов позволило установить неравноценность связи атомов тяжелого металла и комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ионы водорода, щелочных металлов и ионы тяжелых металлов ферроцианидов способны к взаимному обмену в следующем порядке [1]:

$$Cs^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow H^+.$$

Целью работы является проверка применимости ферроцианидных соединений для извлечения Cs^{137} из высокоактивного рафината после экстракционной переработки ОЯТ.

Для экспериментов был использован модельный раствор высокоактивного рафината после экстракционной переработки ОЯТ, состав которого приведён в таблице 1.

Таблица 1. Модельный раствор высокоактивного рафината

Химическое соединение	Концентрация, мг/л
Азотная кислота	0,5 моль/л
Нитрат уранила	120
РЗЭ	1000
Нитрат цезия	350
Нитрат стронция	100

В качестве сорбента использовался двойной ферроцианид калия-меди $K_2Cu[Fe(CN)_6]$.

Сорбционная колонка, заполненная сорбентом, предварительно промывалась 5 колоночными объемами раствора азотной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Рабочая концентрация азотной кислоты для сорбционного выделения Cs^{137} соответствовала 0,2–0,5 М. На основании данных [2], модельный раствор пропускали через сорбционную колонку в размере 3 колоночных объемов. После насыщения сорбционной колонки ионами Cs^{137}, производилась промывка колонки раствором 3 М азотной кислоты в количестве 5 колоночных объемов. Для десорбции Cs^{137} в колонку подавали 8 М раствор азотной кислоты (не менее 15 колоночных объемов.). После этого проводился анализ десорбата на содержание цезия фотометрическим методом.

Установлено, что извлечение цезия двойным ферроцианидом калия-меди из модельного раствора высокоактивного рафината от экстракционной переработки ОЯТ составило до 99,2 %.

По результатам работы можно сделать вывод о том, что двойной ферроцианид калия-меди может быть использован для сорбционого извлечения Cs^{137} из высокоактивного рафината после экстракционной переработки ОЯТ.

Список литературы

1. *Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов.– М.: Наука, 1971.– 320с.*
2. *Несмеянов А.М. Радиохимия.– М.: Химия, 1978.– 560с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА $BaSO_4$ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА BaS_2O_3

Е.А. Пивоварова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 30, eap34@tpu.ru

Сульфат бария ($BaSO_4$) нашел применение в различных отраслях промышленности. Особое значение $BaSO_4$ имеет для радиохимии, где он используется для очистки различных растворов от радия. $BaSO_4$ может быть получен из тиосульфата бария ($BaS_2O_3 \cdot H_2O$) при его окислении в присутствии различных окислителей.

В настоящей работе для синтеза $BaSO_4$ использовали реакцию окисления водного раствора BaS_2O_3 с использованием пероксида водорода (H_2O_2) или УФ-излучения в присутствии кислорода воздуха.

При смешивании водных растворов, содержащих эквивалентное количество $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (чда) и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (чда), получали порошок $BaS_2O_3 \cdot H_2O$, который промывали спиртом и сушили на воздухе.

Полученный порошок $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ массой 1 г растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре t = 60 °C, охлаждали и получали насыщенный водный раствор BaS_2O_3 ($7{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Растворы, полученные после окисления BaS_2O_3, исследовали на нефелометре HACH 2100AN и pH-метре ИТАН.

Окисление BaS_2O_3 с использованием H_2O_2 (хч) проводили следующим образом. К 30 мл раствора BaS_2O_3 приливали 3 мл H_2O_2, перемешивали в течение 20 минут магнитной мешалкой. Концентрация H_2O_2 при этом составляла 36,5 %, 30 %, 25 %, 20 %, 15 %, 10 %, 7,5 %, 5 %, 2,5 %, 1 %, 0,5 %.

Дифрактограммы осадков, полученных при окислении BaS_2O_3 пероксидом водорода в водных растворах, получали на дифрактометре Rigaku Miniflex600. На дифрактограмме присутствуют интенсивные линии, принадлежащие только $BaSO_4$. Однако исследование полученных осадков методом ИК-спектроскопии показало, что при добавлении H_2O_2 с концентрацией до 25 % осадки содержат как $BaSO_4$, так и $BaSO_3$. Кроме этого результаты показывают, что наибольшая интенсивность рассеяния суспензии $BaSO_4$ наблюдается в случае добавления к раствору BaS_2O_3 25 % раствора H_2O_2. При уменьшении концентрации H_2O_2 интенсивность рассеяния суспензии уменьшается.

Измерение pH в суспензиях показало, что с увеличением концентрации H_2O_2 значения pH уменьшаются. Реакция окисления BaS_2O_3 с использованием H_2O_2 может быть описана уравнением:

$$BaS_2O_3 + 4H_2O_2 \rightarrow BaSO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

Для окисления BaS_2O_3 с использованием УФ-излучения 30 мл водного раствора BaS_2O_3 помещали под лампу и облучали в течение от 1 до 20 минут при комнатной температуре. В качестве источников УФ-излучения использовали эксимерные и ртутно-кварцевые лампы, излучающие в следующем диапазоне длин волн: 207 нм (KrBr-эксилампа), 222 нм (KrCl-эксилампа), 254 нм (ртутно-кварцевая лампа низкого давления), от 240 до 400 нм (ртутно-кварцевая лампа высокого давления).

Измерение интенсивности рассеивания полученных в результате фотолиза суспензий $BaSO_4$ показало, что при использовании в качестве УФ-источника KrCl-эксилампы наблюдаются наибольшие значения рассеяния. Также установлено, что с увеличением времени облучения pH раствора уменьшается. Окисление BaS_2O_3 кислородом воздуха при УФ-облучении может быть описано следующим уравнением:

$$BaS_2O_3 + 1{,}5O_2 + H_2O + h\nu \rightarrow BaSO_4 + H_2SO_3 \quad (2)$$

Для исследования зависимости интенсивности рассеяния суспензии $BaSO_4$ при различных температурах была выбрана лампа с длиной

волны 222 нм. Предварительно раствор BaS_2O_3 нагревали до температур соответственно 25, 35, 45 или 55 °С и после этого проводили облучение УФ-излучением с перемешиванием раствора.

Из полученных данных следует, что с увеличением температуры раствора BaS_2O_3 происходит снижение скорости фотоокисления BaS_2O_3, что по всей видимости связано с уменьшением концентрации кислорода в фотолизуемом растворе BaS_2O_3.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что наибольший выход $BaSO_4$ получается при окислении BaS_2O_3 пероксидом водорода. Однако при облучении BaS_2O_3 УФ-излучением получаются более устойчивые коллоиды $BaSO_4$.

$BaSO_4$ синтезированный непосредственно в растворе хлоридов редкоземельных элементов с использованием УФ-облучения BaS_2O_3 снизил значение γ-излучения с 189 Бк/л до 8,51 Бк/л. При этом снизилось содержание в растворе радиоизотопов калия, таллия, актиния, свинца, висмута, протактиния и особенно эффективно из раствора произошло удаление радия. Измерение радиоактивности растворов осуществляли при помощи сцинтилляционного бета-спектрометра МКГБ-01.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗНОГО КОЛЛЕКТОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ПЛАВКИ

И.П. Сандалов

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
Россия, п. Верхняя Пышма, пр. Успенский 131, i.sandalov@ezocm.ru

Благодаря уникальным свойствам платиновых металлов, они нашли широкое применение в качестве катализаторов в автомобильной, нефтяной и химической промышленности. Значительная стоимость платины, палладия и родия определяет высокий интерес к их переработке. В настоящее время одним из эффективных способов переработки отработанных катализаторов является плавка на железный коллектор [1].

Для переработки отработанных промышленных катализаторов и автокатализаторов с целью извлечения платиновых металлов, АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» ввел в эксплуатацию плазменную печь производства британской компании Tetronics. За первые шесть месяцев эксплуатации плазменной печи было переработано более 135 тонн платинорениевых и платиновых катализаторов, содержащих более 300 кг платины. Продукт плавки представляет собой сплав железа с кремнием.

Железный коллектор исследован на растровом электронном микроскопе. На рис. 1 при большом увеличении можно видеть светлые и темные области. По результату микро зондового анализа светлые участки состоят в основном из платины и олова (для Pt-Sn коллектора), темные же участки представлены железом и кремнием

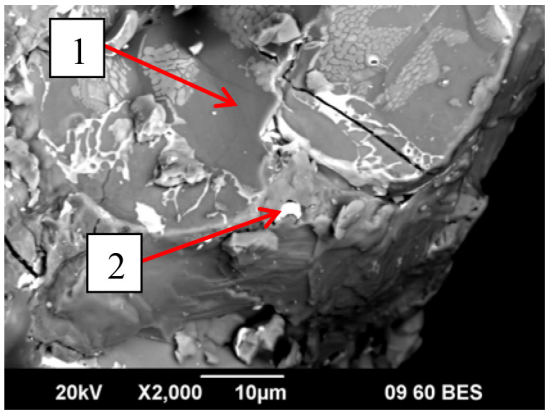


Рис. 1.

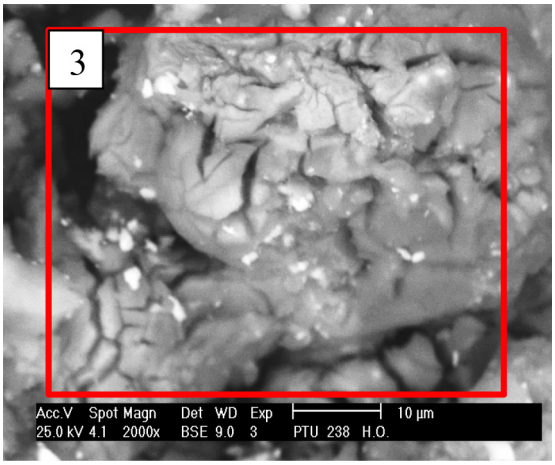


Рис. 2.

Таблица 1.

Объект	Al, %	Si, %	O, %	Fe, %	Sn, %	Re, %	Pt, %
1	0,32	14,76	0,03	83,45	0,69	0,10	0,83
2	0,46	0,68	0,01	9,63	48,06	0,09	38,68
3	1,32	43,68	54,52	0,42	0,04	0,02	0,12

(основой коллектора). Химический состав анализируемых областей представлен в таблице. На основании полученных данных определен фазовый состав коллектора, который представлен в виде разнообразных силицидов железа [2], а платиноиды находятся на границе фаз или представлены отдельными вкраплениями.

Для переработки данного материала проведены исследования по растворению основы коллектора – железа в различных минеральных кислотах – соляная, серная, азотная. Исследование процессов растворения в других кислотах не проводились, ввиду отсутствия возможности их использования на аффинажном производстве. После проведения первых опытов по растворению основы коллектора установлено, что главным недостатком использования данных кислот является большое количество нерастворенного остатка. При этом наилучший результат получен при использовании соляной кислоты взятой с избытком, 10–15 % от стехиометрии.

Дальнейшие исследования направлены на изучение разрушения связи железо–кремний. Для этого исследовано влияние окислительного обжига на растворение железа в соляной кислоте и последующее растворение остатка в царской водке, а так же определена оптимальная температура и время обжига. После чего извлечение металлов платиновой группы увеличилось более чем в 2 раза и достигло 85 %, при этом в 1,5 раза уменьшилось количество нерастворимого остатка до 30–40 %.

На рис. 2 можем видеть, что нерастворимый остаток после царско-водочного растворения имеет мелкие светлые включения, которые отличаются от исходного коллектора. По результатам микро зондового анализа (объект 3) можно сделать вывод, что основная часть нерастворенного остатка состоит из оксида кремния, который экранирует оставшуюся часть платины (светлые точки).

Для извлечения оставшегося количества платины проводится растворение оксида кремния в концентрированном растворе щелочи, а нерастворённой остаток после щелочного растворения отправляется на повторное растворение в царской водке. В результате извлечение составляет более 95 %, а масса нерастворимого остатка составляет менее 10 %.

Список литературы

1. *Масленицкий И.Н. Металлургия благородных металлов. Металлургия, 1987.– 432с.*
2. *Банных О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа, 1986.– 440с.*

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕНТАХЛОРИДА НИОБИЯ ИЗ ПУЛЬПЫ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Т.К. Сарсембеков
Научный руководитель – д.т.н. В.А. Козлов

АО «Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат»
Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Новая Согра 1, turarskoda@gmail.com

В последнее время во всем мире все больше увеличивается спрос на металлический ниобий. Потребление ниобия в 2016 г. в сравнении с 1993 г. возросло в 3 раза [1]. Ниобий находит все большее применение в различных областях промышленности: производстве стали и сплавов, электронике, химическом машиностроении и атомной энергетике [2].

Так как основные запасы сырья для производства ниобия находятся в зарубежных странах (Бразилия, Канада, Австралия) [3], все большее значение приобретает попутное получение нио-

Таблица 1. Элементный состав полученного порошка

Проба	Na, %	Al, %	K, %	Ti, %	V, ppm	Fe, %	Nb, %	Ta, ppm
N1	1,63±0,17	4,3±1,3	4,55±0,46	3,8±1,1	84±25	2,40±0,24	1,7±0,5	382±38
N2	2,20±0,22	5,3±1,6	6,01±0,60	3,2±1,0	95±29	3,12±0,32	3,0±1,0	530±53

бия при переработке комплексных руд и концентратов. Одним из видов такого сырья является ильменитовый концентрат – сырье для производства титана, содержащее 0,02–0,034 % Nb_2O_5. Полученный из этого концентрата титановый шлак перерабатывается хлорированием в расплаве солей щелочных металлов в присутствии углерода с получением технического тетрахлорида титана.

Целью данной работы является выделение концентрата пентахлорида ниобия, из пульпы оросительного скруббера – промпродукта производства тетрахлорида титана, в лабораторных условиях.

Изначально ниобий содержится в титановых шлаках в виде Nb_2O_5. При хлорировании титанового шлака в присутствии углерода относительно Nb_2O_5 протекает следующая реакция [4]:

$$Nb_2O_5 + 4Cl_2 + 2C = NbOCl_3 + NbCl_5 + 2CO_2 \quad (1)$$

$$(\Delta G = -395{,}8 - -384{,}6 \text{ кДж})$$

Часть не прореагировавшего Nb_2O_5 выводится с отвальным шламом. $NbOCl_3$ (темп. суб. 400 °C) накапливается в расплаве пылеосадительной камеры с солевой ванной (ПКС) (300–320 °C), $NbCl_5$ (темп. кип. 248,3 °C) в пульпе оросительного скруббера (ОС) (125 °C). Расплав ПКС состоит в основном из хлоридов алюминия и железа. При рабочих температурах в расплаве ПКС протекает реакция[4]:

$$NbOCl_3 + AlCl_3 = NbCl_5 + AlOCl \quad (2)$$

$$(\Delta G = -3{,}5 - -3{,}2 \text{ кДж})$$

Образовавшийся $NbCl_5$ также накапливается в пульпе ОС. Содержание Nb в пульпе достигает 7 %.

Таким образом, ниобий в производстве тетрахлорида титана, из титанового шлака распределяется по следующим промпродуктам: отвальный шлам → возгоны ПК → расплав ПКС → пульпа ОС, причем наибольшее его содержание наблюдается в пульпе ОС.

В качестве исходного продукта для выделения концентрата $NbCl_5$ использовалась пульпа $TiCl_4$, содержащая Nb не более 7 %. Две пробы пульпы в количестве 200 мл каждая разделялись на центрифуге СМ-6М. Осветленная часть сливалась, осадок отмывался от тетрахлорида титана с помощью четыреххлористого углерода. Полученный осадок прокаливался в тигельной печи при температуре 200–250 °C до образования однородной массы, которая была растерта. В результате получен светло-желтый порошок.

Произведен анализ проб полученного порошка методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Al, Ti, V, Nb) и нейтронно-активационного анализа (Na, K, Fe, Ta).

Как видно из полученного результата, содержание Nb в полученном концентрате составило 1,7–3 %, в пересчете на $NbCl_5$ – 4,9–8,7 %. По содержанию элементарного Nb полученный концентрат можно сравнить с лопаритом (2,8–3,5 % Nb) [2], однако следует учесть, что его выгодным отличием является хлоридный состав, который можно разделить простыми, мало затратными способами.

Полученный результат указывает на перспективность разработки технологии попутного извлечения соединений ниобия при производстве тетрахлорида титана методом хлорирования титансодержащего сырья в расплаве солей в присутствии углерода.

Список литературы

1. *National Minerals Information Center. Niobium (Columbium) and Tantalum Statistics and Information.*
2. *Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Маслова Е.С., Горенюк Ю.С. Химическая технология ниобия и тантала.– Томск: Издательство ТПУ, 2010.– 12–15с.*
3. *INFOMINE Research group. Обзор рынка ниобия в СНГ.– Москва, 2009.– 11с.– http://www.infomine.ru/files/catalog/47/file_47.pdf.*
4. *Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов.– Москва: Наука, 1966.– 20с.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРАММОНИЙНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. Смороков
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, wolfraum@yandex.ru

Термодинамический анализ химических реакций позволяет определять потенциальную возможность осуществления описываемого процесса на практике. Одновременно с этим, оценка переработки минерального или техногенного сырья с использованием тех или иных реагентов требует проведения большого количества расчетов, которые требуют большой массив данных, в частности изменение теплоемкостей компонентов от температуры.

Сложность оценки переработки минерального сырья состоит в описании потенциальных реакций не только исходных компонентов исходного материала с реагентом, но и оценки взаимодействия промежуточных или конечных продуктов реакций одних веществ с другими компонентами термодинамической системы.

Для решения такого рода комплексных задач возможно использование термодинамического моделирования, которое позволяет определить равновесное состояние системы с описанием важнейших с точки зрения химической технологии параметров, основываясь на значениях термодинамических величин компонентов.

Для оценки вероятности протекания фторраммонийного разложения лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения был применен программный комплекс «Селектор». Работа данного программного обеспечения в указанном процессе основана на минимизации свободной энергии Гиббса термодинамической системы [1].

Химический состав, на основе которого осуществлялось моделирование, представлен в таблице 1.

В основу моделирования были положены реакции взаимодействия компонентов системы с гидродифторидом аммония (1–8) в интервале температур от 150 до 210 °С, так как в данном интервале температур гидродифторид аммония проявляет наибольшую активность в качестве фторирующего реагента.

$$TiO_2 + 4NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_3TiF_7 + NH_3 + HF + 2H_2O \quad (1)$$

$$SiO_2 + 4NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_3SiF_7 + NH_3 + HF + 2H_2O \quad (2)$$

$$Fe_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3FeF_6 + 3H_2O \quad (3)$$

$$Al_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O \quad (4)$$

$$MgO + NH_4HF_2 \rightarrow MgF_2 + NH_3 + H_2O \quad (5)$$

$$CaO + NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + NH_3 + H_2O \quad (6)$$

$$ZrO_2 + 4NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_3ZrF_7 + NH_3 + HF + 2H_2O \quad (7)$$

$$Na_2O + NH_4HF_2 \rightarrow 2NaHF_2 + NH_3 + H_2O \quad (8)$$

Термодинамические данные, а именно изменение теплоемкости для многих фторраммонийных комплексных соединений в интервале температур от 150 до 210 °С, в литературных данных не приводятся. Для восполнения недостающих данных были рассчитаны теоретические значения теплоемкостей фторраммонийных комплексных соединений кремния, титана, алюминия, железа, которые были получены с использованием уравнения Неймана-Коппа.

Согласно полученным результатам, в области температур от 160 °С до 200 °С, термодинамическая устойчивость заявленных компонентов подтвердилась, за исключением кремния и титана. Данные элементы в приведенном интервале температур показали устойчивость в форме комплексного фторраммонийного соединения с 6 атомами фтора в координационной сфере ($(NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)SiF_6$). Согласно рентгенофазовому анализу, при вскрытии кремния и титана гидродифторидом аммония возможно образование как $(NH_4)_3SiF_7$ и $(NH_4)_3TiF_7$, так и $((NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)SiF_6$. Данный факт может быть объяснен условиями съемки, в частности комнатной тем-

Таблица 1. Химический состав лейкоксенового концентрата

Компонент	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	ZrO_2	Na_2O
Содержание, %	43,25	49,41	1,60	3,87	0,53	0,36	0,23	0,27

пературы. Исходя из выше описанного можно сделать вывод о потенциальном протекании следующих реакций при температурах ниже 160 °С:

$$(NH_4)_2TiF_6 + NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3TiF_7 + HF\uparrow$$
$$(NH_4)_2SiF_6 + NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3SiF_7 + HF\uparrow$$

Список литературы

1. *Тупицын А.А., Мухетдинова А.В., Бычинский В.А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов.– Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009.– 303с.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.Е. Тихонов, И.Ю. Новоселов
Научный руководитель – ассистент И.Ю. Новоселов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aet13@tpu.ru

Керамическое ядерное топливо из диоксида урана, имеет ряд существенных недостатков: низкую теплопроводность, высокую хрупкость, склонность к растрескиванию, достаточно короткий цикл использования, ограниченный ресурс изотопа уран-235 [1]. Это стало причиной замедления в последние годы развития атомной энергетики в ряде стран.

Перспективным направлением сегодня является создание дисперсионного ядерного топлива, которое характеризуется отсутствием контактов между частицами делящегося материала благодаря их равномерному распределению в матрице и обладает следующими преимуществами: высокой теплопроводностью и механическими свойствами, более полным выгоранием делящегося материала, высокой радиационной стойкостью и прочностью, локализацией продуктов деления [2].

Общими недостатками применяемых технологий получения сложных оксидных композиций из растворов (как правило, азотнокислых) являются: многостадийность, высокая стоимость переработки сырья, неравномерное распределение фаз, необходимость использования большого количества химических реагентов.

В то же время, технология синтеза оксидов в воздушной плазме обладает следующими преимуществами: одностадийность, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц [3, 4].

Следует отметить, что переработка азотнокислых растворов в плазме достаточна затратна. Для уменьшения энергозатрат прибегают к добавлению в состав растворов органического компонента, который, окисляясь в воздушной плазме, привносит дополнительную энергию, позволяя увеличить расход перерабатываемого раствора и, таким образом, увеличить выход целевого продукта.

В работе было проведено термодинамическое моделирование процесса плазмохимического синтеза сложных оксидных композиций из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), состоящих из делящегося материала (включения) и матрицы. В качестве делящегося включения рассматривался диоксид урана, в качестве материала матрицы – оксид магния, ацетон и этанол использовались в качестве органических добавок. Доля топливного включения в целевой сложной оксидной композиции выбиралась в пределах 95 %– 85 %, доля матрицы – в пределах 5 %– 15 %.

По результатам моделирования были рассчитаны оптимальные составы ВОНР на основе нитрата уранила, нитрата магния и этанола (ацетона), а также рассчитаны оптимальные режимы плазменной обработки ВОНР (соотношения ВОНР–воздух). Было показано, что при избытке воздуха, из исходных растворов образуются нецелевые продукты (UO_3, U_3O_8, U_4O_9), при недостатке – продукты неполного термического разложения углеводородов ВОНР (сажа). Показано,

что оптимальная доля воздуха варьировалась в промежутке 69 % – 71 %.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для расчета плазмохимического синтеза сложных оксидных композиций для дисперсионного ядерного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

Список литературы

1. *Скоров Д.М., Бычков Ю.Ф., Дашковский А.М. Реакторное материаловедение.– М.: Атомиздат, 1979.– 344с.*
2. *Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо.– М.: Техносфера, 2015.– 248с.*
3. *Космачев П.В., Власов В.А., Скрипникова Н.К. // Известия вузов. Физика, 2017.– Т.60.– №2.– С.46–50.*
4. *Новоселов И.Ю., Каренгин А.Г., Шаманин И.В., Алюков Е.С. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций // Ползуновский вестник, 2017.– Т.1.– №3.– С.142–148.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИКВИДУСА РАСПЛАВА $KF–KBF_4–B_2O_3–KReO_4$

А.А. Чернышев[1,2], А.П. Аписаров[1], С.П. Архипов[1,2], А.В. Исаков[1]
Научный руководитель – д.х.н. Ю.П. Зайков[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, info@ihte.uran.ru

[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, a.a.chernyshev@urfu.ru

В последние годы области применения рения расширяются, поэтому возникает необходимость разработки энергоэффективных методов получения металлического рения из промышленно добываемого сырья. В работах Исакова, описан метод получения металлического рения, путем электролиза расплава солей $KF–KBF_4–B_2O_3$ с добавлением рений содержащего сырья в виде перрената калия [1, 2].

Для модернизации технологии с целью снижения энергозатрат необходимо подобрать параметры ведения электрохимического процесса. Одним из таких параметров является рабочая температура электролита (расплава соли), которая напрямую связана с температурой ликвидуса. Поскольку в литературе отсутствует информация о температуре ликвидуса расплава $KF–KBF_4–B_2O_3–KReO_4$, в данной работе были проведены исследования направленные на определение температуры ликвидуса расплава в зависимости от концентрации перрената калия.

Температуру ликвидуса определяли методом дифференциального термического анализа [3] кривых охлаждения, для этого фиксировали изменение температуры расплавленной смеси в зависимости от времени при охлаждении электролита [4]. Методика измерения температуры первичной кристаллизации расплава описана в работе [4]. Начальную температуру расплава задавали выше на 150 °С предполагаемой точки первичной кристаллизации.

Экспериментальные данные, полученные методом термического анализа по определению температур первичной кристаллизации фторборатного расплава с добавками $KReO_4$ от 1 до 6 мас. % приведены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что добавка перрената калия увеличивает температуру первичной кри-

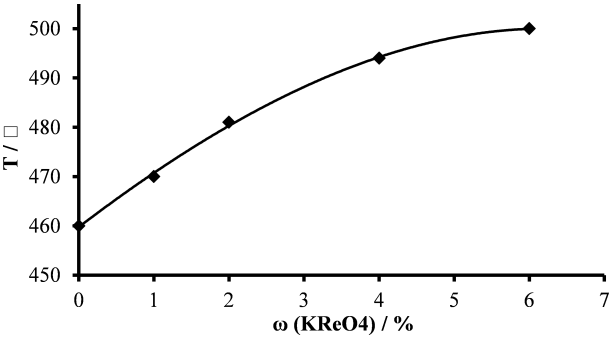


Рис. 1. *Температура первичной кристаллизации расплава в зависимости от массовой концентрации перрената калия*

сталлизации смеси, максимальное значение температуры наблюдается при концентрации $KReO_4$ 6 мас.% и составляют 500±1 °С. Для возможности аппроксимации температуры первичной кристаллизации на другие концентрации было выведено эмпирическое уравнение, следующего вида:

$$T = 460{,}39 - 12{,}072\omega(KReO) + 0{,}9451\omega(KReO_4)_2.$$

Методом дифференциального термического анализа кривых охлаждения определенны температуры первичной кристаллизации расплава $KF–KBF_4–B_2O_3$ с добавками от 1 до 6 мас.% $KReO_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение №14.578.21.0238., уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57817X0238.

Список литературы

1. *Chernyshev A.A. // Journal of The Electrochemical Society, 2018.– Vol.165(10).– P.D427–D431.*
2. *Чернышев А.А. // Патент России № 2677452, 2019.*
3. *Бакин К.Б. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2008.– Vol.1.– P.47–57.*
4. *Архипов П.А. // Расплавы, 2015.– №6.– С.43–50.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ

Е.И. Шашкина, Е.Л. Бойцова
Научный руководитель – старший преподаватель Е.Л. Бойцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shashkinaelenai@yandex.ru

В настоящее время достаточно большой интерес вызывают исследования биосовместимых покрытий на основе оксинитрида титана. Согласно исследованиям [1, 2] такие покрытия не только защищают металлическую основу стента-импланта от коррозии в среде биологических жидкостей, но и обладают низкой токсичностью. Кроме того, при взаимодействии биопокрытий с биологическими жидкостями человека, происходит выделение соединений со связью N–O. Оксид азота вовлечен в многочисленные биохимические и физиологические процессы живого организма.

Целью данной работы является электрохимическое исследование коррозионной устойчивости различных титановых покрытий в физиологических растворах.

Для получения исследуемых покрытий диоксида и оксинитрида титана была использована установка среднечастотного магнетронного осаждения «УВН-200МИ» (НИ ТПУ, г. Томск). Для нанесения применялся метод реактивного магнетронного распыления. Материалом подложки является медицинская сталь марки 316L (образцы – пластины 10×10×1 мм). Параметры напыления представлены в таблице 1 [3].

При формировании покрытий TiO_2 и TiO_xN_y соотношение парциального давления газов кислорода и азота в рабочей камере установки составило: $p(O_2)/p(N_2) = 1/1$.

Высокая коррозионная устойчивость титана и его сплавов не позволяет применить к ним весовой метод определения скорости коррозии. Самыми доступными и распространенными,

Таблица 1. Параметры напыления [3]

Материал катода	Ti	Сила тока	3 А
Давление в камере	0,1 Па	Скорость натекания рабочего газа	5 мл в минуту
Мощность	1 кВт	Расстояние между подложкой и магнетроном	100 мм
Температура подложки в процессе осаждения	120 °С	Время напыления	1 ч.

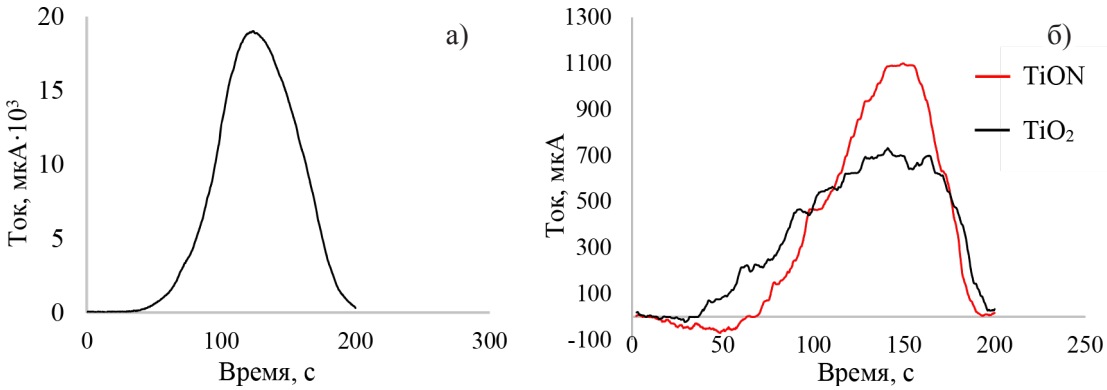


Рис. 1. *Потенциостатические кривые: а – стальной образец без покрытия; б – образцы с пленками TiON и TiO_2*

для исследования подобных покрытий являются электрохимические методы, в данной работе представлены результаты потенциостатического исследования.

Чтобы исследовать быстро протекающие электрохимические процессы на границе электрод-электролит необходимо проводится электрохимический анализ при помощи потенциостата ПИ-50-1. Коррозионное поведение покрытий определялось при температуре +28 °С в физиологическом растворе Рингера. Данные были получены при скорости развертки потенциала 10 мВ/сек.

В результате потенциостатических исследований были получены зависимости величины поляризующего тока от потенциала металла электрода в среде раствора Рингера (рис. 1).

Определив скорость коррозии поверхности покрытия можно установить факторы, лимитирующие коррозионный процесс и вести дальнейшую работу по уменьшению коррозии.

Исследование показало, что образцы, с нанесенной пленкой диоксида титана, устойчивы к коррозии в среде физиологических растворов, а допинирование оксида титана азотом, существенно улучшает показатели коррозионной устойчивости несмотря на то, что добавка азота при напылении покрытия вводилась не с целью повышения коррозионной устойчивости.

Список литературы

1. *Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пустовалова А.А. и др. // Известия вузов.Физика, 2013.– Т.56.– №10.– С.35–40.*
2. *Pohrelyuk I., Yaskiv O., Cunha L. //Proceedings of the XI Int. Conference "Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Structural Materials", 2012.– Vol.1.– P.469–474.*
3. *Бойцова Е.Л., Леонова Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития, 2018.– №4.– С.443–447.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

В.А. Ярчук
Научный руководитель – к.т.н. Ф.А. Ворошилов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vasyan.yarchuk.vas@gmail.com

Значительная часть золота (50–90 %) находится в труднообогатимых (упорных) рудах и концентратах (тонковкрапленно в сульфиды и породообразующие минералы, покрыто пленками и рубашками). Для извлечения золота из таких руд, требуются сложные технологии. Существует много методов излечения золота, но цианирование является наиболее распространенным промышленным способом извлечения драгоценных металлов. По различным оценкам от 75 % до 85 % мировой добычи золота связано с использованием технологии цианирования, основы которой были разработаны в начале 90-х годов 19 века [1].

Сущность процесса заключается в выщелачивании драгоценных металлов цианидами (в основном NaCN) в присутствии кислорода:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Измельченную руду или концентрат обрабатывают водным раствором цианистого натрия с перемешиванием, процесс идет в течение 6–48 часов или просачиванием раствора в течение 5–7 суток с последующей промывкой. Далее из полученного раствора золото выделяют с помощью ионообменных смол или полуактивированного древесного угля. Возможно также применение жидкостной экстракции в органических растворителях.

Высокая токсичность цианистых растворов, их вредное воздействие на окружающую среду обусловливает необходимость поиска эффективных альтернативных химикатов-растворителей золота [2].

Галоген-галогенидные (фтор-фторидные, бром-бромидные, хлор-хлоридные и йод-йодидные) растворы могут быть применены для выщелачивания золота и серебра. Выщелачивание золота основано на образовании, золото-галогенидных комплексов, например, золото-хлоридного [2]:

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl \rightarrow 2H[AuCl]$$

Тиокарбамидное выщелачивание проводят в присутствии достаточно мягкого окислителя, способного окислить драгоценные металлы, но не окисляющего тиокарбамид (обычно водорастворимые соли Fe^{3+} или дисульфид формамидина). Процесс растворения золота в присутствии Fe^{3+}:

$$2Au + 2CS(NH_2)_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow \{Au[CS(NH_2)_2]_2\}_2(SO_4) + 2FeSO_4$$

Извлечение золота с применением тиосульфата:

$$4Au + 8Na_2S_2O_3 + 2H_2O + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Na_3[Au(S_2O_3)_2] + 4NaOH$$

Извлечение золота с применением сульфита:

$$4Au + 8K_2SO_3 + 2H_2O + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4K_3[Au(SO_3)_2 + 4KOH$$

Извлечение золота с применением гипохлорида:

$$2Au + 3NaOCl + 3HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2H[AuCl] + 3NaCl + 3H_2O$$

Извлечение золота с применением царской водки:

$$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Целью данной работы является подобрать наиболее благоприятный метод извлечения золота для определенной руды с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализов.

При этом сначала необходимо узнать начальное содержание золота в концентрате с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа и стандартного раствора.

Далее провести вскрытия руды вышеперечисленными способами и оценить степень вскрытия. Оценку вскрытия руды будем также оценивать на рентгенофлуоресцентном приборе. Затем провести экономические характеристики по применяемым методам. Сделать вывод.

Список литературы

1. *Барченко В.В. Технология гидрометаллургической переработки золотосодержащих флотоконцентратов с применением активных углей.– Чита: Поиск, 2004.– 242с.*
2. *Федеральное агенство по техническому регулированию и метрологии. Добыча драгоценных металлов.– М.: Бюро НДТ, 2017.– 143с.*
3. *Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра.– М.: МИСиС, 2001.– 336с.*
4. *Масленицкий И.Н., Металлургия благородных металлов, 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Металлургия, 1987.– 432с.*
5. *Лодейщиков В.В. Упорные золотые руды и основные принципы их металлургической переработки. Гидрометаллургия золота.– М., Наука, 1980.*

Секция 6 Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД В ПРОИЗВОДСТВЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.В. Мананков

Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, mav.39@mail.ru

История нас учит, что смена общественного сознания и особенно мировоззренческой парадигмы происходит сложно и длительно. Показательно в этом отношении последнее столетие. Численность населения планеты выросло в 5 раз, а энергетический потенциал производства – в 1000 раз. Потребление природных ресурсов и накопление многотоннажных промышленных отходов в рамках отраслевой экстенсивной экономики весь XX в. росло по экспоненте. Нагрузка на биосферу увеличилась в десятки раз, превысив пределы самоочистки экосистем во всех урбанизированных зонах., особенно в мегаполисах.

Развитие учения о ноосфере и реализация концепции устойчивого развития, принятой мировым сообществом, происходит на фоне ускоренного роста дефицита всех экологических функций геологической среды, в том числе и ресурсной. Природные ресурсы весь прошлый век практически доставались с помощью миграционного механизма, представляющего в истории человечества первый механизм преодоления глобального кризиса [1]. Для него характерно изучение закономерностей формирования природных месторождений полезных ископаемых и интенсивная геологоразведка и добыча.

Но технологический уровень отстает в развитии, этому способствовала и отраслевая экономика. Из разведанных и добытых ресурсов, после их переработки, КПД их использования не превышает 3–7%. А доминирующая масса – промышленные отходы. Для различных рудных месторождений разработан коэффициент технофильности металлов. С его помощью установлено, что чем больше добываем данного металла, тем больше его потери, учитывая все стадии его жизненного цикла. В итоге, к концу века пришло осознание ускоряющегося кризиса природных ресурсов. Человек проводит, как бы, глобальный эксперимент по выживанию в собственных отходах. Ответ очевиден, ибо в биосфере все наоборот.

Для преодоления кризиса, сохранения биосферы, как показывает анализ истории, человек должен совершенствовать технологии (второй – неотехнологический механизм, выработанный в истории человека). Он подразумевает коренную перестройку структуры ресурсного потребления, включая инновационные подходы к изучению химического и минерального состава промышленных отходов, их комплексного безотходного использования. Например, из террикоников Абагурской фабрики обогащения железных руд (около г. Новокузнецка) можно извлекать 46 металлов, накопленных здесь за многие десятилетия. На Ачинском глиноземном комбинате, построенном по технологии, разработанной профессорами ТГУ – минералогом И.К. Баженовым и химиком А.П. Бунтиным из промышленных отходов, с привлечением японской техники извлекают редкие и рассеянные металлы (Ga, Ge и др.). Основная масса отходов – прекрасное сырье для суперцементов, керамики, ситаллов, способных найти применение в космосе, новой технике и ВК. Не терпят отлагательств и золо-шлаковые отходы ТЭЦ, из которых можно извлекать многие классы металлов, начиная с радиоактивных, а силикатная часть – сырье для многофункциональных материалов

(конструкционных, теплоизоляционных).

Мы многие годы занимались этими проблемами. Создали банк данных промышленных отходов практически всех предприятий бывшего СССР, разработали их петрогеохимическую классификацию с 8 классами. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований созданы физико-химические основы ресурсо-энергосберегающих технологий комплексной переработки для каждого класса отходов. Создан новый класс стеклокристаллических материалов-сикамов. Проведены опытно-заводские испытания. Материалы нашли применение в энергетической, химической, строительной, горнодобывающей и др. отраслях. Расчеты показывают, что с помощью данного механизма, предполагающего полную комплексность, можно, в первом приближении, более чем на четверть сократить потребность в природном минеральном сырье [2].

Список литературы

1. *Мананков А.В. Основы экологии. Теория, факторы, законы, кризисы и их преодоление.– Томск: Изд-во ТГАСУ, 1998.– 268с.*
2. *Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья.– Томск: Изд-во ТГУ, 2002.– 168с.*

ОЧИСТКА БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦИИ

В.А. Байкалова, Т.С. Лалетина, О.А. Акентьева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.И. Полежаева

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, piv-80@mail.ru

Коагуляция – это физико-химический метод очистки сточных вод. Сущность метода заключается в укрупнении дисперсных частиц в результате их дестабилизации, обусловленной потерей заряда. В очистке сточных вод её применяют для ускорения процесса седиментации тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция эффективна для очистки от частиц 1–100 мкм. Коагулирующим действием обладают ионы, по знаку противоположные заряду коллоидных частиц, причем коагулирующая сила тем больше, чем выше валентность иона-коагулятора (правило Шульце-Гарди) [1]. При концентрационной коагуляции индифферентными электролитами наблюдается два явления: 1) ионный обмен между вводимыми ионами-коагуляторами и противоионами диффузного слоя, 2) сжатие диффузной части двойного электрического слоя и переход противоинов из диффузного слоя в адсорбционный в результате увеличения ионной силы раствора. За счёт электростатического эффекта сжатия двойного электрического слоя и связанного с ним уменьшения величины ζ-потенциала происходит коагуляция [2].

Практически применяют коагулянты: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $FeSO_4$ [3]. В результате гидролиза они образуют хлопья гидроксидов, которые адсорбируют коллоидные частицы и происходит совместное осаждение. Дозировка сульфата алюминия: 100–300 г/см^3 для сточной воды. Сточная вода и раствор коагулянта смешиваются в турбулентном режиме в смесители, затем поступают в камеру хлопьеобразования, где происходит слипание и укрупнение частиц. Сюда можно добавить флокулянты. Молекулы этих веществ адсорбируются на коллоидных частицах, образуя трехмерные структуры, скорость осаждения увеличивается. Из флокулянтов наиболее употребительны: неорганические – активная кремнекислота $xSiO_2 \cdot yH_2O$, органические – крахмал, полиакриламид.

В работе представлены результаты очистки бытовых сточных вод Красноярска из коллектора «Красноярский жилищно-коммунальный комплекс» в декабре 2018 г. Схема коагуляции включала следующее: к 10 мл воды с pH = 5 при постоянном перемешивании с целью максимального взаимодействия активного вещества и примесей добавляли 10 мл раствора коагулянта – сульфата алюминия. Коагуляцию усиливали введением 10 мл 20% раствора хлорида натрия. Отстаивание образовавшегося осадка-коагулята проводили в течение суток. Оптическую плот-

ность образцов определяли с помощью прибора КФК-2МП. Оптическую плотность образцов измеряли относительно дистиллированной воды, с использованием кюветы с толщиной слоя 1 см (λ=440 нм). Мутность τ рассчитывали по формуле [4]:

$$\tau = 2{,}3D/l, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность; τ – мутность системы, см$^{-1}$; l – толщина слоя системы, см.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Уравнение для интенсивности света I_p имеет вид [4]:

$$I_p = I_0 k\nu\upsilon^2 = I_0 kc\upsilon, \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; k – константа; $c=\nu\upsilon$ – объёмная концентрация дисперсной фазы.

Мутность $\tau = I_p/I_0$ пропорциональна объемной концентрации дисперсной фазы и объему частицы, следовательно, по величине мутности можно судить о степени очистки воды. В результате проведенных исследований установлено, что мутность неотфильтрованной воды после обработки коагулянтом, сульфатом алюминия, уменьшилась в 41 раз, отфильтрованной – в 18 раз, это свидетельствует об эффективности коагуляционного метода очистки бытовых сточных вод.

Таблица 1. Экспериментальные данные оптической плотности и мутности исследуемых образцов бытовой сточной воды

Образец воды	D	τ
неотфильтрованная	1,408	3,2384
после коагуляции	0,034	0,0782
отфильтрованная	0,141	0,3243
после коагуляции	0,008	0,0184

Список литературы

1. *Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии.– Л.: Химия, 1974.– 416с.*
2. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия.– М.: Высшая школа, 1990.– 487с.*
3. *Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами.– М.: Наука, 1977.– 356с.*
4. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского.– М.: Химия, 1986.– 216с.*

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ

Е.А. Бондаревич, В.П. Моисеев, А.А. Акимов

Читинская государственная медицинская академия
Россия, г. Чита, ул. Горького 39а, bondarevich84@mail.ru

Добыча минеральных ресурсов сопряжена со значительным перемещением горных пород и разрушением почвенного покрова. Эта деятельность человека крайне негативно сказывается на экосистемах как в районе добычи сырья, так и на сопряженных территориях. Одним из важнейших негативных факторов при промышленном освоении месторождений является интенсивное поступление в поверхностные слои почв и горных пород экотоксикантов – тяжелых металлов. На территории Забайкальского края отмечается более 20 крупных техногенных аномалии, связанные с деятельностью горно-обогатительных комбинатов и промыслов [1]. Одной из наиболее длительно осваиваемых районов является территория в окрестностях с. Нерчинский Завод, где начиная с 1704 г. началась разработка серебросвинцовых руд и было получено первое серебро и золото в Российской империи [2]. Однако наибольшее воздействие на ландшафт района оказал Благодатский рудник, запущенный в эксплуатацию в 1955 г. [3], на котором перерабатывались полиметаллические руды и получали свинцовый и цинковый концентраты.

Цель. Изучить химический состав растений, собранных на территории Благодатского рудника, и выявить особенности накопления тяжёлых металлов в них.

Материалы и методы. Растения 8 видов были отобраны в июне 2018 года в окрестностях

с. Нерчинский Завод, на территории Воздвиженского месторождения Благодатского рудника. После мокрого озоления проб растительных образцов тяжелые металлы (Zn, Cd, Pb и Cu) определяли методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе «ТА-Универсал». Статистическая обработка проводилась в программе ТА-Lab и рассчитывалось среднее содержание и ошибка среднего.

Результаты и их обсуждение. Основным источником поступления тяжелых металлов в растения является почва. Размеры перехода их в растения являются сложной функцией, зависящей от влияния многих факторов: концентрации загрязнителей в почве, свойств почвы, видовых особенностей растений, условий произрастания, погодно-климатических особенностей района исследования и др. Вместе с тем диапазон варьирования значений весьма широк. Однако в условиях воздействия техногенеза отмечается превышение уровня ПДК и наличие превышение порога токсичности пределов накопления цинка, кадмия, свинца и меди.

При анализе данных, полученных в ходе исследования, было выяснено, что наибольшее содержание цинка было в молодых побегах берёзы – 1853±614 мг/кг. ПДК цинка в пищевых продуктах составляет 10,0 мг/кг и этот показатель превышен в 185,3 раза. Однако в листьях этого же растения содержание цинка оказалось гораздо меньшим – 20±7 мг/кг.

Наибольшее содержание кадмия отмечалось в листьях смолёвки енисейской – 43,5±140 мг/кг (ПДК в пищевых продуктах 0,03 мг/кг), и превышает ПДК в 1450 раз. В цветках содержание кадмия составляет 2,1 мг/кг. Наибольшее содержание свинца наблюдалось также в листьях смолёвки енисейской – 143±50 мг/кг (ПДК 0,5 мг/кг), что превышает гигиенический норматив в 286 раз. В других органах этого вида содержание было гораздо меньшим – в стеблях 0,45 мг/кг, в цветках 4,7 мг/кг.

Наибольшее содержание меди так же отмечалось у смолевки енисейской, в корнях растения было до 232±88 мг/кг, что превышало ПДК в 23,2 раза (ПДК 10 мг/кг).

Таким образом, выявлено, что только ряд видов растений интенсивно накапливает в своих органах экотоксиканты. Смолевка енисейская относится к роду растений, многие из которых характеризуются как активные накопители тяжелых металлов и их относят к группе гипераккумуляторов и аккумуляторов ксенобиотиков.

Список литературы

1. *Михайлова Л.А., Солодухина М.А. Природные и антропогенные биогеохимические провинции Забайкальского края // Современные проблемы науки и образования, 2001.– №5.– С.310–322.*
2. *Морозов И.В. Нерчинский Завод / Электр. энцикл. Забайкалья.– http://ez.chita.ru/encycl/concepts/?id=4567 [дата обращения 19.02.2019].*
3. *Быбин Ф.Ф. Благодатский рудник / Электр. энцикл. Забайкалья.– http://ez.chita.ru/encycl/concepts/?id=4254 [дата обращения 19.02.2019].*

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛАУКОНИТА И ГРАВИЯ В ОТНОШЕНИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Г.Д. Вачадзе, И.В. Мартемьянова
Научный руководитель – к.х.н. Е.В. Плотников

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

Важнейшим санитарно-гигиеническим критерием, который проходит строгий контроль, является наличие в воде микробиологических загрязнителей. Поэтому одной из важнейших задач является изучение свойств и создание эффективных сорбционных материалов для удаления микробиологических загрязнителей из воды [1].

Таблица 1. Результаты оценки эффективности адсорбентов при извлечении из воды бактерий *E.coli*

Начальная концентрация бактерий, КОЕ/мл	Фракционное соотношение сорбента, %.	Глауконит. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл	Цеолит. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл	Гравий. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл
$2{,}5 \cdot 10^7$	(≤0,1/0,1–0,5 мм) – 20/80	0	0	0
	(≤0,1/0,1–0,5 мм) – 10/90	$7 \cdot 10^4$	$1{,}7 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$

Главной целью данного исследование является сравнительная оценка сорбционной эффективности различных фракций, модифицированных глауконита, цеолита и гравия при очистке воды от биоконтаминантов. Основным материалом при выполнении исследовательской работы послужил глауконит, добытый в Бакчарском районе Томской области. В качестве тестового параметра оценивалось содержание в воде бактерий E. coli. В ходе работы также была произведена оценка пропускной способности взятых нами сорбентов. Исследуемые сорбенты на основе глауконита (Бакчарское месторождение), цеолита (Бакчарское месторождение) и гравия (Бакчарское месторождение) загружались в засыпной фильтровальный модуль (стеклянная трубка, длина 150 мм, внутренний диаметр 8 мм), в количестве от 5 до 10 г, в определенном фракционном соотношении. Для получения необходимой фракции сорбенты механически измельчались, затем просеивались через соответствующие сита. Модификация производилась химическими методами. Модельная бактериальная суспензия готовилась на водопроводной воде, в которую вносилась культуры *E. Coli* до достижения конечной концентрации в $2{,}5 \cdot 10^7$ КОЕ/мл. Бактериальная суспензия пропускалась через фильтровальный модуль с исследуемым материалом под действием перистальтического насоса. При пропускании 100 мл опытного раствора через фильтр отбирается проба в стерильных условиях.

Для определения микробиологических агентов в пробе переносили исследуемый материал (методом Коха) на чашки Петри с подготовленной питательной средой на основе МПА, которые в дальнейшем помещались в термостат при 37 °C. После 24 часов определялось число зараженных областей, которое выражалось колониеобразующими единицами (КОЕ) в 1 мл образца. Результаты по очистки модельного раствора фильтрами на основе разных наполнителей в динамике представлены ниже в таблице 1.

Было показано, что различные фракции всех исследованных сорбентов продемонстрировали умеренную эффективность по очистке воды от бактерий. При этом только при пропускании бактериальной суспензии через фильтры с фракционным соотношением 20/80 наблюдалось полное извлечение микроорганизмов. Поверхностная модификация сорбентов позволила очистить модельный раствор до допустимых нормативов к питьевой воде. Было выявлено, что модифицированный глауконит обладает лучшими сорбционными свойствами относительно других материалов. В результате проведённых исследований изготовленных нами фильтров установлено, что глауконит Бакчарского месторождения имеет перспективы применения в качестве эффективного фильтровального материала, а модификация поверхности позволяет усилить сорбционные свойства материалов.

Список литературы

1. *E. Plotnikov, I. Martemianova, D. Martemianov, S. Zhuravkov, T. Kan, O. Voronova. The study of surface parameters and sorption properties of aerated concrete-based sorbents for water purification from E. Coli bacteria // Journal of Materials and Environmental Science, 2016.– 7(11).– 3944–3948.*

НОВЫЙ ТИП СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.А. Власенко
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Корчевин
Ангарский государственный технический университет
665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского 60, tep@angtu.ru

Одной из глобальных экологических проблем современности является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами [1]. Поскольку тяжелые металлы поступают в окружающую среду, прежде всего, со сточными водами, для решения этой проблемы необходимо тщательная очистка сточных вод [2]. Среди разнообразия методов важное место уделяется адсорбционному извлечению тяжелых металлов [1–4]. Однако сдерживающим фактором на пути широкого использования адсорбционных технологий в очистке сточных вод является отсутствие доступных и эффективных сорбентов [5].

По своему токсическому действию тяжелые металлы относятся к тиоловым ядам [6], которые блокируют серосодержащие группы белков, ингибируя выполнение ими физиологических функций. Эта блокировка осуществляется путем координации ионов металла на атомы серы, которая отмечена и на модельных сераорганических соединениях [7] и служит важным подходом для создания серосодержащих сорбентов. Перспективным направлением в создании новых сорбентов, содержащих серу, является использование отходов других производств. Для создания новых типов сорбентов нами использован многотоннажный отход лесохимии – лигнин, который был подвергнут предварительному хлорированию с помощью хлорной воды. Хлорлигнин совместно с винилиденхлоридом вводили в поликонденсацию с сульфидом калия. Сульфид калия был получен из элементной серы (техногенный отход металлургической и нефтехимической промышленности) и щелочного раствора гидразингидрата, в соответствии со следующей схемой [8]:

$$2S + 4KOH + N_2H_4 \cdot H_2O \rightarrow 2K_2S + N_2 + 5H_2O.$$

Поликонденсацию винилиденхлорида ($CH_2=CCl_2$), хлорлигнина и сульфида калия схематично можно представить следующим образом, схема 1.

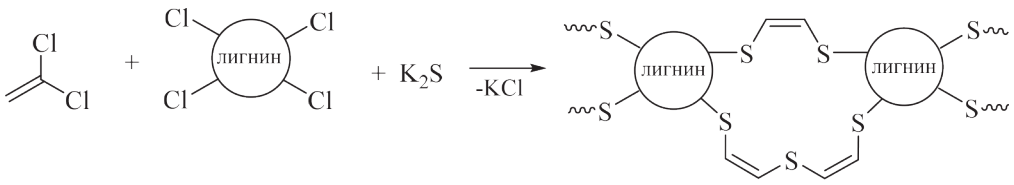


Схема 1.

Отличительным признаком синтезированного сорбента является наличие в его составе фрагментов с двойной связью , которые за счет электронов обеспечивает дополнительное координационное взаимодействие поверхностных атомов сорбента с ионами металлов, что облегчает их извлечение из водных растворов. Сорбционная активность синтезированных сорбентов была исследована на модельных растворах солей тяжелых металлов. Предварительные эксперименты показали, что полученные сорбенты, содержащие 5–11% серы показывают следующую адсорбционную емкость по ионам: Ni^{2+} 140–160 мг/г, Zn^{2+} 100–190 мг/г, Cd^{2+} 80–120 мг/г, Pb^{2+} 80–150 мг/г, Cu^{2+} 40–60 мг/г.

Таким образом, разработан подход к синтезу новых типов сорбентов, которые достаточно эффективно извлекают металлы-загрязнители из водных растворов.

Список литературы

1. *Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века.– М.: РУДН, 2002.– 140с.*
2. *Ветошкин А.Г. Основы процессов инженерной экологии. Учебное пособие.– СПб.: Лань, 2014.– 512с.*
3. *Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды.– Л.: Химия, 1982.– 168с.*
4. *Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды.– М.: Химия, 1989.– 512с.*
5. *Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы.– М.: КолосС, 2009.– 183с.*
6. *Тарасов А.В., Смирнова Т.В. Основы токсикологии.– М.: Маршрут, 2006.– 160с.*
7. *Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия Учебное пособие.– М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.– 487с.*
8. *Баранова М.А., Чернышева Е.А., Корчевин Н.А. Адсорбционная технология очистки сточных вод от соединений кадмия // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета, 2018.– Т.1.– №15.– С.3–7.*

О СВЯЗИ ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ С ТОКСИЧНОСТЬЮ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

И.Р. Галиев, В.Е. Епишкин

Тольяттинский государственный университет
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская 16, sbs777@yandex.ru

В настоящее время среди существующих методов исследования процесса сгорания углеводородных топлив наиболее простым и дешёвым является метод ионизационных зондов, в основе которого лежит явление химической ионизации фронта пламени. Многочисленными исследованиями отмечено, что явление химической ионизации протекает одновременно с процессом сгорания и характеризует интенсивность химических реакций во фронте углеводородного пламени. Данный факт говорит о широких возможностях прикладного использования явления химической ионизации фронта пламени в исследовании и диагностики процессов в камерах сгорания энергетических установок. Несмотря на многочисленные исследования в данной области остается малоизученной связь химической ионизации углеводородного пламени с токсичностью продуктов сгорания. Решение данной научной задачи откроет новые области применения ионизационных зондов в системах управления сгорания топлива.

Целью работы являлось экспериментальное определение связи химической ионизации углеводородного пламени с токсичностью продуктов сгорания (т.е. концентрацией несгоревших углеводородов).

Исследования проводились на камере сгорания переменного объема. В качестве топлива использовался метан. Химическая ионизация пламени, оцениваемая электропроводностью пламени, определялись экспериментально с использованием метода ионизационных зондов [1]. Для варьирования исследуемых величин при проведении экспериментов изменялось соотношение топливо/воздух, а также в топливо добавлялась промотирующая добавка водорода в количестве 58%. Определение концентрации токсичных компонентов (т.е. несгоревших углеводорода) в продуктах сгорания осуществлялось газоанализатором.

В результате проведенных экспериментов была построена зависимость изменения химической ионизации пламени и концентрации несгоревших углеводородов (CH) при варьировании соотношением топливо/воздух и концентрации промотирующей добавки, рисунок 1. На рисун-

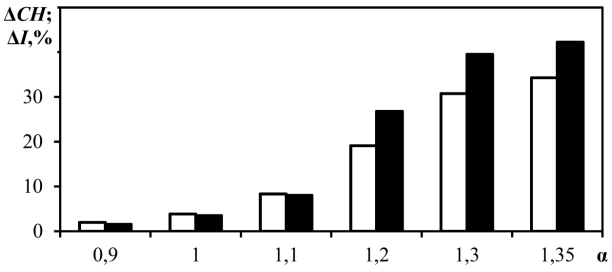


Рис. 1. *Изменение концентрации CH и химической ионизации пламени от коэффициента избытка воздуха (α) и концентрации водорода: □ – ΔCH; ■ – ΔI*

ке видна схожесть изменения концентрации СН и ионизации пламени. Это объясняется тем, что увеличение ионизации пламени свидетельствует об увеличении интенсивности химических реакций во фронте пламени, в результате увеличивается полнота сгорания топлива в объеме камеры сгорания и в пристеночном слое. А как известно именно не догорание топлива является основной причиной образования несгоревших углеводородов.

Схожая тенденция была выявлена при анализе экспериментальных данных, полученных на бензиновом двигателе [2]. В частности, обнаружена обратная связь концентрации СН с амплитудой ионного тока – увеличение ионного тока сопровождалось снижением СН. Отмечено также, что чем меньше было соотношение топливо/воздух, тем ярче проявлялась найденная закономерность. Это говорит о достоверности полученных результатов и их применимости для камер сгораний разных конструкций, использующих разное углеводородное топливо.

Статья публикуется при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках программы назначения стипендии Президента РФ для молодых ученых.

Список литературы

1. *Galiev I.R., Shaikin A.P., Ivashin P.V., Bobrovskij I.N. // IEEE, 2018.– №978-1-5386-7386-7.3*
2. *Ивашин П.В. Дис. ... к.т.н.– Тольятти, 2004.– 152с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА РФС

А.В. Головин, Я.А. Масютин, Д.В. Ильющенко, Д.И. Мальков, А.С. Ананян
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Я.А. Масютин

Институт живых систем
Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
Россия, г. Калининград, ул. Университетская 2, abisls@kantiana.ru

Городские почвы испытывают значительное техногенное воздействие, составной частью которого является загрязнение тяжелыми металлами (ТМ). Отсутствие единого, общепринятого определения ТМ создает некоторые трудности их определения. Как правило, к ТМ относят металлы с атомной массой >50 или плотностью >8000 кг/м^3: железо Fe, кадмий Cd, свинец Pb, никель Ni, марганец Mn, хром Cr, мышьяк As, ртуть Hg, медь Cu и др. При избыточном попадании в окружающую среду ТМ ведут себя как токсиканты и экотоксиканты. ТМ не подвергаются существенной физико-химической и биологической деградации, из-за чего они накапливаются в поверхностном слое почвы и в течение длительного времени могут оставаться доступными для корневого поглощения растениями, тем самым включаясь в миграцию по трофическим путям [1–4]. На территориях крупных городов можно выделить следующие источники ТМ: промышленные предприятия, транспорт, котельные, бытовые отходы и др.

Целью настоящей работы является изучение влияния антропогенных факторов на изменение содержания ТМ в системе почва-растение. В качестве объектов исследования были выбраны пробные площадки на территории Калининградской области: территория парка Макса Ашманна (ПАРК), территория вблизи Калининградской ТЭЦ-2 (ТЭЦ) и лес вблизи посёлка Дубровка Багратионовского района Калининградской области (ЛЕС). На каждой пробной площадке методом «конверта» были отобраны растительные и почвенные пробы. Почвенные пробы сразу были очищены от растительных остатков и представителей беспозвоночных, в дальнейшем высушены, размолоты и просеяны (диаметр сита – 0,2 мм). Методом квартования была выведена средняя проба. Растительные пробы представляли собой следующие виды растений: золотарник канадский (*Solidago canadensis*), чертополох колючий (*Carduus acanthoides*), крапива двудомная (*Urtica dioica*). Они были разделены на корни, стебли и листья; промыты и высушены в термостате с принудительной вентиляцией при температуре 40–50 °C. После полного высушивания пробы были измельчены до мелкодисперсной консистенции. Из порошкообразных проб под

давлением 100 Па были спрессованы таблетки-излучатели на подложке из борной кислоты. Методом РФС на приборе «Спектроскан МАКС-GV» было определено содержание ТМ в пробах. По полученным данным были рассчитаны: коэффициент задержки, коэффициент концентрирования, интенсивность перехода и вероятность накопления тяжелыми металлами на каждой пробной площадке, риски загрязнения тяжелыми металлами [5–6].

По результатам анализа полученных данных были сделаны следующие выводы: на площадках ПАРК и ТЭЦ превышены ПДК для цинка в 1,5 раза, содержание никеля на этих же площадках варьируется вблизи уровня ПДК. Также на этих площадках превышены ОДК для мышьяка в 1,5 раза. При расчете коэффициента задержки было отмечено, что для площадки ТЭЦ коэффициент максимален, в особенности для Ni. Данный факт свидетельствует о начале выполнения корневой системой защитной функции путем депонирования излишнего количества ТМ в условиях высокой антропогенной нагрузки. При расчете рисков загрязнения ТМ и интенсивностей их перехода было выявлено, что для площадок ПАРК и ТЭЦ повышены риски загрязнения подземной части растений.

Таким образом, по результатам анализа массива полученных экспериментальных данных можно сделать следующие обобщающие выводы: на площадках ТЭЦ и ПАРК наблюдается повышенный уровень загрязнения ТМ (для ТЭЦ необходимо выделить опасность загрязнения Ni), для площадки ЛЕС рисков загрязнения ТМ не обнаружено.

Список литературы

1. *Масленников П.В. и др. // Растительные ресурсы, 2014.– Т.50.– №4.– С.587–602.*
2. *Масленников П.В. и др. // Современные проблемы науки и образования, 2016.– №3.– С.392–392.*
3. *Масленников П.В., Скрыпник Л.Н. // Современные проблемы науки и образования, 2015.– №1–1.– С.1792–1792.*
4. *Мосина Л.В. и др. // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии, 2017.– №5.– С.5–16.*
5. *Добровольский В.В. Основы биогеохимии.– М.: ИЦ «Академия», 2003.– С.28–54.*
6. *Попова Л.Ф. Химическое загрязнение урбоэкосистемы Архангельска // Монография: ФГАОУ ВПО САФУ, 2014.– С.42–46.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГЛИН

Е.А. Дмитриева

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

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru

Стремительный рост населения нашей планеты и загрязнение окружающей среды отходами производства приковывают внимание всего человечества к важнейшей проблеме всего мира, такой как охрана природы. Среди большого разнообразия загрязнителей, выбрасываемых в природную среду в результате жизнедеятельности людей, почти безвредные вещества, на первый взгляд, могут оказаться наиболее опасными для биосферы. А это, в первую очередь, углекислый газ (CO_2), выбросы которого могут привести к глобальным изменениям на планете. Данный газ играет большую роль в формировании парникового эффекта. Парниковый эффект – благоприятное явление природы, благодаря которому сохраняется тепло на поверхности Земли. Однако если планета станет слишком хорошо сохранять это тепло из-за роста концентрации в атмосфере парниковых газов, в том числе CO_2, это приведет к серьезным изменением климата [1].

Концентрация диоксида углерода увеличивается вследствие сжигания огромного количества топлива и декарбонизацией известняка, который содержит 44 (масс.) процента CO_2. Производство цемента напрямую связано с выбросами парниковых газов. Поэтому, замена основного компонента цемента – клинкера является одной из главных задач.

В последние годы особое внимание уделяется кальцинированным глинам, которые могут заменить часть клинкера, при этом улучшить свойства получаемого цемента и не навредить

окружающей среде. Но в качестве добавки подойдет не любое алюмосиликатные сырье (глина). Алюмосиликатные компоненты разного происхождения имеют свой уникальный состав, структуру, а значит и разную реакционную способность.

В составе основного вида алюмосиликатного сырья различают глинистую, неглинистую части, органический материал, обменные ионы и нерастворимые соли. Глинистая часть состоит из глинистых минералов, размер частиц которых не превышает 1–2 мкм. Долгое время их считали аморфными, однако по современным представлениям большинство глинистых минералов характеризуется кристаллическим строением. Структура глинистых минералов может быть сложена чешуйками, блоками, удлиненными иголочками. Их химический состав будет колебаться в зависимости от типа глинистого минерала слагающего глинистую часть глины. Следует предположить, что процессы кальцинирования алюмосиликатных компонентов будут протекать по–разному. И это будет обуславливать и разную активность образующихся фаз.

Было изучено несколько образцов глинистых пород с помощью рентгенофазового анализа и дифференциально – термического анализа. Установлено, что образцы, в которых преобладает монтмориллонит (≈60 %), следует обжигать при температуре не выше 900 °С, так как при более высоких температурах глина начинает спекаться, образуется муллит и образец уже не активен. Глина, в которой преобладает галлуазит (61 %) можно обжигать при более высокой температуре – 950 °С. Каолинитовую глину (содержание каолинита ≈92 %) следует обжигать в пределах 600–900 °С. А глину с содержанием иллита более 41 % не следует обжигать при температуре выше 800 °С.

Определение активности показало, что глины с высоким содержанием каолинита и монтмориллонита более активны (пуццоланическая активность составляет 390 и 370 мг/г соответственно), чем те, в которых преобладают второстепенные глинистые минералы – мусковит, полевые шпаты (310 мг/г).

Однако, проведенными исследованиями [2] было показано, что активность кальцинированных глин зависит и от длительности процесса. Поэтому, при выборе параметров кальцинации следует учитывать и температуру, и время обжига.

Таким образом, изучение состава и структуры алюмосиликатных компонентов выявило их существенные различия. Следует предположить, что алюмосиликатные компоненты, содержащие каолинит, галлуазит и монтмориллонит, будут более активны после кальцинирования по сравнению с компонентами, содержащие мусковит, биотит и полевые шпаты.

Поэтому, для выбора оптимальных режимов термообработки важно тщательно изучать структуру и свойства алюмосиликатных компонентов, прежде чем использовать их в качестве активной минеральной добавки.

Список литературы

1. *Alejandra Tironi, Mynica A. Trezza, Alberto N. Scian, Edgardo F. Irassar. // Applied Clay Science, 2011.– С.276–281.*
2. *Манушина А.С., Потапова Е.Н. // Новые огнеупоры, 2017.– №3.– 47с.*

МОДИФИКАЦИЯ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА ДЛЯ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Егошина
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О.В. Ротарь

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

В последние годы остро встала проблема, связанная с загрязнением водных объектов. Сточные воды многих промышленных городов содержат соли тяжелых металлов в концентрациях, значительно превышающих допустимые. Известно, что токсичность тяжелых металлов, в основном, определяется их ингибирующим действием на ферментативную активность. Поэтому подобные стоки должны проходить очистку на локальных очистных сооружениях.

Извлечение металлов с помощью сорбентов является одним из эффективных методов доочистки стоков. В зависимости от природы сорбента можно удалять до 80–95 % загрязнителя. Для извлечения ионов металлов из водных источников большое применение находят сорбенты природного происхождения.

Целью данного исследования является изучение и модифицирование скорлупы кедрового ореха и последующее применение полученного материала в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов меди.

В экспериментальной части определение сорбционной способности исходного и полученного материала проводилось с использованием методики, разработанной для определения адсорбционной способности древесного активированного угля. [1].

Для увеличения количества кислородсодержащих групп были проведены следующие химические модификации перекисью водорода и разбавленным раствором азотной кислоты. Помимо химических модификаций увеличение адсорбционной емкости может происходить с помощью физических. Основная цель такой модификации заключается в увеличении пористости сорбента. Поэтому в работе были проведены эксперименты по воздействию на сорбент повышенных и пониженных температур. Значения эффективности сорбентов по отношению к ионам меди (II) приведены в таблице 1.

Из экспериментальных данных следует, что лучшими адсорбционными свойствами обладает скорлупа кедрового ореха, подвергнутая обработке перекисью водорода. При окислении перекись водорода воздействует на гликолевую группировку у второго и третьего углеродных атомов, которая при этом окисляется до двух альдегидных групп, сопровождающееся разрывом пиранового цикла элементарного звена. Результатом процесса служит образование на поверхности скорлупы кислородсодержащих групп, что придает сорбенту ионообменные свойства и увеличивает адсорбционную способность.

Таблица 1. Сорбционная активность исходного и модифицированных сорбентов по отношению к ионам меди (II)

№ п/п	Скорлупа кедрового ореха	Эффективность сорбции, %
1	Исходная	86,9
2	Окисленная (раствор перекиси водорода 30 %)	97,0
3	Подвергнутая обработке раствором азотной кислоты	92,1
4	Термообработка (150 °С)	64,9
5	Физическая модификация (вымораживание)	88,4

Модифицированный сорбенты имеет высокие сорбционные характеристики по отношению к ионам меди. Использование сорбента в промышленности снизит в несколько раз расходы на оснащение установок для очистки природных вод. Немаловажным экономическим фактором является и то, что сырьем, используемое для сорбентов, служат растительные отходы лесотехнических производств.

Список литературы

1. *Архипов В.С. Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология первичной и глубокой переработки нефти и газа» специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.– 28с.*

СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ДЕСТРУКЦИИ ЗАМАЗУЧЕННЫХ ГРУНТОВ

Н.С. Закатов
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Остах

Российский Государственный Университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65, com@gubkin.ru

В результате разливов нефти и нефтепродуктов образуется значительное количество нефтесодержащих отходов, в частности нефтезагрязненных грунтов. Одним из способов обезвреживания этих грунтов является термический способ, связанный однако с образованием новых видов отходов, которые необходимо утилизировать.

Установка по переработке замазученных грунтов предназначается для переработки и утилизации замазученных грунтов и твердых горючих нефтесодержащих отходов, образующихся при проведении работ связанных с ликвидацией аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, зачистки резервуаров нефти и нефтепроводов методом термического прокаливания.

Одним из потоков отходов, образующихся в процессе работы данной установки, является золошлаковый отход, представляющий собой мелкопузырчатый увлажненный песок серого цвета. Отход не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен, относится к IV классу опасности, согласно Федеральному классификационному каталогу отходов ему присвоен код 7 47 211 01 40 4.

Данному зольному отходу можно найти достаточно широкое применение, например его можно использовать как компонент инъекционных смесей для обработке грунтов с целью сокращения расхода цемента или в качестве компонентов строительных смесей в дорожном строительстве при сооружении земляного полотна , устройства укрепленных оснований и т.д.

В настоящей работе предлагается вариант обезвреживания золошлакового отхода путем его смешения с зольным остатком от сожженых сланцев (код ФККО 6 11 530 00 00 0), с получе-

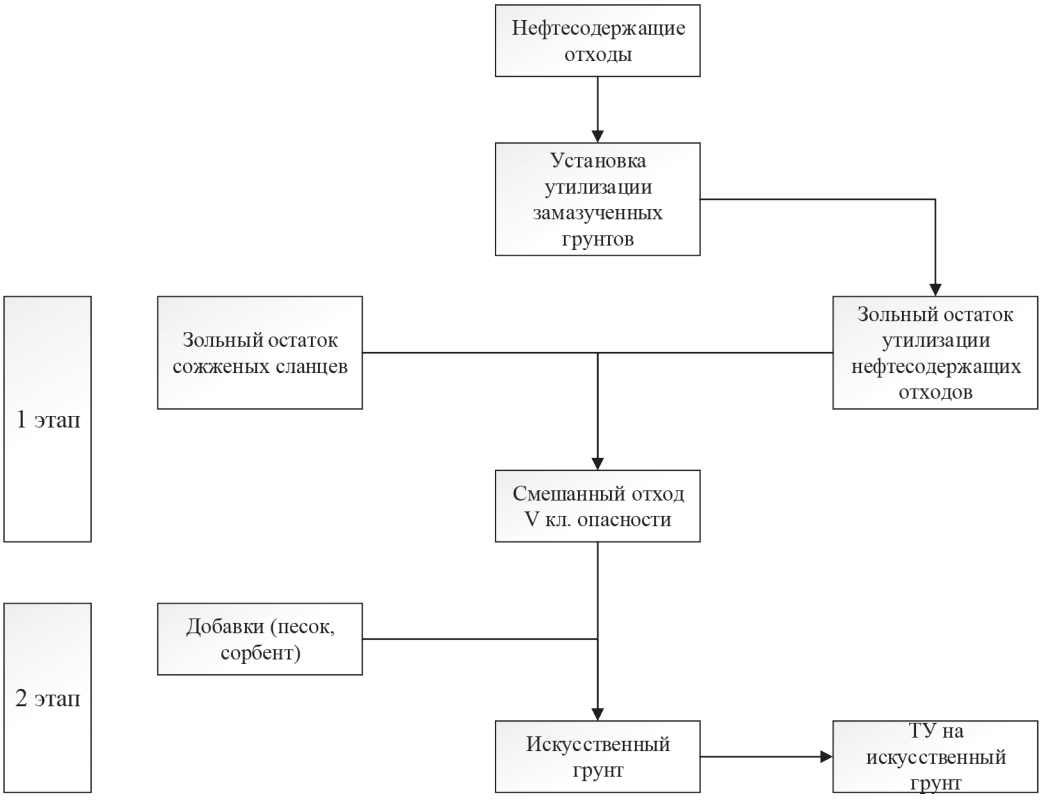


Рис. 1. *Схема поэтапного обезвреживания и утилизации зольного остатка*

нием отхода V класса опасности и утилизации полученного смешанного отхода посредством создания на его основе композитной системы с задаваемыми параметрами, которую можно применять в качестве инертной строительной смеси или как компонент песчано-торфяной смеси.

На основании результатов комплексного анализа предлагаемый способ целесообразно проводить в два этапа:

1 этап – смешение золошлакового отхода установки утилизации замазученных грунтов с зольным остатком от сожженого сланца, образование смешенного отхода, характеризующегося пониженным классом опасности по сравнению с исходными компонентами.

2 этап – ввод в данную смесь добавок (песка, сорбентов) с целью получения полезного продукта в виде искусственного инертного грунта для строительно-рекультивационных целей.

Ниже приведена условная схема реализации данного способа поэтапно (рис. 1).

Результатом применения предлагаемого способа обращения с нефтесодержащими отходами, в зависимости от полноты реализации, может быть либо более безопасный отход, либо полезный продукт, представляющий собой композитную систему с задаваемыми параметрами и, как следствие, имеющий достаточно широкий спектр вариантов применения. В обоих случаях достигается очевидный положительный результат, предполагающий улучшение качества окружающей природной среды.

МЕТОДИКА ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕЗОДОРАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОБЪЕКТОВ РАЗМЕЩЕНИЯ ОТХОДОВ

Ю.Ю. Земляникин
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Остах
Российский Государственный Университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65

Одним из важнейших вопросов, касающихся охраны природы, является воздействие полигонов захоронения твердых коммунальных отходов (ТКО) на состояние компонентов окружающей среды. За последние годы произошло значительное увеличение объемов вывоза ТКО.

Основным источником воздействия на окружающую среду является свалочный газ, образуемый вследствие брожения органических составляющих в отходах в массиве полигона в результате биохимических процессов разложения. Эмиссия свалочного газа может оказывать негативное воздействие на окружающую среду в виде: опасности взрыва, горения, задымления; помехи рекультивации полигона; распространения соответствующего запаха; выделения токсичных или опасных для здоровья составляющих; вредного влияния на климат. Таким образом, эта тема особенно актуальна для крупных урбанизированных территории, городских агломераций и промышленных городов.

Важным этапом в обезвреживании свалочного газа является оценка используемой технологии. Как известно, основными наиболее характерными компонентами свалочного газа являются, меркаптаны, сероводород, метан, аммиак и амины. Однако, в настоящее время запах, создаваемый вышеперечисленными компонентами, остается никак не регулируемым нормативно-правовыми законодательными актами.

Вследствие этого отсутствует стандартизованный подход к оценке и нормированию дурно-пахнущих веществ в атмосферном воздухе. Одориметрический метод, используемый в современном мире, является несовершенным, так как не дает объективной оценки запаха объектов, содержащих дурно-пахнущие вещества.

Целью настоящей работы является разработка эффективной методики экспресс-оценки процесса дезодорации с учетом международного опыта. Суть предложенного методики заключается в обнаружении наличия запаха при постепенном разбавлении воздуха исследуемого объекта, содержащего дурно-пахнущие вещества, с нейтральным газом и определение интенсивности запаха. Методика подразумевает измерение запаха в европейских единицах «запах на кубический метр» и, таким образом, позволяет создать стандартизованный подход к оценке и нормированию уровня запаха.

Посредством разбавления воздуха исследуемого объекта устанавливается его концентра-

ция, которая обнаруживается группой людей с вероятностью 50%. Таким образом, значение запаха в европейских единицах определяется как величина обратно пропорциональная кратности разбавления. Нейтральным газом является воздух, не имеющий запаха.

При разработке экспресс-методики был протестирован зарубежный биопрепарат. В ходе тестирования проведен сравнительный анализ результатов экспресс-оценки по предложенной методике и по органолептической методике оценке запаха. По итогам сравнительного анализа было выявлено, что предлагаемая экспресс-методика дает наиболее точную количественную характеристику запаха и позволяет дать объективную оценку запаха исследуемого объекта.

Перспективным направлением развития разработки предлагаемой методики может служить возможность оптимизации существующих биопрепаратов, используемых в различных областях с целью дезодорации. Также одним из перспективных направлений является возможность оценки существующих природоохранных технологий из наилучших доступных технологий по критерию запаха. В дополнении, еще одним перспективным направлением развития предложенной методики может служить потенциальное дополнение нормативно-правовых законодательных актов, регулирующих запах.

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. КАТИОНИТЫ

А.Е. Ишутина, Р.Г. Калинин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Игнатова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, ali.ishutina@gmail.com

ОАО «Красцветмет»
660027, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1

Актуальность проблемы очистки сточных вод предприятий стекольной промышленности обусловлена тем, что главными компонентами стоков являются катионы цветных и тяжелых металлов, ион аммония, а также хлорид, нитрат и нитрит ионы [1]. Существующие способы очистки зачастую не позволяют очистить стоки от данных компонентов до нормативов водоемов рыбохозяйственного значения. Сорбционные методы очистки стоков являются высокоэффективными, а также предполагают возможность автоматизации процесса [2–3].

Целью исследования является подбор катионита для очистки стоков предприятия стекольной промышленности от загрязняющих компонентов до нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения.

Для подбора катионита сравнивались сильно и слабокислотные катиониты с гелевой и макропористой структурой в H^+ форме. Для этого были выбраны сорбенты: Purolite C100, сильнокислотный катионит с гелевой структурой; Lewatit Monoplus TP207, слабокислотный катионит с макропористой структурой и КУ-2-8, сильнокислотный катионит с гелевой структурой.

В качестве объекта исследования был взят образец с выхода линии очистки сточных вод от серебра на общезаводские очистные сооружения.

Подбор оптимального сорбента проводился с помощью динамических экспериментов. Для этого подготовленный сорбент поместили в колонну. После чего через колонну пропускали исследуемый раствор. Очищенные растворы проанализировали на остаточное содержание компонентов.

Первым этапом исследования был ряд экспериментов с сорбентом Lewatit Monoplus TP207 H^+ форме. Эксперименты с сорбентами в Na^+ форме не проводились, так как в растворе наблюдается многократное превышение ПДК натрия. Использование данного катионита не позволяет достичь концентрации катионов ниже ПДК.

Далее проводились эксперименты с Purolite C100. Очистка сточных вод с использованием данного сорбента позволила снизить содержание Pb, Sn и Al до ПДК. Так же наблюдается снижение концентраций Cu, NH_4^+ и Na.

В ходе экспериментов было выяснено, что стандартная методика перевода сорбента в H^+ форму с помощью соляной кислоты не подхо-

дит для данных растворов, так как несмотря на обильную промывку подготовленного сорбента водой, в растворе после очистки наблюдалось значительное увеличение концентрации Cl^-. Поэтому были проведены эксперименты по переводу сорбентов в H^+ форму с помощью серной кислоты. Применение серной кислоты позволяет перевести сорбент в H^+ форму, а также такая подготовка не приводит к превышению ПДК сульфат-ионов.

Следующим этапом было проведение экспериментов с катионитами, предварительно промытыми 1% серной кислотой. Очистка с помощью Purolite C100 позволяет снизить концентраций Pb, Sn, Al, NH_4^+ до предельно допустимых значений, а также в результате очистки с применением этого сорбента снижается содержание Cu и Na.

Затем было проводились эксперименты с КУ-2-8. Сорбент КУ-2-8 так же проходил подготовку с применением серной кислоты. В растворе на выходе из колонны отмечается снижение концентраций Pb, Sn, NH_4^+, Na до ПДК, а также данный катионит проявляет активность к ионам Al и Cu. Снижение их содержания до ПДК, возможно удастся достичь с помощью увеличения объема сорбента в колонне.

В результате экспериментов был подобран режим подготовки катионитов к сорбционной очистке сточных вод такого состава, а также перспективный сорбент для очистки стоков предприятий стекольной промышленности.

Список литературы

1. *Чехов О.С. Вопросы экологии в стекольном производстве.– М.: Легпромбытиздат, 1990.– 144с.*
2. *Хенце М., Армоэс П. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы.– М.: Мир, 2006.– 471с.*
3. *Астрелин И.М., Герасимов Е. Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами.– М.: WaterHarmony, 2015.– 614с.*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЮ ЦИТРУСОВОГО ПЕКТИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Е.С. Кашина, И.О. Занина, Д.В. Губочкина, А.Ф. Мияссарова,
В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, shabrova.93@mail.ru

Регенеративная очистка отработанного трансформаторного масла является перспективной с экономической и природоохранной точки зрения. Смазывающе-охлаждающие жидкости, используемые в металлообработке претерпевают множественные деструктивные изменения, вызванные термическим и механическим воздействием, а также загрязнение мелкодисперсной металлической стружкой. Использование процесса флокуляции совместно с существующими контактными технологиями очистки значительно ускоряет процесс осаждения шлама и снижает ресурсозатраты. В связи с этим, цель работы заключалась в оценке влияния способа синтеза цитрусового пектина на его функционализацию и его использование в процессах адсорбционной очистки с участием селикагеля и бентонитовой глины.

В качестве объектов исследования выбраны образцы отработанных трансформаторных масел, непригодных для дальнейшей эксплуатации по показателям качества: содержание фурановых соединений, кислотное число, тангенс угла диэлектрических потерь. В качестве флокулянтов были использованы индивидуальный раствор цитрусового пектина (M=322000, β=21,4%) и растворы полисахарида, модифицированные по гидроксильной группе катионным мономером – (1,2-эпоксипропил) триэтиламмоний хлорида методом химической модификации, а также акриламидом с участием аммоний-церия нитрата в качестве катализатора в виде водного

раствора на реакторной системе СВЧ-ультразвуковой-ультрафиолетовый синтез. Установлен наибольший флокулирующий эффект для полисахаридов, полученных с помощью микроволновой и химической модификации в сравнении с исходным раствором цитрусового пектина. Наибольшую флокулирующую активность проявили образцы модифицированного пектина, адсорбировавшегося на поверхности частиц бентонитовой глины в маслонаполненной системе. Значительный рост размеров агрегатов при концентрациях добавок $6 \cdot 10^{-4}$ кг/м^3 и $12{,}4 \cdot 10^{-4}$ кг/м^3 связан с последовательным введением полимерных добавок и образованием вторичных флокул (суперфлокул), превосходящих по своим размерам первичные и оседающих с большей скоростью. При сравнении способа модификации, более действенным является метод химической модификации. Сопоставительный анализ спектров исходного пектина и модифицированного образца свидетельствует об их отличиях. В ИК-спектре отчетливо проявляются валентные колебания O–H- и/или N–H-связей, связанных водородными связями, в виде полосы с максимумом при 3404 см$^{-1}$. Исчезает пик в области валентных колебаний карбоксильной группы (1746 см$^{-1}$).

По данным хроматографического анализа обнаружено значительное снижение суммарного содержания фурановых соединений. Отмечено, что флокуляционная очистка при использовании в качестве адсорбента диоксида кремния в сравнении с бентонитовой глиной наиболее эффективно осветляет отработанное трансформаторное масло.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ИОНОВ МЕДИ

Р.Е. Кожамкулов, В.Е. Тарасов
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tarasovv111@gmail.com

Сточные воды предприятий химической, и металлургической промышленности являются основными источниками загрязнения природных вод медью, также ее загрязняют альдегидные реагенты, которые применяются для уничтожения водорослей и шахтные воды. Медь может образовываться, из-за коррозии медных трубопроводов и разного рода систем водоснабжения.

На сегодняшний день в мире существуют физические, химические и биологические способы отчистки воды, но благодаря оптимальному соотношению экономических затрат и эффективности большое распространение получил метод сорбции. Современные промышленные сорбенты отличаются высокой эффективностью, а также дороговизной. Для снижения затрат предприятия могут заменить классические сорбенты природными.

Целью работы является оценка сорбционной способности скорлупы кедрового ореха, его пригодность для отчистки сточных вод от ионов меди.

Известны химические, физико-химические, физические и биологические методы очистки природной, питьевой и сточной вод.

Для очистки воды биологическим методом используются микроорганизмы, которые поедают тяжелые токсичные металлы, уничтожают их, и тем самым очищают воду. Данный метод является очень дорогостоящим.

Сорбция является предпочтительным способом снижения концентрации ионов тяжелых металлов в промышленных стоках, благодаря своей низкой затратности. Особое внимание стоит уделить сорбентам из отходов растительного происхождения.

Для природных сорбентов характерна пористая структура, которая состоит полостных образований в веществе сорбента в виде каналов

Таблица 1. Состав скорлупы кедрового ореха

Скорлупа кедрового ореха	Содержание в %
Целлюлоза	39
Гемицеллюлоза	8
Пентозаны	23
Лигнин	23,8

Таблица 1. Сорбция ионов меди различными сорбентами

Маркер	Сорбент	Начальная концентрация, мг/мл	Остаточная концентрация в растворе, мг/мл	Процент поглощения
Ионы меди	Опилки сосновые	2	0,6635	66,83
	Торф		0,7639	61,81
	Мох		0,6931	65,35
	Скорлупа		0,2621	86,90

– пор. При этом поры делятся на макропоры – полости эффективным радиусом свыше 200 нм, мезопоры – размером 100 – 1,6 нм, и микропоры – образования менее 1,6 нм. Соответственно молекулы небольшого размер хорошо адсорбируются микропорами, а более крупные органические молекулы мезопорами, и макропорами.

Экспериментальным путем была установлена сорбционная способность скорлупы кедрового ореха к ионам меди (II), эффективность процесса оценивалась при помощи Уф-спектроскопии.

Для этого были приготовлены модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+} (сульфат меди) с точно заданными концентрациями. Далее был построен калибровочный график, по которому позже рассчитывалась остаточная концентрация ионов меди в растворе и концентрация меди в сорбенте

Для водных растворов солей меди (II) характерна голубая окраска, вследствие образования комплексов. Но для проведения фотометрического анализа интенсивность окраски таких растворов недостаточна. Поэтому для увеличения интенсивности окраски проводилась фотометрическая реакция. Реакция основана на получении интенсивно окрашенного комплексного соединения – аммиаката меди (II). Максимум светопоглощения этого соединения соответствует длине волны $\lambda = 610$ нм.

Таким образом, отходы лесопромышленного комплекса могут быть использованы в качестве сорбентов для очистки воды от ионов меди.

ПЕРЕРАБОТКА КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ СПОСОБОМ

А.Н. Коржов, С.А. Лоза, К.С. Дмитриева, И.Д. Бондаренко
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.И. Заболоцкий

Кубанский государственный университет
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, shtrih_ooo@mail.ru

Накопление техногенных отходов металлургических предприятий (в частности – большие объёмы сильноминерализованных сточных вод, содержащие кислоты, тяжёлые металлы и другие токсичные компоненты), в настоящее время актуальные экологические и экономические проблемы. Такие токсичные сточные воды оказывают негативное влияние на окружающую среду и человека.

Сложность переработки большого количества (на тонну товарного продукта приходиться более 100 $м^3$ сильноминерализованных сливных вод) сточных вод металлургических предприятий (например, при производстве кобальта, никеля, ванадия, хрома и других металлов) в первую очередь связана с ежегодным увеличением объёмов. Существуют различные методы и способы утилизации, очистки и переработки промышленных сливных вод [1–2]. Актуальными решениями проблемы переработки сточных вод металлургических производств являются электрохимические технологии (биполярный электродиализ) [3].

Цель настоящей работы – исследование переработки кислых сточных вод электромембранным методом. Объектом исследования был выбран раствор с pH = 1,15, моделирующий стоки ванадиевого производства (содержащий ионы тяжелых металлов и концентрацией сульфатов 20–25 г/л). Исследования проводили на экспериментальной гибридной электромембранной установке ЭДС с трёхкамерной элементарной

ячейкой, с эффективной рабочей площадью 5 см × 20 см = 100 см^2, число элементарных парных камер 5. Мембранные пакеты были собраны на основе монополярных ионообменных мембран МА 41, МК-40, биполярных МБ-3 производства РФ и монополярных ионообменных мембран Ralex AMH/CMH-Mega производства Чехия. Испытания проходили в лаборатории оптимизации и проектирования электромембранных процессов на кафедре физической химии КубГУ.

В процессе электромембранной переработки исходного раствора на ЭДС удалось получить обессоленный раствор (с десятикратно меньшим общим солесодержанием от исходного) с содержанием сульфатов менее 2 г/л. Полученный обессоленный раствор согласно технического регламента возможно использовать в производственном цикле для технических целей. Возможна дальнейшая переработка концентрированного раствора на электромембранной установке для извлечения серной кислоты и повторного её использования в технологическом процессе. Аналитический контроль растворов осуществлялся в аккредитованной лаборатории УНПК «Аналит» Кубанского государственного университета.

Анализ результатов исследования показал, что электромембранные способы переработки сточных вод, являются достаточно эффективными. Такие технологии позволят снизить потребление реагентов и водных ресурсов, а также создать водооборотную систему замкнутого типа. В перспективе вернуть ценные компоненты в производственный цикл на металлургических предприятиях и значительно снизить количество сливных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания проект №10.3091.2017/ПЧ на 2017–2019 годы при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. *Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. // Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015.– С.114.*
2. *Большина Е.П. Экология металлургического производства. // Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012.– С.155.*
3. *A. Achoh, V. Zabolotskii, S. Melnikov. Conversion of water-organic solution of sodium naphtenates into naphtenic acids and alkali by electrodialysis with bipolar membranes. // Separation and purification technology, 2019.– Vol.212.– С.929–940.*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПЭТФ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

К.Э. Марданов
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kananmar8@mail.ru

Проблема вторичной переработки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) является одной из самых актуальных, т.к. объем выпуска упаковок из этого материала, в том числе и одноразового использования, постоянно увеличивается [1]. С экологической точки зрения, полимерные материалы и изделия на основе ПЭТФ имеют низкий уровень естественной деструкции, исключительную устойчивость к атмосферным воздействиям, действию ультрафиолетовых лучей и излучению. В результате, выполнив свое функциональное назначение, они не разрушаются под воздействием природных факторов в течение десятка лет, а при сгорании выделяют токсичные вещества.

Между тем, использование отходов ПЭТФ в качестве конструкционного материала является экологически и экономически выгодным, но на самом деле процесс переработки является довольно технологически сложным. Наиболее целесообразным является переработка отходов ПЭТФ механическим способом.

Отличие в свойствах переработанного полимерного сырья от первичного связано с тем, что при хранении и эксплуатации, а также при переработке и наличии загрязняющих веществ, в материале протекают процессы частичной деструкции. Но, тем не менее, к преимуществам,

которыми обладает гранула вторичного ПЭТФ, можно отнести высокую стойкость материала к износу, воздействиям химического и механического характера. Из него можно производить герметичную и надежную упаковку. Материал не теряет своих характеристик при изменении температур в широком диапазоне. Он является эффективным диэлектриком и может использоваться в различных условиях. Поэтому изучение возможности использования ПЭТФ-тары как вторичного антропогенного сырья, с целью получения композитов на его основе, привлекает особое внимание в последние годы. А проблема рационального использования вторичных полимерных отходов носит острый и актуальный характер.

Областью применения вторичного ПЭТФ является [2]:

- производство тары технического назначения;
- производство преформ, для сплавления с другими видами полимерных материалов;
- в качестве добавки в первичный материал (производство компаундов);
- в качестве нитей в 3D-технологиях и прочее.

Целью работы является изучение возможности получения новых стеклонаполненных композиционных материалов на основе вторичного ПЭТФ экструзионным способом.

При производстве стеклонаполненных ПЭТФ гранул в качестве наполнителя использовали рубленое стекловолокно, обработанное специальными аппретами.

Для того чтобы выбрать оптимальную температуру для переработки ПЭТФ был произведен анализ изменения показателя текучести расплава (ПТР). Показатель текучести расплава измеряли на приборе ИИРТ-5М в интервале температур 220–280 °С. Получение композиционных материалов осуществляли на двухшнековом лабораторном экструдере, включающем плоскощелевую фильеру на выходе (диаметр 2 мм), охлаждающую ванну и гранулятор. Предварительно осуществляли измельчение отходов ПЭТФ с помощью ножевой мельницы и осушку измельченных хлопьев. Композиционная добавка вносится в ПЭТФ на этапе грануляции и равномерно перемешивается в экструдере. Для того чтобы время пребывания расплава в экструдере при данной температуре было меньше времени термостабильности полимера при той же температуре был проведен ряд опытов по подбору параметров экструдирования. Оптимальными значениями температур по зонам экструдера является диапазон 230–260 °С, скорость вращения шнека – 60 об/мин.

Полученные композиционные материалы обладают улучшенными прочностными характеристиками, что позволяет использовать их для производства волокон, конструкционного пластика для машиностроения, строительства, и кроме этого в других отраслях, где требуются полимеры с высокими физико-механическими и электрическими свойствами.

Список литературы

1. *Н.Т. Арламова, М.В. Бурмистр, Т.В. Хохлова и др. // Экологические аспекты переработки отходов полиэтилентерефталата, 2012.– С.146.*
2. *А.Н. Давыдов. Переработка композиций на основе вторичного ПЭТФ экструзионным способом, 2006.– С.65–68.*

ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА ОТ ОСАЖДЕНИЯ ТРЕТИЧНОГО ФОСФОРА

Л. Микликова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Й. Ваннэр

Химико-технологический университет
16500, Чешская Республика, Прага, Техницка 5, miklikova16@gmail.com

В последние годы эвтрофикация является серьезной угрозой для водоемов. Явление сопровождается избытком содержания питательных веществ в воде и вызывает увеличение роста цианобактерий, которые снижают содержание растворенного кислорода и как следствие, происходит гибель рыб. Ухудшение качества водных ресурсов напрямую связано с деятельностью

человека. Основными источниками питательных веществ в воде являются стоки городских очистных сооружений. [1] Повышенные концентрации фосфора (порядка 20 мкг/л) в поверхностных водах могут вызвать массовое развитие цианобактерий и водорослей [2]. Разработка новых или усовершенствование существующих методов удаления питательных веществ на городских очистных сооружениях, особенно в формах фосфора, представляет высокий интерес и актуальность исследований [1]. В настоящее время фосфор в городских очистных сооружениях обычно удаляется путем увеличения биологического удаления фосфора или с помощью коагулянтов и химическим осаждением [3]. При первичном осаждении осадки сбрасываются в неочищенные сточные воды перед первичным отстойником (например, песколовкой), а полученные фосфатные соли затем удаляются в отстойник. При одновременном осаждении осадитель распределяется либо в стоки до активации, либо в две трети после активации, либо в приток перед вторичном отстойником. Полученный осадок затем удаляют избытком ила. Осаждение третичного фосфора проводят в отдельном реакторе на выпуске из очисткы сооруженых сточных вод [2].

В Чешской Республике большинство муниципальных очистных сооружений используют технологии НИТ, которые регламентированы Постановлением Правительства №401/2015 [4]. Несмотря на это обычно общий отток фосфора с очистных сооружений составляет около мг/л [5]. Ведется вопрос о рассмотрении внесения поправок в этот закон, что приведет к введению методов третичной очистки для достижения более строгих ограничений содержания фосфора [6]. Выбрав подходящую комбинацию отдельного химического осаждения и фильтрации фосфора, можно достичь остаточной концентрации общего фосфора 0,02–0,1 мг/л на выходе из очистных сооружений вод [7].

Целью данной работы является оценка и разработка новой экологической технологии для очистных сооружений, которая поможет снизить содержание фосфора в окружающей среде. Основным приоритетом является снижение загрязнения из точечных источников, что приведет к устойчивому использованию водных ресурсов при одновременном снижении риска негативного воздействия фосфора на здоровье животных и человека. В ходе исследования собран пилотный блок, состоящий из фильтра, песочного фильтра и модуля мембранного фильтра, выполненного из наноматериала. Сульфат железа введен за фильтр, что приводит к химическому осаждению фосфора. Потом, осажденный поток фосфора направляется в песчаный фильтр, который служит защитным модулем мембранного фильтра, а затем вода направляется в мембранный фильтр. Оценено влияние дозы сульфата двухвалентного железа, pH и скорости перемешивания хлопьев – измерен размер и частота появления хлопьев, произведен контроль скорости засорения обоих фильтров. После загрузки фильтров осуществлялся анализ биопленки, сформированной на фильтре. Концентрации фосфата фосфора и общего фосфора определены в образцах за фильтром до осаждения фосфора, за песочным фильтром и мембранным фильтром. На основе результатов проекта будет предложена пробная версия установки, предназначенная для использования на очистных сооружениях, в качестве технологии снижения концентрации третичного фосфора из выпуска из сточных вод очистных сооружений в порядке микрограмм.

Список литературы

1. *Ruzhitskaya O. and E. Gogina, Methods for Removing of Phosphates from Wastewater, 2017.– 106(07006).– P.1–7.*
2. *Holba M. Vhodné technologie recyklace fosforu z povrchových a odpadních vod. ASIONEWS, 2010.– 51.– 12–16.*
3. *Holba M., et al., Klady a zápory technologických procesů pro recyklaci a odstranění fosforu z povrchových a odpadních vod, 2011:*
4. *Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., 2015.*
5. *Novák L. and O. Beneš, Limity biologické čistitelnosti odpadních vod ve vztahu k novelizaci vodoprávních předpisů aneb slepé uličky.*
6. *Wanner J., B. Krňávek, and M. Srb, Novela vodního zákona z pohledu CzWA, 2016.– Moravská Třebová.– P.22–30.*
7. *Foller J., Účinné metody srážení fosforu v odpadních vodách.*

РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ БИОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

А.Л. Новикова
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, furia.08@mail.ru

На сегодняшний момент в области защиты окружающей среды существует ряд глобальных проблем, одна из важнейших – это загрязнение поверхностных и подземных вод. Данная проблема возникла из-за роста объемов сбросов сточных вод, устаревания технических решений, используемых на производствах для очистки воды.

Поступление в водную среду со сточными водами поллютантов, концентрации которых превышают ПДК, составляет часть огромной экологической проблемы. В связи с этим поиск экологически безопасных и эффективных методов удаления поллютантов является одним из приоритетных направлений в области защиты окружающей среды.

В данное время существует большое количество технологий и методов очистки сточных вод, но многие из них могут быть экологически небезопасными, малоэффективными, экономически невыгодными и сложными в эксплуатации [1].

В данной работе мы изучаем возможность использования цеолитов Бадинского месторождения для очистки загрязненных вод от биогенных элементов (фосфатов). Известно, что цеолиты обладают рядом свойств [2] и ценятся как сорбенты по ряду причин таких как: легкость использования, дешевизна, экологическая безопасность.

Для исследования степени сорбции фосфатов сорбентом в динамических условиях были подготовлены модельные растворы PO_4^- с С=3,4 мг/л и С=4,1 мг/л на фоне натриевых солей ($NaHCO_3$ и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$). Скорости пропускания модельных растворов через фильтры с цеолитной загрузкой составили V1=0,73 мл/мин. V2=1,6 мл/мин. V3=10 мл/мин. V4=25 мл/мин.

Для насыщения сорбента ионами кальция на первом этапе цеолитную загрузку обильно промыли водопроводной водой, которая в Томской области характеризуется как гидрокарбонатная кальциевая. На следующем этапе цеолит промыли дистиллированной водой и переместили в колонки. Далее через колонки были пропущены модельные растворы известных концентраций, отобраны пробы (5 проб по 50 мл с каждой колонки) и законсервированы хлороформом. Далее пробы пропускали через стеклянную воронку с нанесенной на нее фильтровальной бумагой, предварительно смоченной дистиллированной водой, данный шаг был необходим для предотвращения осаждения фосфатов на фильтре. Результаты представлены в таблице 1.

Исследование сорбции фосфатов показало, что максимальная степень сорбции составила 75,60% при скорости фильтрации растворов 0,73 мл/мин. Минимальная степень сорбции составила 20,5% и 20,85% при скоростях фильтрации растворов 10 мл/мин. и 25 мл/мин. соответственно. Следует отметить, что цеолит с такими биогенными загрязнителями как фосфаты в дальнейшем могут быть использованы как минеральное удобрение для растений, то есть исключается пункт утилизации загрязнителя и цеолита из общей схемы использования цеолитов как сорбентов.

Таблица 1. Кинетика сорбции фосфатов цеолитом (70 гр сорбента/400 мл фильтрата)

Исходная конц фосфатов мг/л	3,4				
Степень сорбции % при V2=1,6 мл/мин.	32,35	38,23	44,11	47,05	50
Степень сорбции % при V3=10 мл/мин.	47,05	26,47	20,5	23,5	20,5
Исходная конц фосфатов мг/л	4,1				
Степень сорбции % при V1=0,73 мл/мин.	68,20	75,60	70,70	63,4	60,97
Степень сорбции % при V4=25 мл/мин.	26,82	24,39	14,62	21,85	20,85

Список литературы

1. *Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: Пер. с англ.– М.: Мир, 2004.– 480с.*
2. *Margeta K, Vojnović B, Zabukovec Logar N Development of natural zeolites for their use in water-treatment systems. Recent patents of nanotech.– 5:2:89–99.*

НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ В УСЛОВИЯХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Н.А. Нольфин, М.А. Солоненко, Н.С. Кучумова
Научные руководители – к.б.н., доцент Е.А. Бондаревич; к.м.н., доцент Л.А. Михайлова

Читинская государственная медицинская академия
672000, Россия, г. Чита, ул. Горького 39а, pochta@chitgma.ru

Введение: Закрытие горно-обогатительных комбинатов приводит к тому, что остаются экологически неблагоприятные территории, в виду попадания ТМ в почву и воду в качестве растворов, которые поглощаются растениями, что может оказать негативное воздействие на организм человека, перенося по трофическим цепям ксенобиотики [1].

Цель: определить особенности накопления тяжелых металлов в органах различных дикорастущих растений, собранных в условиях малонарушенной экосистемы (урочище Глазной ключ) – ГК и загрязненной экосистемы (село Хапчеранга) – ХПЧ.

Материалы и методы: Сбор растений провели в окрестностях источника «Глазной ключ» в пойме р. Ангайхата, села Нарасун Акшинского района. И в селе Хапчеранга. Всего отобрано и изучено 97 проб 23 видов растений в начале их вегетации. Для исследования были взяты растения: лапчатка пижмолистная, полынь Гмелина, звездчатка шерлериевидная, ревень волнистый. Концентрации Zn, Cd, Pb и Cu определяли методом инверсионной вольтамперометрии с использованием трехэлектродной системы [2]. Статистическую обработку данных проводили в программе ТА-Lab, Microsoft Office Excel 2007.

Результаты: Среднее содержание микроэлементов в укосах растений из ГК не превысило показателей из литературных источников [3]: Zn – 6,8±2 мг/кг; Cd – 0,38±0,12 мг/кг; Pb – 1,93±0,5 мг/кг; Cu – 2,2±2,35 мг/кг. Среднее содержание микроэлементов в укосах растений из ХПЧ превышено по Zn – 78,8±13,3 мг/кг, Cd – 3,5 ±1 мг/кг, Pb – 58,4±16 мг/кг, Cu – 7,23±3,5 мг/кг.

Образцы звездчатки шерлериевидной из ХПЧ характеризовались превышением содержания Zn в подземной части растения в 3,5 раза; все остальные металлы находятся в пределах нормы. В надземной части обнаружено превышение содержания Zn в 11 раз; Pb в 1,4 раза; Все остальные металлы находятся в пределах нормы.

Образцы ревня волнистого в подземной части характеризовались превышением Pb в 13 раз; Все остальные металлы находятся в пределах нормы. В надземной части превышено содержание: Pb в 8 раз; Zn в 1,6 раза; Все остальные металлы находятся в пределах нормы.

Образцы полыни Гмелина характеризовались превышением ТМ в подземной части: Zn в 40 раз; Cd в 53 раза; Pb в 835 раз; Все остальные металлы находятся в пределах нормы. В надземной части превышено содержание: Zn в 103 раза раз; Cd в 142 раз; Pb в 46 раза; Cu в 9,5 раза; Все остальные металлы находятся в пределах нормы.

Образцы лапчатки пижмолистной характеризовались превышением в подземной части: Zn в 13 раз; Cd в 3 раза; Pb в 12 раз; Cu в 11 раз; Все остальные металлы находятся в пределах нормы. В надземной части повышено содержание: Pb в 1,6; Cu в 5 раз; Все остальные металлы находятся в пределах нормы.

Выводы: Сравнение показателей выявило, что для ХПЧ накопление микроэлементов (Zn, Cd, Pb, Cu) происходило интенсивнее, чем для ГК. Больше всего аккумуляция поллютантов произошла в органах полыни Гмелина.

Список литературы

1. *Витковский Ю.А., Михайлова Л.А., Бондаревич Е.А. и др. Влияние антропогенных геохимических факторов среды обитания на элементный статус детей п. Хапчеранга (Восточное Забайкалье) // Забайкальский медицинский вестник, 2018.– №2.– С.14–23.*
2. *Методическое указание 31-04/04. Количественный химический анализ пищевых продуктов, продовольственного сырья, кормов и продуктов их переработки. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. ФР.1.31.2004.00986.– Томск: ТПТУ, 2004.– 21с.*
3. *Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Биогеохимическая индикация микроэлементозов // М.: ГЕОХИ РАН, 2018.– С.111.*

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СТАТУС КАК ФАКТОР ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТА-НОВКИ ГОРОДА КЫЗЫЛ

А.В. Обухова, С.А. Ондар
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, nastyuffka201095@gmail.com

Химический состав биосубстратов являются одним из важных критериев для нормальной жизнедеятельности организма. Нарушение постоянства состава может привести к образованию многих заболеваний [1]. Значительное влияние на элементный статус оказывает его среда

Таблица 1. Содержание макро- и микроэлементов в волосах жителей г. Кызыл, (мкг/г)

Элемент	Референтные значения	Интерквартильный размах	Медиана	Отклонения от референтных значений
Ag	0,005 – 0,2	0,03 – 0,8	0,25	Повышено
Al	1 – 40	11,8 – 425	158	Повышено
As	0,005 – 1	0,005 – 0,9	0,65	Норма
Ba	0,2 – 1	1,2 – 7,1	4,0	Повышено
Ca	200 – 3000	382 – 8958	5095	Повышено
Cd	0,05 – 0,25	0,05 – 0,3	0,1	Норма
Co	0,01 – 0,5	0,01 – 0,6	0,3	Норма
Cr	0,1 – 4	0,1 – 0,7	0,5	Норма
Cu	7,5 – 20	1,2 – 33	8,7	Понижено
Fe	10 – 50	5 – 102	66	Повышено
Li	0,01 – 0,25	0,01 – 0,23	0,01	Норма
Mg	20 – 200	56 – 853	463	Повышено
Mn	0,1 – 2	0,1 – 9,7	2,1	Повышено
Ni	0,1 – 2	0,2 – 2,6	0,9	Норма
P	75 – 200	126 – 593	276	Повышено
Pb	0,1 – 5	0,4 – 13	6,7	Повышено
Si	10 – 2000	3,6 – 2320	237	Норма
Sn	0,05 – 2,5	0,05 – 2,5	0,3	Норма
Ti	0,5 – 8	0,5 – 28	6,64	Повышено
V	0,005 – 0,5	0,005 – 0,5	0,01	Норма
W	0,01 – 0,1	0,01 – 0,3	0,9	Повышено
Zn	100 – 250	92 – 1705	572	Повышено

обитания, а именно не равномерное распределение элементов в биосфере, одной из причин которых является воздействия антропогенного характера. Наиболее актуальным способом оценки экологической обстановки территории является мультиэлементный анализ волос, так как этот объект исследования, очень практичен и удобен при транспортировке, хранении и т.д.

Город Кызыл является столицей Республики Тыва. Он расположен в узкой котловине, где образуется воздушная инверсия и выбрасываемые загрязнения сосредоточены в приземном слое воздуха. К основным отраслям промышленности в районе города относятся предприятия по добыче угля и топливно-энергетический ком-плекс, также предприятие ООО «Лунсин» – дочерняя компания горнодобывающего холдинга [2].

Целью исследования являлось изучение особенностей элементного статуса населения, проживающего в городе Кызыл. В исследовании приняли 40 жителей (женщины и мужчины в возрасте от 18 до 50 лет) города Кызыл.

Определение качественного и количественного содержания элементов проводили методом дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) [3].

Результаты исследования (таблица 1.) показали, что у жителей города Кызыла наблюдается накопление следующих элементов: Pb, Al, Ti, Ag. Источники накопления могут быть связаны с деятельностью горнодобывающих предприятий и автотранспорта. Превы-шенное содержание таких элементов, как Ba, Ca, Mg может быть связано с детальностью предприятий по добыче угла. Также выявлен избыток Pb Zn, причиной этому может служить деятельность топливно-энергетического комплекса.

Таким образом, элементный статус, который отражается на элементном составе волос, является хорошим индикатором воздействия хронического стресса на организм.

Список литературы

1. *Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека.– М.: Издательский дом «Оникс 21 век»: Мир, 2004.– 216с.*
2. *Кара-Сал И.Д. Дисс… к.геогр.н.– Кызыл: Тувинский государственный университет, 2012.– 175с.*
3. *МУ ФР.1.31.2013.13831 Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений №08-47/380.01.00143-2013.2016.*

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПАВ В КАЧЕСТВЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СОСТАВОВ В УСЛОВИЯХ СОЛЯНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

С.В. Петренко
Научный руководитель – к.х.н. Е.И. Лесик

Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, petrenko_stanislav95@mail.ru

Большинство месторождений РФ в настоящий момент находятся на поздней стадии разработки, для которой характерно использование методов воздействия на нефтяные пласты с целью повышения нефтеотдачи, что приводит к серьезным коррозионным проблемам [1].

Эффективными ингибиторами углеродистой стали являются фосфонаты, в результате их взаимодействия с ионами металла образуются труднорастворимые комплексы, а также происходит осаждение труднорастворимого гидроксида катиона комплексообразователя в результате чего процессы коррозии замедляются. Одним из перспективных сырьем для получения фосфонатов является крупнотоннажный техногенный отход масложировой промышленности - фузисное масло, в состав которого входят фосфолипиды и триглицериды жирных кислот [2].

Таблица 1. Результаты антикоррозионных испытаний

№	фосфолипиды, %	ОП-20, %	Ацетам С.70, %	V (г/см^2 • ч) при 60 °С	Z (%) при 60 °С
1	100	–	–	0,002	81,25
2	–	100		0,004	64,45
3	–	–	100	0,002	81,9
4	50	50	–	0,002	79,79
5	50	–	50	0,004	67,49
6	75	25	–	0,003	78,08
7	75	–	25	0,001	90,18
8	25	75	–	0,002	79,95
9	25	–	75	0,0005	95,59

В последние десятилетия наибольшее распространение нашли композиции, в состав которых входит несколько индивидуальных химических соединений, проявляющих синергетический эффект.

Целью исследования является изучение антикоррозионной эффективности бинарных смесей ПАВ в качестве ингибиторов коррозии.

Исследование влияния индивидуальных ПАВ и их смесей на процесс коррозии проводили в среде 15 % водного раствора HCl. Испытания проводили на образцах пластин из стали марки Ст3 размером 30×50×3 мм, скорость коррозии определяли гравиметрическим методом при температуре 60 °С (по ГОСТ 9.905-82 и ГОСТ Р 9.907-2007). В ходе исследования использовали ПАВ и их смеси с концентрацией в растворе 300 мг/л.

В исследовании использовали следующие ПАВ: ацетам С.70 (ацетаты алифатических аминов), ОП-20 (продукты конденсации моно- и диалкилфенолов окисью этилена), фосфолипиды (полученные. ацетам С.70 и ОП-20 – предоставлены НИИ ПАВ Волгодонск).

Сравнительные результаты по защитной эффективности индивидуальных ПАВ и бинарных смесей на их основе предоставлены в таблице. Как показано в таблице, применение бинарных смесей ПАВ в качестве антикоррозионного агента, в ряде случаев, является более эффективным в сравнении с индивидуальными ПАВ.

Из таблицы 1 видно, что в системе фосфолипиды:ацетам С.70 проявляется синергетический эффект, а наибольшая защитная способность наблюдается в соотношении 25 : 75 масс. %. При увеличении содержания ОП-20 в системе фосфолипиды:ОП-20 увеличение защитной способности относительно фосфолипидов не наблюдается. Так же стоит отметить, что в системе фосфолипиды: ОП-20 в ходе испытаний наблюдается пенообразование. С целью сравнения эффективности антикоррозионной защиты выбранных систем с ПАВ использующимся в промышленности, была изучена антикоррозионная активность ПАВ ДОН-М, защитная способность составила 95,4 %.

Вывод

На основании полученных результатов гравиметрических испытаний установлено, что при концентрации бинарной системы ПАВ фосфолипиды:ацетам С.70 в соотношении 25 : 75 масс. % наблюдается наибольшая степень защиты 95,59 %, что значительно выше защитной способности индивидуальных компонентов.

Список литературы

1. *Гонник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения.– М.: Недра, 1976.– 189с.*
2. *Кузнецов Ю.И. Фосфонатные ингибиторы коррозии: механизм действия и перспективы их усовершенствования // Журн. коррозия: материалы, защита, 2005.– №7.– С.15–20.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ФТОРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

А.Ю. Рыбаченко, Д.В. Мартемьянов, Д.А. Кухарь
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anjela-ya2013@yandex.ru

Загрязнение гидросферы Земли в современном мире приобрело угрожающие масштабы. Самыми серьёзными видами примесей в воде являются химические загрязнители, а фтор из них занимает особое место [1]. Фтор необходим организму человека, но при определённых концентрациях он может представлять опасность [2]. Поэтому при использовании воды в питьевых целях необходимо очищать воду от ионов фтора, чтобы концентрация не превышала предельно допустимых значений. Среди существующих методов очистки воды от химических примесей сорбционный способ имеет ряд преимуществ [3]. В современной водоочистке известно широкое применение различных минералов для извлечения загрязнителей из воды. Поэтому работа по дополнительному исследованию водоочистных свойств минеральных сорбентов имеет актуальность.

Объектами исследования в данной работе выступают различные минералы: аргиллит Ново-Сухоложского месторождения (Свердловская область); пирит Калатинского месторождения (Урал); магнетит месторождения Куржункуль (Казахстан); цеолит Хотынецкого месторождения (Орловская область); полызарскит Палыгорского месторождения (Урал). Исследования минералов проводились на образцах с гранулометрическим составом менее 0,1 мм. У минеральных сорбентов проводилось определение удельной поверхности и удельного объёма пор с использованием метода БЭТ. Также осуществлялись сорбционные исследования на извлечение из модельного раствора ионов фтора. Модельный раствор готовился на водопроводной воде при использовании фторида натрия (NaF). Исходная концентрация ионов фтора в растворе составляла 4,88 мг/дм^3. Брали соотношение 0,8 г образца на 80 см^3 модельного раствора. Сорбционные эксперименты велись в статических условиях при перемешивании на магнитной мешалке. После перемешивания сорбент отделялся от фильтрата центрифугированием.

Величины удельных поверхностей и удельный объём пор исследуемых минералов приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что наибольшие определяемые значения у минерала полызарскита и далее у цеолита. Самые низкие показатели у магнетита, пирита и аргиллита.

Из таблицы 2 видно, что самые высокие сорбционные свойства наблюдаются у пирита, а затем у магнетита. У аргиллита, цеолита и полызарскита свойства по извлечению ионов фтора из воды на порядок ниже и приблизительно одинаковые.

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объём пор образцов исследуемых минералов

Образец	Удельная поверхность, м^2/г	Удельный объём пор, см^3/г
Аргиллит	0,236	0
Пирит	0,634	0
Магнетит	1,72	0,001
Цеолит	14,75	0,006
Полызарскит	21,7	0,009

Таблица 2. Определение эффективности извлечения ионов фтора из водного раствора с помощью исследуемых образцов минералов

Образец	Начальная концентрация, мг/дм^3	Конечная концентрация, мг/дм^3	Степень сорбции, %
Аргиллит	4,88	4,69	3,8
Пирит		3,82	21,6
Магнетит		4,52	7,2
Цеолит		4,76	2,3
Полызарскит		4,61	5,4

Список литературы

1. *Боев В.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды и состояние здоровья населения Восточного Оренбуржья / Боев В.М., Воляник М.Н.– Оренбург: УрО РАН, 1995.– 127с.*
2. *Гусев Н.Ф. Лекарственные и ядовитые растения как фактор биологического риска / Гусев Н.Ф., Немерешина О.Н., Петрова Г.В., Филиппова А.В.– Оренбург: Изд. центр ОГАУ, 2011.– 400с.*
3. *Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // Фундаментальные исследования, 2013.– Ч.3.– №8.– С.666–670.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДООЧИСТНЫХ СВОЙСТВ ПОХОДНОЙ ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Н.С. Синько, Д.В. Мартемьянов, И.В. Мартемьянова
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель С.П. Журавков

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

В результате антропогенного воздействия человека на природу серьёзный ущерб наносится гидросфере Земли [1]. Сегодня на планете практически не осталось поверхностных водных систем, не подверженных негативному влиянию людей [2]. Поэтому при использовании воды в питьевых целях в полевых и походных условиях необходимой задачей является её надёжная очистка [3]. Среди химических примесей находящихся в поверхностных водах, тяжёлые металлы занимают особое место. При попадании в организм человека ионы тяжёлых металлов биоаккумулируются в живых тканях, что может пагубно сказаться на жизни и здоровье.

На водоочистном рынке присутствует не малое количество различных фильтровальных систем предназначенных для очистки воды в экстремальных условиях. Но многие из имеющихся фильтровальных установок не могут добиться эффективной очистки, или предназначены только для определённых видов загрязнителей. Поэтому важной задачей является создание новых видов фильтровальных установок для очистки воды в полевых и походных условиях и исследование их свойств.

В рамках данной работы исследовались фильтрационные свойства разработанной водоочистной установки в виде бидона, предназначенной для очистки воды в походных условиях. При первичных исследованиях определяли гидродинамические характеристики установки и степень извлечения из очищаемой воды ионов Cu^{2+} и Cd^{2+}. В данных экспериментах использовался только один сорбционный материал в виде природного цеолита Холинского месторождения с размером гранул 2,5–4 мм. Масса используемого цеолита составляла 400 г с высотой сорбционного слоя 100 мм. Модельный раствор готовился на водопроводной воде с использованием ГСО меди и кадмия. Концентрация ионов Cu^{2+} в модельном растворе составляла 0,12 мг/дм^3. Концентрация ионов Cd^{2+} в модельном растворе составляла 0,131 мг/дм^3. Определение ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} в модельном растворе и фильтратах проводилось с использованием метода инверсионной вольтамперометрии на приборе анализаторе ТА-07. Скорость пропускания модельного раствора через водоочистную установку составляла 1,3

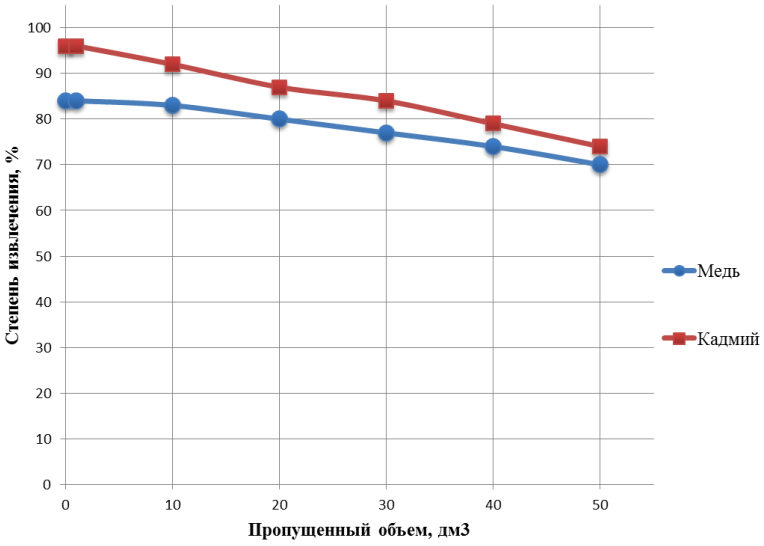


Рис. 1. *Определение степени извлечения ионов Cu^{2+} и Cd^{2+}*

литра в минуту.

Фильтрационные характеристики водоочистной системы представлены на рисунке, при пропускании 50 дм^3 раствора.

Из рисунка видно, что более высокие фильтрационные свойства установки при извлечении из модельного раствора ионов Cd^{2+}. Степень извлечения из раствора ионов Cu^{2+} несколько ниже и тоже снижается со временем при фильтрации водной среды.

Список литературы

1. *Тягунова Г.В. Экология: учебник / под редакцией Ю.Г. Ярошенко.– М.: Интермет Инжиниринг, 2000.– 300с.*
2. *Боев В.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды и состояние здоровья населения Восточного Оренбуржья / В.М. Боев, М.Н. Воляник.– Оренбург: УрО РАН, 1995.– 127с.*
3. *Кутугин В.А., Мартемьянов Д.В., Плотников Е.В., Мартемьянова И.В., Воронова О.А. Очистка воды от мышьяка с использованием разработанного походного фильтра // Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность: Труды XX Всероссийской научно-технической конференции.– Томск: ТПУ, 2014.– Т.2.– С.88–90.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СИНТЕЗА ЭМУЛЬГАТОРОВ

Д.Ю. Сладков, А.О. Пивень, А.А. Носкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

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

При производстве сульфатной целлюлозы в качестве побочного продукта образуется сульфатное мыло, которое полностью перерабатывается в талловое масло (ТМ). В результате подкисления сульфатного мыла минеральной кислотой, соли органических кислот, содержащиеся в сульфатном мыле, переходят в молекулярную форму и становятся нерастворимыми в воде.

ТМ состоит из следующих компонентов: 1) смоляные кислоты – палюстровая, абиетиновая, неоабиетиновая, дигидро- и тетрагидроабиетиновая, высшие жирные, в основном непредельные – олеиновая ($C_{18:9}$), линолевая ($C_{18:9,12}$), линоленовая ($C_{18:5,9,12}$), но также и предельные (от 3 до 10 %мас.) – стеариновая (C_{18}), пальмитиновая (C_{16}), гидроксикислоты, нейтральные вещества. Используют талловое масло для изготовления сиккативов, олиф, лаков, эмалей и эмульгаторов [1].

Для повышения качества таллового масла и расширения области применения его подвергают дистилляции, в результате которой отделяется значительная часть труднолетучих смолистых и окисленных соединений. Дистиллят таллового масла может быть использован для получения более высококачественных продуктов [2], например сложных эфиров, полученных взаимодействием высших жирных кислот с полиолами.

Важнейшим представителем многоатомных спиртов является пропантриол-1,2,3 (глицерин). Одним из путей получения спирта является выделение его из глицеринсодержащих отходов производства метиловых эфиров жирных кислот, где помимо самого глицерина, содержатся соли высших жирных кислот, метанол и метиловые эфиры кислот.

Целью настоящей работы является получение эмульгатора обратных эмульсий на основе органических кислот дистиллята таллового масла (на примере олеиновой кислоты) и глицерина.

Синтез эмульгаторов проводили двумя способами – без отгонки воды и с азеотропной отгонкой воды по методике, описанной в литературе [2]. Идентификацию полученных продуктов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. Выход эфиров оценивали, определяя кислотное и эфирное число по стандартным методикам. Качество работы эмульгаторов проверяли с помощью облегченных эмульсий, тип которых устанавливали путем смешения с избытком полярной или неполярной жидкости, окрашиванием водорастворимым красителем Судан и по смачиванию [3].

Взаимодействие олеиновой кислоты с глицерином протекает по реакции этерификации. В результате образуется смесь продуктов, состав которой будет зависеть от исходного соотношения реагентов. По данным ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что в результате синтеза получаются моно- и диглицериды олеиновой кислоты. На их основе получаются эмульсии 2 рода «вода в масле», обладающие более высокой агрегативной устойчивостью (рис. 1).

За 3-х недельный период эксперимента выделение воды из полученных эмульсий не наблюдалось, однако происходило выделение масляного слоя. Но после непродолжительного перемешивания эмульсии снова приобретали однородность и устойчивость, а значит, они сохранили свои свойства и могут быть в дальнейшем использованы по назначению.

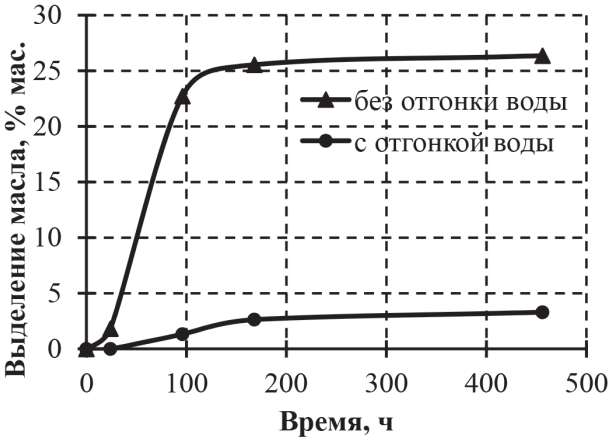


Рис. 1. *Устойчивость эмульсий во времени*

Список литературы

1. *Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП.– СПб., 2008.– 104с.*
2. *Яновский В.А., Чуркин Р.А., Андропов М.О., Косова Н.И. Синтез и исследование свойств производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов / Вестник Томского государственного университета, 2013.– №370.– С.194–199.*
3. *Эмульсии: получение, свойства, разрушение: Метод. указ. к лаб. работам / Самар.гос. техн.ун-т; сост. Л.В. Кольцов, М.А. Лосева. Самара, 2017.– 18с.*

О БАКТЕРИАЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТРОИЦКОЙ ГРЭС

В.А. Снегирев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.М. Сабирова
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, vyacheslavsnegirev@mail.ru

Введение

Одним из основных источников золошлаковых отходов (ЗШО), негативно влияющих на состояние окружающей среды на территории Российской Федерации, является топливно-энергетический комплекс [1]. С учетом физико-химических свойств и качественного состава к числу перспективных направлений переработки ЗШО следует отнести извлечение из них ценных металлов путем бактериального выщелачивания. Известно, что отдельные микроорганизмы способны осуществлять деструкцию силикатных и железосодержащих минералов, составляющих основу ЗШО, способствуя переходу содержащихся в них микроэлементов в жидкие среды [2].

Объектом исследования настоящей работы был золоотвал Троицкой ГРЭС (г. Троицк, Челябинская обл.). Работа выполнялась с целью оценки состава, возможности и эффективности бактериального выщелачивания ценных металлов из золы данной ГРЭС. На первом этапе исследовался состав золы. Было установлено, что основными ее компонентами являются инертные минералы, наряду, с достаточно высоким содержанием ионов железа Fe^{2+} (18,5 г/кг золы), являющихся источником энергии для жизнедеятельности бактерий вида *At. ferrooxidans*, выбранного для экспериментов.

Выщелачивание металлов проводилось с

Таблица 1. Результаты выщелачивания металлов из зольных сред

Наименование среды	Медь		Марганец		Цинк	
	мг/кг	% от исходн.	мг/кг	% от исходн.	мг/кг	% от исходн.
Среда А	**8,80**	**46,87**	**44,48**	**3,15**	**6,07**	**6,79**
Среда Ак	2,66	14,16	41,62	2,95	5,61	6,28
Среда Б	**0,63**	**29,59**	**235,91**	**3,57**	**2,01**	**1,44**
Среда Бк	0,42	19,71	213,30	3,23	1,88	1,34
Среда В	**6,11**	**36,61**	**48,01**	**4,17**	**4,07**	**6,68**
Среда Вк	1,93	11,57	41,93	3,65	3,89	4,47

использованием трех вариантов питательных сред: на основе проб исходной золы (среда А) и ее двух фракций магнитной (среда Б) и немагнитной (среда В), полученных путем разделения золы неодимовым магнитом. В зольных пробах путем микроэлементного анализа были обнаружены медь, марганец и цинк в количестве, пригодном для извлечения.

Условия и методика эксперимента

Эксперименты проводили в колбах Эрленмейера на 250 $см^3$, размещенных на платформе шейкера-инкубатора. Условия эксперимента: скорость вращения платформы 250 об./мин.; t=30 °C; соотношение (жидкость):(твердое)=10:1; время эксперимента 1 неделя. В контрольных опытах использовали тот же состав сред, но без добавки посевного материала (бактерий *At. Ferrooxidans*). Обозначение контрольных опытов для сред А, Б и В, соответственно, Ак, Бк и Вк. Результаты контроля жизнедеятельности культуры *At. ferrooxidans* осуществляли по изменению содержания ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в зольных средах и по приросту биомассы, определяемому методом Лоури (по белку). Эффективность выщелачивания металлов оценивали по определению их содержания в культуральной жидкости.

Результаты исследований

По завершении заданного времени эксперимента во всех средах с культурой за счет биоокисления содержащегося в них Fe^{2+} произошел прирост Fe^{3+} на 63–84 %. Из данных таблицы 1, следует, что жизнедеятельность культуры *At. Ferrooxidans* способствовала большей степени выщелачивания металлов из зольных сред, по сравнению с контрольными опытами без посевного материала.

По отношению к исходному содержанию металлов в средах, лучшие результаты были получены для меди, %: 46,9 (среда А); 29,6 (среда Б) и 36,6 (среда В), то есть на средах с посевным материалом. Однако по количеству (массе) выщелоченного металла, наибольший эффект извлечения был достигнут по марганцу в средах на основе немагнитной фракции В (275 мг/ кг) и Вк (241,25 мг/кг), причем как с посевным материалом, так и без него. Также из полученных данных следует, что извлечение марганца, как и цинка, по большей части (на 67–87 %) происходит за счет химического воздействия среды на золу.

Таким образом, установлено, что жизнедеятельность бактерий *At. ferrooxidans* способствует повышению эффекта физико-химического выщелачивания металлов из золы Тороицкой ГРЭС и зольных сред на ее основе за счет разрушения структуры их минеральной части в процессе биоокисления Fe^{2+} до Fe^{3+}.

Список литературы

1. *Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2016 году».– Екатеринбург, 2017.– 330с.*
2. *Каравайко Г.И. // Юбилейный сборник научных трудов к 30-летию Института микробиологии имени Виноградского.– М., 2004.– Вып.12.– С.172–196.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd–Rh КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПОВ

М.Ю. Ташланов[1,2], А.А. Ведягин[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ведягин

[1]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

[2]Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, tashlanov@catalysis.ru

Ежегодное увеличение темпов автомобильного производства в настоящее время способствует выделению всё большего количества выхлопных газов, что негативно сказывается на экологическом состоянии окружающей среды. Для нейтрализации отходящих газов автомобильного транспорта в их двигателях применяются так называемые трехмаршрутные катализаторы (ТМК). Их основу составляют благородные металлы (Pd, Rh, Pt и т.д.), нанесенные на различные оксидные носители (CeO_2, La_2O_3, и др.) [1, 2]. Кроме монометаллических ТМК, в качестве эффективных катализаторов сейчас также рассматриваются биметаллические системы. Они отличаются более высокой активностью и стабильностью в процессах нейтрализации выхлопных газов, чем ТМК на основе одного металла, например, палладия. Среди многих комбинаций металлов следует выделить систему Pd–Rh, показавшую хорошую эффективность благодаря наличию эффекта синергии между Pd и Rh [3, 4].

Дезактивационные процессы, происходящие на поверхности и в объеме ТМК, являются одними из основных проблем данных систем. При длительной эксплуатации автомобильного нейтрализатора, под действием высоких температур, происходит спекание частиц активной поверхности ТМК, поверхностная миграция металлов с образованием устойчивых частиц, а также объемная диффузия металлических ионов [5]. Последнее характерно, например, для частиц Rh^{3+} и является примером негативного взаимодействия «металл–носитель» [6]. Использование биметаллических сплавных систем позволяет уменьшить отрицательное влияние вышеперечисленных факторов.

Основной целью данной работы было исследование влияния природы носителя на показатели стабильности и активности сплавных Pd–Rh катализаторов. В качестве образцов сравнения использовались монометаллические Pd и Rh системы, а также их механические смеси. Катализаторы были охарактеризованы с помощью метода форсированного термостарения (ФТС) и тестовой реакции гидрогенолиза этана, а также рядом физико-химических методов.

Образцы катализаторов были получены методом пропитки по влагоемкости носителей растворами солей-предшественников. В качестве носителей использовались следующие оксидные системы: L4 (γ-Al_2O_3, допированный La_2O_3), LYZ4 (CeO_2–ZrO_2, допированный La и Y) и Zr[3] (γ-Al_2O_3, допированный ZrO_2). Предшественниками для синтеза ТМК являлись нитраты палладия и родия, а также их простые и двойные комплексные соли. Полученные катализаторы предварительно прокаливали на воздухе при 550 °C в течение 1 часа, а затем помещали в проточный кварцевый реактор. Термическую стабильность катализаторов исследовали в условиях ФТС, используя конверсию CO в качестве контролируемого параметра [3–6].

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о существовании взаимодействия «металл-носитель» во всех биметаллических образцах, независимо от природы носителя катализатора. В работе также исследованы зависимости активности и термической стабильности рассматриваемых образцов от природы предшественника активного компонента.

Список литературы

1. *Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W. // J. Catal., 2003.– Vol.216.– P.433.*
2. *Heck R.M., Farrauto R.J. // Appl. Catal. A-Gen., 2001.– Vol.221.– P.443.*
3. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E.,*

Mishakov I.V. // Catal. Today, 2017.– Vol.293–294.– P.73.

4. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. // Catal. Today, 2014.– Vol.238.– P.80.*
5. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S. // Appl. Catal. B-Environ., 2011.– Vol.103.– P.397.*
6. *Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Aleshina G.I., Volodin A.M., Noskov A.S. // Appl. Catal. B-Environ., 2009.– Vol.90.– P.141.*

ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НАДСМОЛЬНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Н.О. Толмачева

Научный руководитель – к.х.н., профессор И.Н. Липунов

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт 37, biosphera@usfeu.ru

На основании результатов ранее проведенных исследований [1] разработана ресурсосберегающая, малоотходная технология обезвреживания высокотоксичных сточных вод производства фе-нолформальдегидных смол, позволяющая утилизировать ценные химические компоненты − свободный фенол и формальдегид, содержащиеся в промышленных стоках, характеризующихся высокой экологической опасностью для водных экологических систем.

Обезвреживанию подвергались сточные воды производства фенолформальдегидной смолы, используемой в электротехнической промышленности для получения листовых и намотанных прессовочных электроизоляционных материалов, содержащие свободный фенол и формальдегид 12,4 и 1,93 мас.% соответственно.

Технология переработки фенолсодержащих сточных вод включает комбинацию методов последовательного извлечения фенола (рис. 1).

Основная масса фенола извлекается на стадии адсорбции, где в качестве адсорбента использованы химически модифицированные мягкие отходы механической переработки древесного сырья дис-персностью 0,5−5,0 мм. Стадия адсорбции обеспечивает иммобили-зацию молекул фенола на развитой поверхности адсорбента, глубокую степень обесфеноливания надсмольных вод (96%) и образования древесно-фенольной сырьевой смеси (ДФСС), которая обладает высокой реакционной способностью.

На стадии вторичной поликонденсации, протекающей в щелочной среде с участием фе-

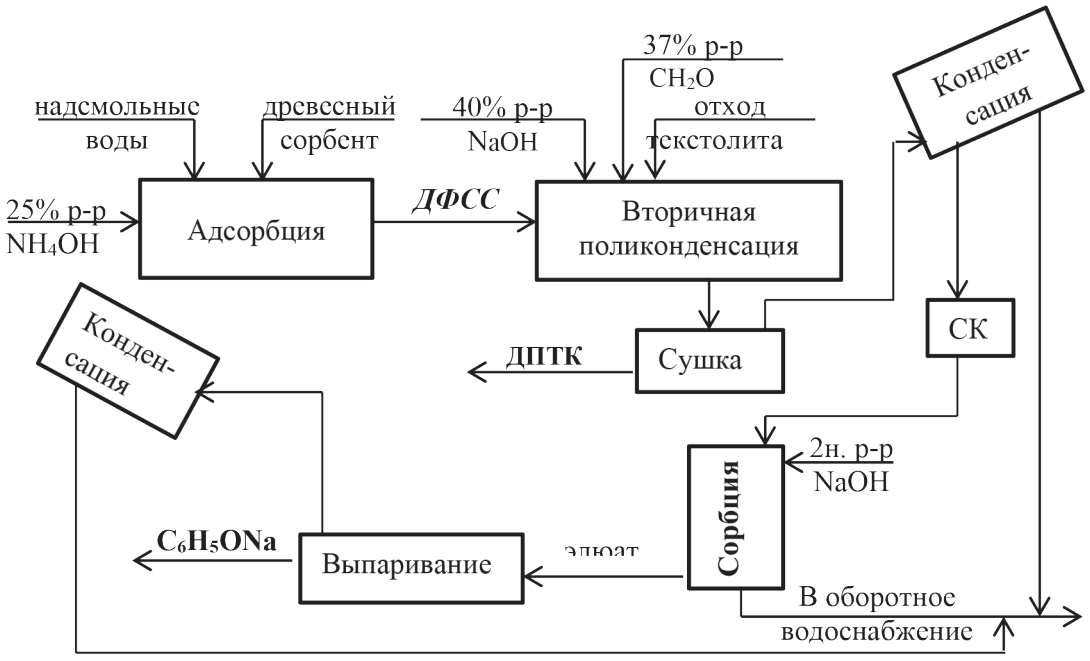


Рис. 1. *Принципиальная схема обезвреживания надсмольных вод*

нола ДФСС и формальдегида, содержащегося в надсмольной воде и дополнительно вводимого в реакционную массу в виде 37% раствора формалина, и модификатора (измельченные отходы производства и переработки слоистых пластиков), образуется древесно-полимерный термопластичный композит (ДТПК). Суммарная степень извлечения фенола на этой стадии составляет 99,6−99,7%.

Образующаяся парогазовая смесь на стадии сушки ДПТК и содержащая свободного фенола 400−550 мг/л, проходит через холодильник, конденсируется и собирается в сборнике конденсата, а далее направляется на стадию сорбции (катионит КУ-36). Элюат, образующийся при десорбции фенола с катионита раствором NaOH, подвергается процессу выпаривания с образованием технического продукта фенолята натрия, который может быть использован в основном производстве. Остаточное содержание свободного фенола в конденсатных водах составляет $2 \cdot 10^{-2}$–$6 \cdot 10^{-2}$ мг/л. Все стадии технологического процесса получения ДПТК осуществляются в одном аппарате, обеспечивающим интенсификацию массооб-менных и реакционных процессов в гетерогенных средах [2].

Список литературы

1. *Липунов И.Н., А.Ф. Никифоров, И.Г. Первова, Н. О. Толмачева // Водное хозяйство России, 2018.– №6.– С.101–111.*
2. *Липунов И.Н., Теплоухов А.С. Патент РФ № 40011, МПК7 B 01 F 7/08. Смеситель.*

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Е.В. Ужегова, К.Р. Марупова, Ю.С. Инкина
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, uzhegova96@mail.ru

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) имеет химическую структуру полиэфира, который получается при поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. С каждым годом спрос на ПЭТФ повышается, в связи с этим увеличивается количество отходов. На сегодняшний день отходы ПЭТФ составляют более 30% от пластмассы, из которых 80% перерабатываются. В переработке вторичного ПЭТФ выделяют три основных направления: механические, химические и термические [2].

Химическая переработка сопровождается деполимеризацией цепочки ПЭТФ, при этом полимер может быть разложен либо на мономеры, либо на олигомеры и другие химические вещества. Это процесс наиболее затратный, чем механическая переработка и приводит к более высокой стоимости производства химически переработанного ПЭТФ по сравнению с исходным ПЭТФ. Поэтому химическая переработка должна осуществлятся в широком масштабе, чтобы стать экономически целесообразной. По сравнению с другими методами рециркуляции химическая переработка является единственным методом, который соответствует принципам экологичности, поскольку позволяет получать дополнительные ресурсы для производства ПЭТ. Коммерчески доступные технологии химической переработки содержат реакции гликолиза, гидролиза, метанолиза и аминолиза [2].

Целью данной работы являлось изучение химического рециклинга ПЭТФ с помощью гидролиза. Экспериментальная часть исследования состояла в проведении реакций щелочного и кислотного гидролиза, представленных на рис. 1, 2. В качестве объекта исследования использовали ПЭТФ-бутылки, из которых получали флексы размером 1–3 мм. Щелочной гидролиз отходов ПЭТФ (рисунок) включал обработку полиэфира с помощью водного раствора гидроксида натрия, при температурах от 100 до 150 °C в течение нескольких часов. Для чего в реактор снабженный мешалкой и обратным холодильником загружали 5 г ПЭТФ-флексов, 20 мл воды и 4 г гидроксида натрия. В процессе гидролиза образовывалась натриевая соль терефталевой кислоты, и ТФК извлекали из раствора в виде осадка при добавлении минеральных кислот (соляной, серной). После осаждения ТФК промывали, сушили и анализировали выход.

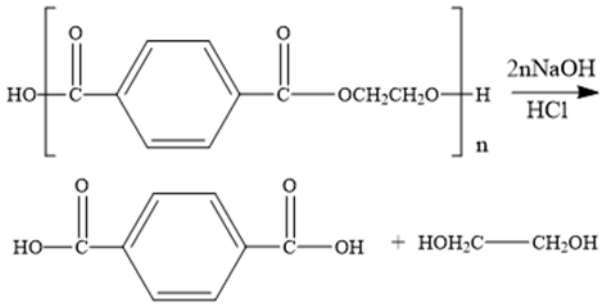


Рис. 1. *Схема реакции получения терефталевой кислоты и этиленгликоля щелочным гидролизом*

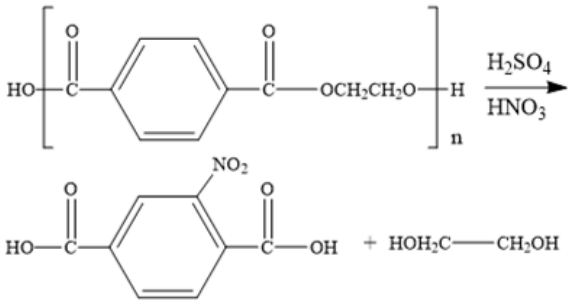


Рис. 2. *Схема реакции получения нитротерефталевой кислоты кислотным гидролизом*

Кислотный гидролиз проводится с использованием смеси серной и азотной кислоты с получением нитротерефталевой кислоты. В реактор снабженный магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 8 г ПЭТФ-флексов, смесь 22 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл концентрированной азотной. Реакцию продолжали при 60 °С в течение 1 ч. и при 80 °С в течение 10 ч. подряд. После реакции смесь охлаждали в ледяной бане до комнатной температуры. Полученный осадок нитротерефталевой кислоты фильтровали, промывали дистиллированной водой и этанолом, сушили при 60 °С.

Проводя ряд реакций (по предложенным методикам), мы из ПЭТФ получали терефталевую кислоту, нитротерефталевую кислоту, этиленгликоль. О степени чистоты терефталевой и аминотерефталевой кислот судили по температурам плавления, которые соответствовали справочным данным. Все продукты реакций исследовали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. *Митрофанов Р.Ю., Чистякова Ю.С., Севодин В.П. // Твердые бытовые отходы, 2006.– №6.– С.12–13.*
2. *M.-J. Li, et al. // Chin. Chem. Lett., 2014.– 5p.– http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2014.09.022.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СЕРПЕНТИНИТОВОЙ РУДЫ

И.О. Усольцева[1], Ю.В. Передерин[1], Е.Г. Ахметгареева[2], А.А. Каиржанов[2]
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

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

[2]АО «Оренбургские минералы»
462781, Россия, Оренбургская область, г. Ясный, ул. Ленина, cupa57@yandex.ru

В качестве объекта исследования при выполнении работы использовались побочные продукты производства киембаевского горно-обогатительного комбината «Оренбургские минералы», которые представляют собой серпентинитовую руду.

Возможность переработки серпентинита обусловлена его большим скоплением в качестве отходов производства, а, следовательно, огромное значение для развития экономики имеют исследования различных методов переработки данного сырья.

Целью данной работы было проведение лабораторных исследований влияния температуры на степень выщелачивания сырья.

Для получения исходного продукта были проведены процедуры дробления, сепарации, фильтрации, сульфатизации немагнитной фракции.

В основе процесса лежит реакция:

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3H_2SO_4 = 3MgSO_4 + 5H_2O + SiO_2.$$

Экспериментальная часть

Перед проведением процесса выщелачивания сырье проходит пробоподготовку.

Первым этапом является измельчение серпентинита с помощью дробилки. Далее порошок после дробления отправляется на стадию магнитной сепарации. Происходит разделение на магнитную и немагнитную фракции.

Стадия магнитной сепарации необходима для выделения из серпентинита железа (общее содержание 7,53 %), являющегося лимитирующей примесью при производстве оксида магния.

Немагнитная фракция фильтруется. Далее эта фракция обрабатывается разбавленной серной кислотой (35 %).

В связи с тем, что происходит значительный разогрев реакционной массы в результате экзотермической реакции, раствор кислоты приливался порциями.

Процесс сульфатизации проводился в течении двух часов при интенсивном перемешивании. Проведено два опыта: в одном случае без дополнительно подогрева реакционной массы, в другом – с подогревом до 80–100 °С.

После остывания осадка проводились промывка, фильтрация и сушка.

После взвешивания было проведено сопоставление полученных результатов.

Масса исходной навески минерального сырья 200 грамм. После выщелачивания серпентинита без дополнительного нагревания масса навески составила 147 грамм, а масса образца с подогревом – 80 грамм.

На основе полученного исследования можно сделать вывод о том, что дополнительный подогрев при сульфатизации необходим для увеличения степени выщелачивания минерального сырья.

Заключение

При проведении процесса сульфатизации серпентинитсодержащего минерального сырья с использование предварительной стадии магнитной сепарации было исследовано влияние температуры на степень выщелачивания и определена необходимость использования нагрева.

Список литературы

1. *Воскобойников В.Г. Общая металлургия: учебник для вузов / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев, 6 изд., перераб. и доп.– М. : Академкнига, 2005.– 768с.*

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА КОМПОНЕНТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

А.С. Финаев

Научный руководитель – доктор сельскохозяйственных наук, профессор О.А. Пасько

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexfinaev1993@gmail.com

В процессе освоения и эксплуатации месторождений происходит активное воздействие на природную среду, что обостряет вопросы экологической безопасности в нефтегазовой отрасли. Нефтяные и газовые месторождения негативно влияют на природный ландшафт, вызывая, в частности, развитие процессов деградации земель.

При нынешних объемах добычи нефти и газа на поверхность почвы при разных обстоятельствах попадает 20–30 млн. т. углеводородов, в России по оценки Гринпис этот показатель составляет 4,5–5 млн.т. ежегодно [1].

Добыча нефти и газа – это цикл технологических и производственных процессов по извлечению углеводородов из недр на земную поверхность, сбору и подготовке по качеству в соответствии с действующими нормативами. Для его осуществления используют комплекс сооружений, территориально разобщённых, но связанных между собой системой трубопроводов, линиями электропередач [4].

Каждый из этих этапов является потенциально опасным, поскольку может привести к выбросам и разливам вредных веществ, и, следовательно, к деградации земель [3].

Наибольшее воздействие на окружающую среду происходят при физических и химических



2013 год 2018 год

Рис. 1. *Пример физической деградации земель при строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового месторождения*

процессах, связанные со строительством (возведение буровых установок, устьевого оборудования, прокладка трубопроводов и т.д.) а также при технологических и аварийных промышленных выбросах, утечках нефти, связанных с несоблюдением технологии добычи и использованием изношенного оборудования [2]. Анализ космических снимков объектов нефтегазового месторождения выявил резкое сокращение площади, покрытой растительностью, ухудшение ее состояния и развитие процессов заболачивания части территории (рис. 1). Очевидно, что за 15 лет произошло значительное ухудшение экологической обстановки.

Если смотреть по компонентам геологической среды, то почвы и грунты наиболее подвержены негативному воздействию (рис. 2).

Таким образом в результате физической и химической деградации земли, и рядом причин,

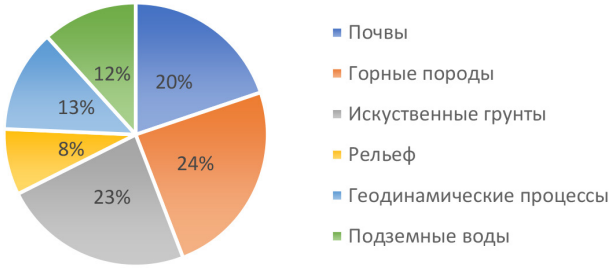


Рис. 2. *Воздействие на компоненты геологической среды*

осложняющих самовосстановление и рекультивацию земель, следует применять незамедлительные меры по мониторингу, и внедрению технологий для минимизации воздействий на окружающую среду и восстановления почвы и компонентов природной среды в районах добычи нефти и газа.

Список Литературы

1. *Водопьянов В.В. // Нефтяное хозяйство, 2002.– №12.– С.128–129.*
2. *Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Рокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация.– Смоленск, 2003.– 268с.*
3. *Добровольский Г.В., Василевская В.Д., Зейдельман Ф.Р. Факторы и виды деградации почв // Деградация и охрана почв, 2002.– С.22–61.*
4. *Кукушкин С.Ю. Индикаторы антропогенной нагрузки на природно-территориальные комплексы при освоении нефтегазоконденсатных месторождений севера Западной Сибири: Дис. ... к.г.н.– Санкт-Петербург, 2016.– 200с.*

ОЦЕНКА МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АППАРАТОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОРОДОМ

К.А. Хрустова
Научные руководители – к.х.н., с.н.с. О.Н. Коваленко; к.т.н., доцент В.М. Ханаев
Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, kristik__93@mail.ru

Окисление сульфидных растворов кислородом – это гомогенный гетерофазный процесс, который включает две стадии: гетерогенную нехимическую стадию растворения кислорода, и химическую реакцию между сульфидом натрия и растворенным кислородом. Разработка способов, обеспечивающих протекание процесса в кинетической области (в отсутствие диффузионных ограничений), является актуальной задачей.

Цель работы – разработка процесса обезвреживания сульфидных растворов кислородом воздуха в аппаратах с высокими коэффициентами массообмена и кавитационным воздействием.

Основной задачей работы было изучение массообмена «газ-жидкость» и определение области протекания реакции каталитического окисления Na_2S в аппаратах трех типов: во встряхиваемом реакторе (ВР), реакторе с мешалкой дискового типа (РМ) и реакторе с роторным генератором гидродинамических колебаний (РГК).

Реакцию окисления Na_2S кислородом проводили в присутствии гомогенного катализатора тетрасульфофталоцианина кобальта ($CoPc(SO_3Na)_4$) при атмосферном давлении и парциальном давлении кислорода (p_{O_2}) 0,2 атм в РМ и РГК, 1 атм – в ВР, в интервале температур 25–45 °С при варьировании концентрации Na_2S 0,05–0,15 моль/л и катализатора $5 \cdot 10^{-6}$–$10 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Массообменные характеристики используемых аппаратов оценивали косвенным методом, в основе которого лежит процесс абсорбции кислорода, сопровождающийся быстрой химической реакцией окисления 0,2 М Na_2SO_3 кислородом [1]. Эксперименты были выполнены в том же температурном интервале и при тех же парциальных давлениях кислорода, что и для реакции окисления Na_2S.

Рассчитана удельная поверхность контакта фаз «газ-жидкость» (А). Найдено, что в аппаратах разного типа, ВР и РМ, имеет место одинаковый режим перемешивания. Удельная межфазная поверхность может быть увеличена с помощью принудительной подачи воздуха или кавитационного воздействия (табл. 1).

Таблица 1. Массообменные характеристики аппаратов

Тип, объем реактора, абсорбат	Окисление Na_2SO_3		Окисление Na_2S
	W_{O_2}, ммоль/(л•мин)	А, $м^2/м^3$	r_{O_2}, ммоль/(л•мин)
ВР, 25 мл, O_2	13	0,7	2
РМ, 500 мл, воздух	3	0,7	2
РГК, 500 мл, воздух	5	1,3	4
РГК, 500 мл, подача воздуха 200 л/ч	15	3,7	4

Установлено, что значения скорости абсорбции O_2 (W_{O_2}), сопровождающейся химической реакцией окисления Na_2SO_3, существенно выше скорости потребления кислорода по реакции окисления Na_2S (r_{O_2}). Увеличение удельной межфазной поверхности за счет кавитацинного воздействия приводит к двукратному увеличению скорости потребления кислорода по реакции окисления Na_2S. Дальнейшее увеличение удельной межфазной поверхности за счет принудительной подачи воздуха, не влияет на характер протекания реакции окисления Na_2S. Суммируя, можно заключить, что процесс окисления Na_2S протекает в кинетической области во всех реакторах и кавитационное воздействие является эффективным способом увеличения скорости процесса.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект №0303-2016-0014).

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов вед. инж. ИК СО РАН Гогиной Л.В.

Список литературы

1. *Данквертс П.В. Газожидкостные реакции.– Москва: Химия, 1973.– 296с.*

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ СОСНЫ СИБИРСКОЙ КЕДРОВОЙ

Цуй Цзян, Р.С. Лаптев, Ю.С. Бордулев

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

Введение. Растения подвержены действию многих факторов. В различной степени на них влияют температура окружающей среды, дефицит влаги, повышенное содержание в атмосфере CO_2, присутствие в почве тяжелых металлов. Известно, что стресс у деревьев вызывает изменение дозы УФ радиации, дошедшей до поверхности земли и повышение концентрации токсичного тропосферного озона, особенно в промышленной зоне. Все это приводит к изменениям годичного прироста деревьев [1, 2].

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) является современным методом изучения структуры вещества [3, 4].

Первая задача – оценить насколько возможно применение этого метода к сложному многокомпонентному по своей структуре объекту, каковы требования к форме образцов для исследования и дискретность датировки характеристик образцов.

Дальнейшие цели: выявить и датировать изменения древесины клеточных стенок в растущем дереве для твердотельной, жидкой и газовой составляющих древесины.

Материал и методы исследования. Спектрометр был реализован на основе быстро-быстрой схемы. В качестве детекторов использовались сцинтилляционные детекторы Hamamatsu H3378-50 на основе кристаллов BaF_2 цилиндрической формы, диаметром 30мм и толщиной 25 мм. Питание детекторов осуществлялось с помощью высоковольтного источника питания

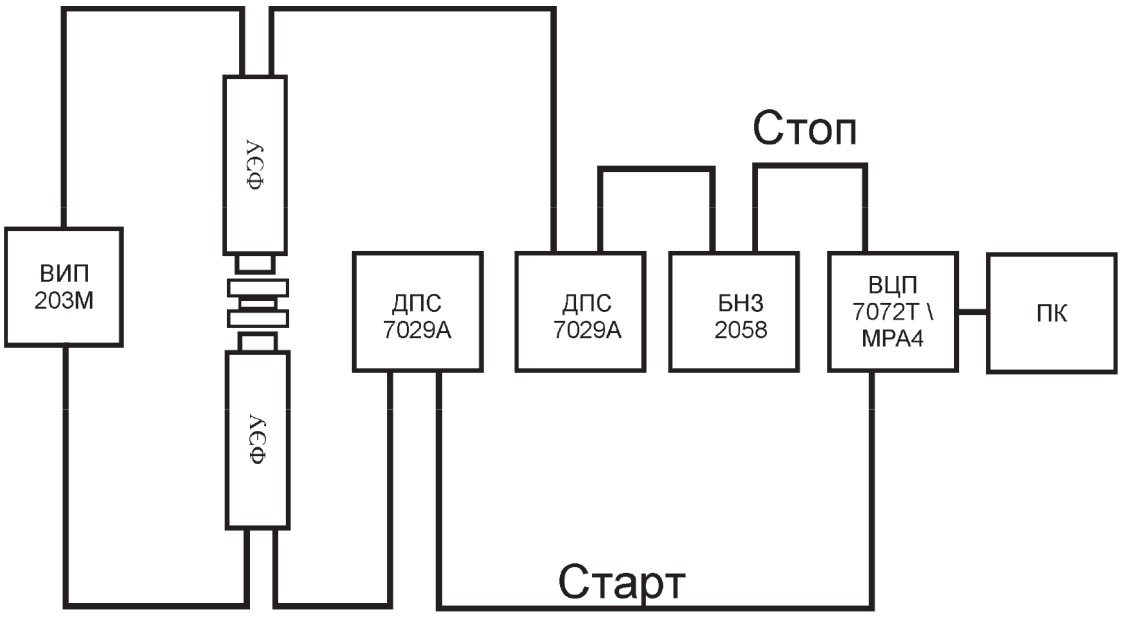


Рис. 1. *Схема спектрометрического комплекса*

(ВИП, NHQ 203M). Спектрометрический комплекс включает в себя два дифференциальных дискриминатора постоянной составляющей (ДПС, FAST ComTech 7029A), блок наносекундной задержки (БНЗ, Canberra 2058), время-цифровой преобразователь (ВЦП, FAST ComTech 7072T), многопараметровый многоканальный анализатор (МРА 4) и персональный компьютер с программным обеспечением для набора спектров (ПК). Схема спектрометрического комплекса представлена на рисунке 1.

Регистрация ядерного γ-кванта, с энергией 1,157 МэВ, является сигналом «старт», а регистрация аннигиляционного кванта, с энергией близкой к 0,511 кэВ, является сигналом «стоп». Аналоговый сигнал с анода детектора «стоп» поступает на ДПС. Аналогично с сигналами «стоп». Пороги установлены таким образом, чтобы провести селекцию импульсов, соответствующих ядерным γ-квантам [5].

Результаты исследований. В процессе анализа полученных данных было выделено 3 компоненты: 1 короткоживущая и 2 долгоживущие $\tau_1 = 373{,}4 \pm 0{,}2$ пс, $\tau_2 = 1494{,}3 \pm 4{,}1$ пс, $\tau_3 = 2757{,}5 \pm 23{,}8$ пс.

Заключение. Таким образом, ПАС является перспективным методом неразрушающего контроля структуры материалов, применяющимся в разных отраслях науки и техники.

Дальнейшее исследование в области ПАС и использование его в связке с другими методами поможет в разработке новых материалов.

Список литературы

1. *Биоиндикация стратосферного озона // Под общей ред. В. В. Зуева; Рос. акад. наук, Сиб. отд., Институт оптики атмосферы [и др.].– Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006.– 228с.*
2. *П.А. Кашулин, Н.В. Калачева, Н.А. Артемкина, С.А. Черноус // Фотохимические процессы в растениях на Севере и окружающая среда.– Вестник МГТУ, 2009.– Т.12.– №1.– С.137–142.*
3. *В.И. Гольданский. Физическая химия позитрона и позитрония.– М.: Наука, 1968.*
4. *В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества. Успехи физических наук, 2002.– Т.172.– С.67–83.*
5. *Р.С. Лаптев. Разработка метода аннигиляции позитронов для контроля дефектной структуры в системах металл-водород: диссертация на соискание ученой степени к.т.н.– Томск: 2014.– 129с.*

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА

Д.В. Чекменёва, А.В. Золотарева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chekmeneva.1998@mail.ru

На сегодняшний день каждый человек сталкивался с синтетическими красителями, которые могут оказывать на него негативное влияние, поэтому их содержание в продуктах питаниях регламентировано. Для того чтобы быстро и качественно определить наличие красителей в различных объектах используют различные аналитические методы. Но в последнее время все чаще в литературе встречается использование метода твердофазной спектрофотометрии, в котором сочетаются сорбционное концентрирование с последующим фотометрическим определением непосредственно в фазе сорбента. В роли сорбентов, как правило, выступают химические сенсоры на основе полимеров.

Цель данной работы – разработка экологически безопасного экспресс-метода определения синтетического красителя Е-133 с использованием полиметилметакрилатной матрицы.

Объектом исследования является краситель Синий блестящий (СБ), который широко используется в пищевой и косметической продукции в виде двунатриевой соли с химической формулой $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$. В малых дозах упо-

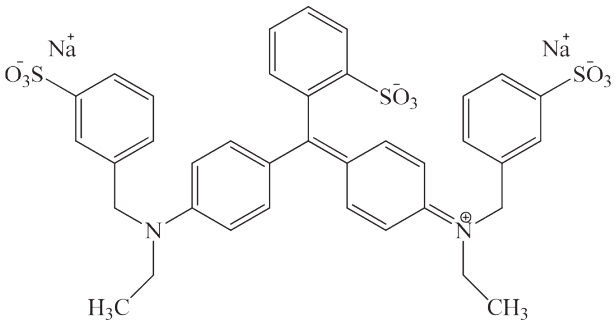


Рис. 1. *Структурная формула красителя Е-133*

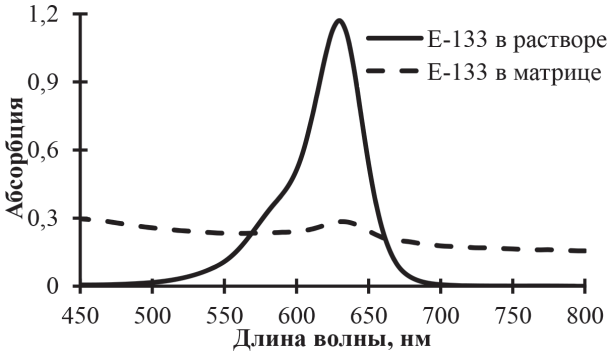


Рис. 2. *Спектры поглощения красителя Е-133 в растворе и ПММ*



Рис. 3. *Образцы ПММ после контакта с растворами Е-133 с разными значениями pH*

требление СБ (Е-133) не причинит вреда, но повышенное его количестве в организме (особенно детей) может вызвать гиперактивность, тревогу, плаксивость и др. Синий блестящий относится к группе триарилметановых красителей (рис. 1).

Иммобилизацию красителей в полиметакрилатную матрицу (ПММ) проводили сорбцией из водных растворов красителя с различной концентрацией и значением pH в статическом режиме. ПММ погружали в раствор на 15-60 мин, затем вынимали, высушивали с помощью фильтрованной бумаги и снимали спектры поглощения, измеряя оптическую плотность (А) в максимуме полосы поглощения красителя в полиметакрилатной матрице на спектрофотометре Evolution 201. Апробацию методики проводили на безалкогольных напитках «Королевский пингвин» и «Мохито».

Спектры поглощения водных растворов Е-133 характеризуются четким максимумом в диапазоне 550–700 нм. Наличие максимума поглощения при λ_{max} = 630 нм в образце ПММ показывает возможность ее использования в качестве оптического сенсора для идентификации СБ (рис. 2), что также подтверждается визуальными наблюдениями, когда изначально бесцветная прозрачная ПММ после иммобилизации Е-133 окрашивается в голубой цвет.

Эксперименты показали, что максимальное количество СБ сорбируется в кислых растворах (рис. 3).

С уменьшением pH анализируемого раствора значение оптической плотности возрастает и становится максимальным и неизменным в диапазоне pH 2–3. Кроме pH раствора на интенсивность окраски влияет время сорбции Е-133, оптимальное значение которого по экспериментальным данным составляет 15 минут. Апробация методики показала, что содержание СБ в исследуемых образцах не превышает нормативные показатели.

Кроме таких преимуществ, как быстрота и простота определения, сравнительно низкая стоимость и высокая селективность, данный способ отличается абсолютной безопасностью, как для самого человека, так и для окружающей его среды.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОЧВАХ И ТЕХНОЗЕМАХ С. ХАПЧЕРАНГА

К.С. Юрчук, Е.В. Петрачкова, Г.Ю. Злобина
Научный руководитель – к.б.н., доцент Е.А. Бондаревич; к.м.н., доцент Л.А. Михайлова

Читинская государственная медицинская академия
672000, Россия, г. Чита, ул. Горького 39а, pochta@chitgma.ru

Введение

Тенденция современного производства предусматривает активное использование тяжелых металлов, что способствует возрастанию загрязнения окружающей среды. По этой причине изучение миграции и накопления тяжелых металлов (ТМ) в почве является актуальным.

На территории с. Хапчеранга в Забайкальском крае сформировалась геохимические провинция в результате хозяйственной деятельности горно-обогатительного комбината. Когда запасы оловополиметаллических руд истощились, предприятие было закрыто [1]. На месторождении после извлечения олова образовалось 6,2 млн.т отходов, сосредоточенных в хвостохранилище, которое представляет потенциальную опасность в качестве источника загрязнения [2]. После остановки производства хвостохранилище не было рекультивировано, в настоящее время оно является бесхозным [3]. В связи с этим весьма актуальным является изучение воздействия токсикантов на население, проживающее в районе расположения хвостохранилища.

Цель работы: Определить валовое содержание и количество подвижных форм тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu) в почвах и техноземах с. Хапчеранга.

Материалы и методы

Для оценки уровня загрязненности взяты пробы почв и техноземом в контрольных точках Акшинского и Кыринского районов и в с. Хапчеранга (всего 37 образцов). Содержание всех форм тяжелых металлов проводили методом инверсинной вольтамперметрии на анализаторе «ТА-Универсал» (МУ№31-03/05).

Полученные данные были подвергнуты статистической обработке с помощью статистических пакетов Microsoft Exel 2013, программы ТА-Lab. Достоверность различий была определена с помощью критерия Стьюдента ($p<0,05$)

Результаты и их обсуждение

В почвах исследуемых площадок максимальным превышением ПДК по валовому содержанию отмечено для Zn в почвах территории ГОКа (в 12,6 и 13,5 раз) для образцов технозема. Cd и Pb в техноземах было больше ПДК в 2,4 раза, меди – в 2 раза. Большинство пунктов территории ГОКа по содержанию тяжелых металлов превышали ПДК в несколько раз. На территории селитебной зоны села содержание валовых форм превышало ПДК по Zn в 2 раза (восточная часть), и в 1,2 раза (западная часть). Содержание Cd превышало ПДК в 1,1 раз только в восточной части села. Величины валовых форм других тяжелых металлов находились в пределах допустимых показателей. Концентрации подвижных форм элементов в выбранных пунктах не превышали предельных показателей. Содержание ТМ в пробах Кыринского района взято за фон и высчитана достоверность различий содержания поллютантов между селитебной зоны и фоном ($p=0,043$).

Выводы

Почвы села Хапчеранга имеют высокие показатели загрязненности тяжелыми металлами, среди которых превалирует Zn. Однако доля подвижных форм в выбранных пунктах не превышала валового содержания, но доля Cd была выше фонового содержания.

Почвы с. Хапчеранга характеризуются неодинаковым уровнем загрязнения тяжелыми металлами, при этом максимальные значения исследуемых токсикантов отмечаются на территориях, прилегающих к ГОКу и техноземах хвостохранилища. При сравнении с фоном уставлено превышение концентрации тяжелых металлов в почвах селитебной зоны с. Хапчеранга.

Список литературы

1. *Михайлова Л.А., Солодухина М.А., Алексеева О.Г., Бурлака Н.М., Лапа С.Э. Мониторинг содержания свинца, кадмия и ртути в почвах селитебной зоны с. Хапчеранга (Восточное Забайкалье) // Забайкальский медицинский вестник, 2017.– №1.– С.89–96.*
2. *Витковский Ю.А., Михайлова Л.А., Бондаревич Е.А. и др. Влияние антропогенных геохимических факторов среды обитания на элементный статус детей п. Хапчеранга (Восточное Забайкалье) // ЭНИ Забайкальский медицинский вестник, 2018.– №2.– С.15*
3. *Михайлова Л.А., Солодухина М.А. Природные и антропогенные геохимические аномалии Забайкальского края // Современные проблемы науки и образования, 2016.– №5.– С.310–311.*

Секция 7 Химия и химическая технология на иностранном языке

DISTRIBUTION OF POLYPHENOLS FROM THE PLANT *Urctica dioica L.*

M.B. Akhtaeva, U.Sh. Oskenova
Scientific adviser – professor G.E. Azimbayeva

Kazakh National Women's Pedagogical University
Almaty, Kazakhstan, marzhanaktaeva90@gmail.com, aktaeva.marzhan@mail.ru

In this article considers about polyphenols from the *Urtica dioica L*. Plant which have been isolated. The optical density of the solution was determined at a wavelength of 715 nm and a thickness of 10mm. Distilled water was used as a standard solution. Elemental analysis of the partitioned polyphenol was carried out. The melting point was detected at BMP 92 (TU). Melting temperature was recorded on the "Boetius" electronic heater.

There are many types of medicinal plants in Kazakhstan. They include: spatulas, sparrows, juniper, nettle, carrots, strawberries, pumpkin, etc. Today, many ways of using these plants are widely used in human beings. One of the wildest growing medicinal plants is *Urtica dioica L*. [1].

Purpose of the research: Distribution of polyphenol compounds from vegetation *Urtica dioica L*., grown in Medeu mountain area, Almaty. The object of the study is the *Urtica dioica L*. plant, which will grow in the mountainous area of Medeo, Almaty, 2017–2018.

Firstly for composition for the separation of polyphenolic compounds, it is cleaned the plant from the oil. To do this, we put 10 g of raw materials in hexane for 3 days. Then we clean it, dip molasses, place in a flask and pour 70 ml of acetone (ethyl acetate), 29.5 ml of distilled water, 0.5 ml of acetic acid and shake for 1 hour at 40 °C in a magnetic motor. This process is repeated twice. Subsequently evaporates and removes the polyphenols in the solid state.

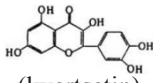
The results of the study are shown in Table 1.

The formula of the polyphenols derived from leaf and stem of the native *Urtica dioica L*. $C_{15}H_{10}O_7$. This is a compound of the R-vitamin group. Melting point is 179 °C.

Elemental analysis of the compounded polyphenol compounds was performed. Melting temperature was determined on the "Boetius" electronic heater. The IR spectrum was recorded on the KVr tablet on the "Thermo Electronics" spectrometer. The IR-Fourier spectrometer for the determination of quercetin's construction formula was written by the KBr tablets in the 400–4000 cm^{-1} area of the Impact 410 "Nicolet" IR spectrum. The IR spectrum shows the relationship between 1650 cm^{-1} –C=C, where the oscillation frequency of the 3450cm-1 oscillates the OH group's vertical oscillation. The frequency of vibrations of 570 cm^{-1} corresponds to the methyl group.

The infrared spectrum has a wavelength range from 0.7 μm to 1000 μm, which begins at the border

Table 1. Microanalysis of polyphenol from the *Urtica dioica L*. plant

№	*Urtica dioica L*.	Cost, %	Melting temperature °C	Estimated, %		Gross formulas	Found, %	
				C	H		C	H
1	Leaves	8	179 °C	59,55	3,3	$C_{15}H_{10}O_7$	58,65	3,7
2	Steam	6		59,55	3,3	 (kvertsetin)	57,57	3,9

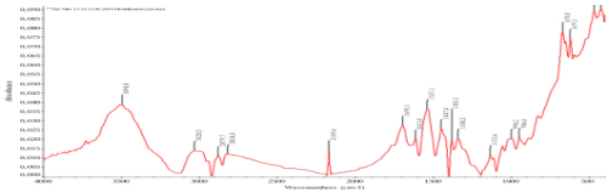


Fig. 1. *IR-spectrum of polyphenol leaf from urtica dioica L.*

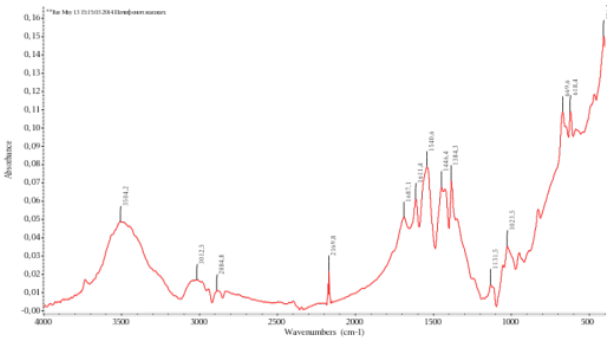


Fig. 2. *IR-spectrum of isolated polyphenol is olated*

of the visible region. The entire IR zone is a conventional electron and oscillatory transformation, in the range of 4000–12500 cm^{-1} wavelength range, in the range of 625–4000 cm^{-1} in the range of molecules oscillating, in the range 50–625 cm^{-1} with rotational fluctuations distant regions.

References

1. *Safarinejad M.R. // Urtica dioica for treatment of benign prostatic hyperplasia: a prospective, andomized, double-blind, placebo-controlled, crossover study. J Herb Pharmacother, 2005.– №5.– 1–11p.*
2. *Eskaliyeva B.K. Phitopreparattar zhane tabigi biologialyk belsendi zattardyng khimisiasy.– A.: 2013.– P.57–68.*
3. *Burasheva G.S., Eskaliyeva B.K., Umbetova A.k. Tabigi kosylystar khimiasynyng negizderi.– A.: 2013.– P.22.*
4. *Klintsevich V.N., Tumash V.YU., Flyurik Ye.A. // Mezhdunarodnyy studencheskiy nauchnyy vestnik, 2015.*

THE INFLUENCE OF ZEOFORMING PROCESS TEMPERATURE ON THE PRODUCTS COMPOSITION

A.A. Altynov, I.A. Bogdanov
Scientific adviser – PhD, associate professor M.V. Kirgina
Linguistic advisor – PhD-student A.A. Altynov

National Research Tomsk Polytechnic University 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, andrey_altun@mail.ru

The most promised processes for the oil refining at the moment are processes that use zeolites as catalysts. The zeolites popularity as a catalyst is due to a number of factors – low cost, stability and resistance to catalytic poisons. Process for the production of high-octane gasoline components which uses zeolites as a catalyst, it is the Zeoforming. The purpose of this work is to consider how the process temperature effects on the products composition, as well as to determine the optimum temperature of the process, in terms of involving zeoformats in gasoline blending.

Table 1. Composition of feedstock and products

Sample	SGC % vol.	Zeoformat at a temperature, % vol.		
		375 °C	400 °C	425 °C
Aromatics	0.62	10.26	24.07	25.25
Olefins	1.14	4.81	4.31	3.62
Naphthenes	19.35	7.74	9.37	6.29
Iso-paraffins	38.25	43.94	37.86	38.98
N-paraffins	40.64	33.25	24.36	25.86
Benzene	0.17	0.07	3.94	4.17

Table 2. Gasoline blending recipes

Component content, % wt.	Gasoline brand		
	RON-92	RON-95	RON-98
Zeoformat 375 °C	75	65	55
Alkylate	5	10	15
Toluene	20	25	30

Table 3. Gasoline properties

Parameter	Gasoline brand			Requirements [1, 2]
	RON-92	RON-95	RON-98	
RON/MON	92.5/85.2	95.6/87.8	98.7/90.5	92/83; 95/85 98/88
SVP, kPa	95.6	85.0	74.4	35-100*
Density at 15 °C, kg/m^3	726.4	735.8	745.2	725-780
Benzene, % vol.	0.13	0.14	0.16	>1**
Aromatics, % vol.	24.03	27.32	30.73	>35**

**in the winter and off-season; **for 3–5 emission class*

The Zeoforming process was implemented in a laboratory catalytic unit under varying temperature conditions. Stable gas condensate (SGC) was used as the process feedstock, the feedstock volume flow rate was 2 h^{-1}, the pressure was 2.5 MPa, and the process temperature was varied between 375–425 °C with increments of 25 °C. The composition of feedstock and products were determined by gas chromatography. The results are presented in Table 1.

From the results presented in Table 1, it follows that with increasing process temperature, the aromatic hydrocarbons content in the products increase, incidentally benzene content. This effect is explained by increase in the rate of target reactions of naphthenes dehydrogenation and paraffins dehydrocyclization. In addition, from the results presented in Table 1 it follows that the most promised for the gasoline production is a product obtained at a temperature of 375 °C – for this zeoformat are observed the highest content of high-octane iso-paraffins and the lowest content of benzene and aromatic hydrocarbons, the content of which in commercial gasolines is restricted [1, 2].

To confirm the obtained results, using the software "Compounding" [3] and additional blending components (alkylate, toluene), recipes for production gasoline were developed (Table 2). The gasoline properties, obtained according to the developed recipes, are presented in Table 3.

From the results presented in table 3, it follows that gasolines produced according to the developed recipes meet the requirements of the standards [1, 2].

References

1. *USS 32513-2013 "Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications" [Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 03.02.2019.*
2. *Technical Regulations of the Customs Union TR CU 013/2011 "On requirements for automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and heating oil" TR CU 013/2011. [Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 03.02.2019.*
3. *Kirgina M.V., Sakhnevich B.V., Maylin M.V., Ivanchina E.D., Chekantsev N.V. Development of intelligent computer system to support the process of motor fuels production. News of higher educational institutions.– Series: Chemistry and Chemical Technology, 2014.– Vol.57.– Is.11.– P.84–86. [in Rus.]*

5-BUTYL-1,3-DIOXANE AND ITS DERIVATIVES SYNTHESIS

Azilbek Leila, Moldir
Scientific adviser – Bazhikova G.B
Al-Farabi Kazakh National University, azilbek94@inbox.ru

At present, the possibility of rational use of dioxane is very high. 1,3-dioxane and its derivatives are used as regulators of plant growth. The development of technology for the production of 1,3-dioxane derivatives used as flotation agents and plant growth regulators will allow them to be used in agricultural and mining industries in accordance with Kazakhstan's innovative development requirements.

In 1,3-dioxanes, compounds with anti-inflammatory, anti-inflammatory and antiviral properties have been studied. Diseases that are due to various environmental factors are now being resolved and treated as a result of the search and synthesis of effective drugs. They are used as the agent of action and fumigant as a substance in the synthesis of substances such as antibiotics and insecticides.

Our work is based on Prince reaction on synthesis of 5-butyl-1,3-dioxane and its new derivatives by condensation. 5-butyl-1,3-dioxane was obtained as a result of condensation of Hexen-1 and formaldehyde in the ratio 1:2 in the presence of the acidified catalyst. When the optimal temperature exceeded 70 °C, the additional product was formed of 1,3-dihydroxygenate.

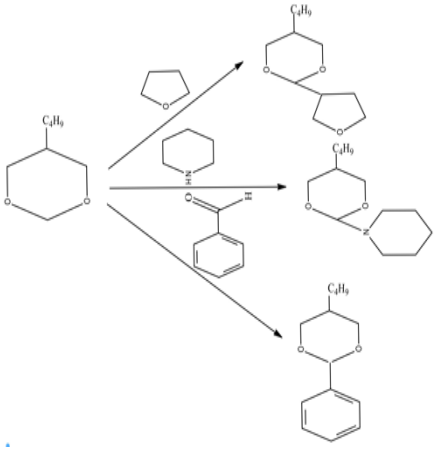


Fig. 1. *General scheme of synthesis of new 5-butyl-1,3-dioxane derivatives*

5-butyl-1,3-as a result of the condensation reaction of dioxane in an acidic medium in a ratio of 1 : 1 with tetrahydrofuryl-5-butyl-1,3-dioxane, 2-piperidine-5-butyl-1,3-dioxane and 2-phenyl-5-butyl-1,3-dioxane. The optimum temperature of the formed product is 65 °C, 61 °C and 80 °C.

STUDYING THE INFLUENCE OF CATALYST DEACTIVATION ON THE PROCESS OF DIESEL FUEL CATALYTIC DEWAXING

D.F. Bogdanov
Scientific adviser – Candidate of engineering sciences, assistant professor N.S. Belinskaya
Linguistic advisor – Candidate of engineering sciences, assistant professor N.S. Belinskaya
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, belinskaya@tpu.ru

The process of catalytic dewaxing is aimed to produce diesel fuel, having low freezing temperature from –18 °C to –60 °C. The fuel in this case is called winter diesel fuel and arctic diesel fuel [1].

The freezing temperature is mainly determined by the content of long straight-chain paraffins [2]. These normal paraffins undergo the reaction hydrocracking in the process of catalytic dewaxing to form short-chain normal paraffins and iso-paraffins, which have much lower freezing points [3].

The aim of this work is to study the influence of catalyst deactivation on the process of catalytic dewaxing.

To perform calculations, computer modeling system of the catalytic dewaxing process was applied. This system is based on the mathematical model of the process.

As the initial data, two different feedstock compositions were used. The feedstock differs by the content of long-chain normal paraffins. The content of n-paraffins in the first feedstock is 14 wt. %. The content of n-paraffins in the second feedstock is 21 wt. %. For each of these feedstock compositions the study of catalyst deactivation influence on the process of catalytic dewaxing was studied. Technological parameters for the calculations were taken as: feedstock flow rate was 310 m^3/h, flow rate of hydrogen-containing gas was 30000 m^3/h, temperature

Table 1. Composition and density of the feedstock

	Boiling temperature, °C	
	Feedstock-1	Feedstock-3
10%	244	253
50%	282	299
90%	344	354
Density at 20 °C	840	853
Content of long-chain normal paraffins, % mas.	18.99	15.81

Table 2. Results of optimal temperature depending on feedstock composition and catalyst deactivation

Catalyst deactivation	Temperature of de-waxing process. °C	CFPP of product. °C	Feedstock-1	Feedstock-3
			Temperature. °C	Temperature. °C
1.0	Optimal T –5 °C	–31	369.8	345.4
	Optimal T	**–26**	**356.3**	**331.9**
	Optimal T +5 °C	–21	344.2	319.8
0.7	Optimal T –5 °C	–31	377.5	352.1
	Optimal T	**–26**	**363**	**337.7**
	Optimal T +5 °C	–21	348.6	319.8
0.4	Optimal T –5 °C	–31	390.1	362.7
	Optimal T	**–26**	**374.1**	**343.9**
	Optimal T +5 °C	–21	357.7	320.3

was 75 °C, pressure was 7,5 MPa.

As a result, the following tables were obtained:

According to the obtained results, the following conclusions were made:

1. Boiling temperature depends on the content of long-chain normal paraffins, so temperature of the feedstock-3 is higher, then the feedstock-1.

2. Computer modelling helps to predict the composition and properties of the product at different operating conditions. Moreover, using mathematical models allows determining optimal operating parameters depending on the feedstock composition and requirements to the final product.

References

1. *Kapustin V.M., Rudin M.G.. Chemistry and technology of oil refining. Learning book.– M.: Kolos, 2007.*
2. *Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Sejtenova G. Studying Patterns of Synthesis of Low Freezing Distillates from Atmospheric Gasoil by Means of Mathematical Modelling // Current organic Synthesis, 2017.– Vol.14(3).– P.365–371.*
3. *Belinskaya N.S. Mathematical modelling and optimization of catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gas oil // Petroleum and Coal, 2016.– Vol.58.– №1.– P.126–134.*

GROUP COMPOSITION OF DIESEL FUEL AS A FACTOR OF DIFFERENT SUSCEPTIBILITY OF LOW-TEMPERATURE ADDITIVES

I.A. Bogdanov, A.A. Altynov
Scientific adviser – PhD, associate professor M.V. Kirgina
Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, bogdanov_ilya@mail.ru

The use of low-temperature additives is one of the easiest to use and economically feasible way to produce winter and arctic diesel fuel in Russia. However, the peculiarities of the additives mechanism action, as well as the mutual influence of their components and various groups of diesel hydrocarbons, are the reason for the impossibility of creating universal additives and their concentrations.

The aim of the work was to assess the effect of the group composition of diesel fuel on the susceptibility of low-temperature additives.

The investigation was conducted for two diesel fuel samples and two low-temperature additives. For the investigated samples, the group hydrocarbon composition was determined according to the method given in [1]. The results are presented in Table 1.

Also for the samples were determined: cloud point (CP) according to the method given in [2]; cold filter plugging point (CFPP) according to the method given in [3]; pour point (PP) according to the method presented in [4]. The results of determining the low-temperature properties of diesel fuel samples are presented in Table 2; the samples with the additives in the concentrations recommended by the manufacturers are presented in Table 3. Also, Table 3 shows the calculated values of changes in the low-temperature properties of the samples with or without additives.

From the results presented in Tables 1–3, it follows that an increase the content of paraffins and aromatics hydrocarbons in diesel fuel reduces the action effectiveness of the additives on the pour point and the cold filter plugging point. This conclusion is explained by the mechanism of action of depressor additives [5].

Investigated additives do not have a significant effect on diesel fuel cloud point (change CC, when using an additive, is within the error of the used determination methods), from which it follows that additives are depressant and do not have a dispersing effect.

Table 1. Group composition of diesel sample

Diesel sample	Hydrocarbon content, % wt.		
	Aromatics	Naphthenes	Paraffins
1	22.6	31.1	46.3
2	21.7	34.6	43.7

Table 2. Low-temperature properties of diesel fuel samples

Diesel sample	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C
1	–12	–24	–45
2	–13	–17	–29

Table 3. Low-temperature properties of diesel fuel samples with additives

Diesel sample	Additive	PP	ΔPP	CFPP	ΔCFPP	PP	ΔPP
		°C					
1	A	–13	**1**	–34	**10**	–57	**12**
2		–16	**3**	–28	**11**	–57	**28**
1	B	–13	**1**	–32	**8**	–53	**8**
2		–16	**3**	–33	**16**	–50	**21**

References

1. *Determination of group and structural-group compositions of oil fractions: Guidelines for laboratory work for students of the Chemical Technology Faculty / O.S. Suhinina, A.I. Levashova.– Tomsk: Tomsk polytechnic university, 2010.– 22p.*
2. *USS 5066-91 "Motor fuels. Methods for determination of cloud, chilling and freezing points".*

[Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 05.02.2019.

3. *USS EN116-2013 "Diesel and domestic heating fuels. Test method of determination of plugging point". [Electronic source].– URL: http:// docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 05.02.2019.*
4. *USS 20287-91 "Petroleum products. Methods of test for flow point and pour point". [Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 05.02.2019.*
5. *Bogdanov I.A., Altynov A.A., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. Study of the influence of the composition of straight-run diesel fuels on the effectiveness of low-temperature additives // Oil Processing and Petrochemistry, 2018.– Vol.11.– P.37–42. [in Rus.].*

ARC DISCHARGE PLASMA AS A WAY TO OBTAIN SILICON CARBIDE

O.A. Bolotnikova
Scientific adviser – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of Automation and Robotics Division, A.a. Pak

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, bolotnikovaoa@gmail.com

Silicon carbide due to a number of physicomechanical, physicochemical and electrophysical properties attracts the attention of researchers in all the world. Silicon carbide is characterized by high hardness, high thermal conductivity, corrosion and radiation resistance, specific optical and biological characteristics [1]. On the one hand, a silicon carbide coating increases resistance to oxidation of carbon fibers; on the other hand, carbon fibers can used as a reinforcing additive at the process of creating SiC ceramics with increased crack resistance [2]. Thus, the current scientific production task is to develop methods for obtaining dispersed materials consisting of silicon carbide and carbon fibers. Currently, such composites are obtained by various methods. Among the drawbacks of the methods are the need to create a protective atmosphere that prevents oxidation of the initial components at the synthesis stage and significant duration of the process. A possible alternative could be the synthesis of the material in the arc plasma. DC arc plasma method in air atmosphere has been successfully used in recent years for obtaining carbon nanotubes. This paper shows the possibility of obtaining the cubic silicon carbide and carbon fibers phase material, as a processing result of the silicon and carbon powder precursor due to DC arc discharge treatment.

In order to implement the process of electric arc synthesis, a laboratory experimental plasma-chemical DC reactor was assembled. As a power source was used rectifier-inverter welding transformer brand Condor Colt 200. Graphite electrodes were connected due to power lines to the power source. The arc discharge was initiated by the short contact of the electrodes; operating current and voltage were fixed during the working cycle directly with a voltmeter and ammeter [3].

A series of experiments was accomplished using the experimental setup described above.

Typical X-ray diffraction pattern of the obtained material as a result of experiments series is shown in fig. 1. Qualitative analysis was performed by comparing the position of the diffraction maximum on the 2θ axis of the obtained picture with the reference data given in the PDF4+ database.

It should be noted that the qualitative analysis results of the X-ray diffraction patterns of the obtained materials are unchanged and valid for all the products obtained; the results of quantitative

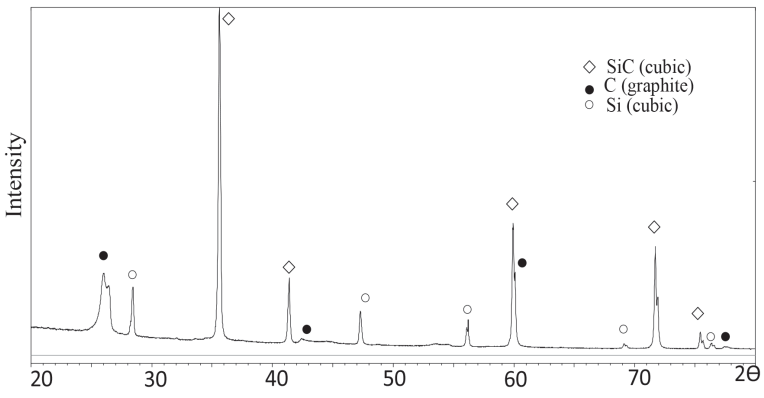


Fig. 1. *Typical X-ray diffraction pattern (CuKα)*

analysis indicate the dominance in the product of three crystalline phases: silicon carbide, silicon and graphite.

According to the presented data the product consists mainly of the cubic phase of silicon carbide (48,1 %) graphite carbon structures differing in the parameters of the unit cell (46,5 %) and silicon (5,4 %).

It can be concluded that it is possible to obtain a composite dispersed material based on carbon fibers and the cubic phase of silicon carbide in a DC arc discharge plasma. Within the framework indicated in this paper, studies are being conducted on the control of phase composition of the product and its consolidation into high-density ceramics with given properties. According to the literature review, evidence of obtaining such materials was not found without the use of vacuum-gas equipment to protect components and synthesis products from oxidation. As a result, this approach leads to positive economic effect and relatively high method performance.

References

1. *R.A. Andrievski // Nano-sized silicon carbide: synthesis, structure and properties, 2009.– 78(9).– P.821–831.*
2. *Wu R., Zhou K., Yue CY, Wei J, Pan Y. // Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials. Progr. Mater.Sci., 2015.– Vol.72.– P.1–110.*
3. *Pak A.Y., Rudmin M.A., Mamontov G.Y., Bolotnikova O.A. Electroarc Synthesis and Cleaning from Carbon Impurities of Cubic Silicon Carbide in the Air Atmosphere. Journal of Superhard Materials, 2018.– №40.– P.157–163.*

MATHEMATICAL MODELING OF CATALYTIC REFORMING PROCESS

I.R. Dolgov
Scientific adviser – Candidate of Engineering sciences, Associate Professor N.S. Belinskaya;
Candidate of Engineering sciences, Associate Professor M.V. Kirgina
Linguist – Doctor of Philological sciences, Associate Professor I.A. Matveenko

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ilya.dolgov94@mail.ru

At present, the main tasks of the oil refining industry are increasing production volumes of petroleum products, the expansion of product range, and quality improvement [1]. Changing in petroleum refining technology are due to an increase in the share of refined sulfur, high-sulfur and high-paraffin oils. Simultaneously, the requirements for modern gasoline quality are getting severer. In this regard, secondary processes, especially catalytic ones, have taken increasing priority, among which the catalytic reforming process is of particular importance [2].

The method of mathematical modeling has found wide application in chemical technology. It enables to carry out computational experiments of complex chemical processes at low costs [3], to monitor the operation of industrial facilities and to carry out optimization.

The purpose of this research was to design a mathematical model of the catalytic reforming process. The research objects were three catalytic reforming units.

At the first stage of research, six main types of reactions were considered to develop a formalized scheme of chemical transformations taking place in the catalytic reforming process: six-membered naphthene dehydrogenation, five-membered naphthene dehydroisomerization, paraffin dehydrocyclization, paraffin, naphthene and aromatic isomerization, hydrocracking, hydrodealkylation. All theoretically possible chemical reactions were registered. The result was a list of 948 theoretically possible reactions.

At the second stage of research, the chromatograms of hydrogenate (raw material) and stable catalyzate (product) within the period from 2015 to 2016 years were analyzed. Substances, which concentration was less than 1 wt.%, were combined and presented as pseudo-components. As a result, a list of 55 components (40 individual and 15 pseudo-components) involved in catalytic reforming process was made. Thus, after aggregation the list of chemical reactions was shortened to 505.

The next step was the calculation of the thermodynamic parameters of chemical reactions in the

Gaussian software package (GaussView 3.0; Gaussian 09 W). The calculation was carried out at the temperatures of 753 K (480 °C) and 793 K (520 °C) and at a pressure of 14 atm (1.4 MPa). After calculation, the total number of thermodynamically possible reactions ($\Delta G < 0$) was reduced to 305.

The research has contributed to the development of formalized scheme of substances transformations in the catalytic reforming process. The scheme includes 55 components (40 individual and 15 pseudo-components) and 305 thermodynamically possible reactions.

The selected high detail level will ensure the high sensitivity of the mathematical model to changes in the composition of raw materials and high accuracy of calculations.

References

1. *Ivanchina E.D., Kirgina M.V., Chekantsev N.V., Sakhnevich B.V., Sviridova E.V., Romanovskiy R.V. Complex modeling system for optimization of compounding process in gasoline pool to produce high-octane finished gasoline fuel // Chemical Engineering Journal, 2015.– Vol.282.– P.194–205.*
2. *Dyusembaeva A.A., Vershinin V.I. Modeling of Reforming of Straight-Run Gasoline (Fraction 85–140 °C) with Allowance for Deactivation of the Platinum Catalyst // Kataliz v promyshlennosti, 2016.– 16(5).– P.24–29.*
3. *Belinskaya N.S. Mathematical modeling and optimization of catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gas oil // Petroleum and Coal, 2016.– Vol.58(1).– P.126–134.*

GRAMICIDIN S COMPOSITION WITH SURFACTANTS FOR LIQUID DRUG FORMULATION

A.A. Drannikov[1,2]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, a.drannikov@pfk-obnovlenie.ru

[2]JSC «PFK Obnovlenie»
630096, Russia, Novosibirsk, 80 Stancionnaya st.

New antibiotics investigation has been the subject of recent years fundamental and applied research in the ever-growing resistance of microorganisms towards antimicrobial agents [1]. Despite all the efforts recent WHO report demonstrates that the threat of antimicrobial resistance is always increasing in current conditions [2].

Gramicidin S is a natural peptide which exhibits strong antibiotic activity towards Gram-negative and Gram-positive bacteria and several pathogenic fungi as well interacting with the cell-membranes to make the canals for ion-erosion [3].

However, due to low solubility Gramicidin S formulation is generally fabricated in solid state dosage form [4].

In the present work, Gramicidin S was solubilized forming the microemulsion based on tween-80 as surfactant since it has the appropriate properties for peptide solubilization as determined previously [5].

The main aim was to form a stable Gramicidin S composition that saves its antimicrobial activity and demonstrates no more side-effects comparing to tablets.

The resulting emulsion showed poor stability and lost its homogeneity in several months which resulted in phase separation.

Next step was to add co-surfactant in order to stabilize tween-80 loaded with gramicidin S in water with propylene glycol used as a co-surfactant.

The obtained emulsion demonstrated enhanced stability being stored under room temperature.

Also the antimicrobial properties were enhanced comparing to ethanoic solution of gramicidin S that can be described by the presence of surfactants in ready formulation [6].

Forward studies let us find the optimal rate of the components in the microemulsion obtained that provides the system stability for the longest time.

The structure of the resulting composition was characterized using DLS and SEM methods which have proved the stable emulsion formation.

As a result gramicidin S loaded in tween-80 microemulsion can be regarded as promising composition for liquid drug formulation of the peptide for oral and topical application.

References

1. *Sandreschi S. et. al // Nanomedicine, 2016.– Vol.11.– P.1729–1744.*
2. *World Health Organization. 2017 (WHO/EMP/IAU/2017.12).*
3. *Abraham T. et al. // Biochimica et Biophysica Acta – Biomembranes, 2014.– Vol.1838.– №5.– P.1420–1429.*
4. *Berditsch M. et al. // Scientific Reports, 2017.– Vol.7.– P.44324.*
5. *Дранников А.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва. 2018.– С.315–317.*
6. *P. Bu et al. // European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2017.– Vol.99.– P.350–360.*

TECHNOLOGICAL PROCESSES OF URANIUM EXTRACTION

A.S. Dyundik

Scientific adviser – PhD, associate professor V.V. Shagalov

Linguistic advisor – PhD, associate professor A.S. Sachkova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ndyundik@ya.ru

Mining and processing of uranium raw materials are essential for the nuclear industry. In current time uranium is mined by in situ leaching. A leaching agent is pumped through the well, and a productive solution containing uranium comes to the surface. Due to low concentration of uranium in obtained solutions, a concentration stage is carried out for complete extraction.

Nowadays, sorption is the main industrial method of concentrating uranium. Desorbates are precipitated, and then calcined to uranium oxide (U_3O_8). The resulting uranium concentrate should be easily filtered, dried, and should not contain significant impurities. The content of neutron-active impurities such as boron, cadmium, rare earth elements (REE), as well as iron, vanadium, silicon, etc. should be monitored especially carefully.

Hydrogen peroxide, ammonium or sodium hydroxides are commonly used as precipitants. Significant disadvantages of peroxide deposition are low filterability of sediments, the production of coarse-grained powders unsuitable for fluoridation and pressing in the manufacture of nuclear fuel elements cores [1]. In addition, U_3O_8 formed during calcination after peroxide deposition is almost chemically inert and does not meet the requirements of nuclear purity, as a result of which additional purification is necessary. Accordingly, a possibility of change over from direct deposition of uranium to extraction is considered. The advantages of the extraction method over the precipitation method are its selectivity, quickness of the process and the possibility of obtaining high separation factors.

The most common extraction refining of uranium from nitric acid solutions with use of tributyl phosphate $(C_4H_9)_3PO_4$ as an extractant. Thus, the desorption of uranium with ammonium nitrate allows using TBP or its synergetic mixtures with amines as an extractant [2].

As part of this work, uranium oxide was obtained in three different ways of sedimentation: peroxide, ammonium and extraction. Peroxide precipitation was carried out using a 30% H_2O_2 solution at pH ranging from 0.5 to 3.5. The reaction is described by the following equation:

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + xH2O = \\ = UO_4 \cdot xH_2O\downarrow + 2HNO_3 \qquad (1)$$

Boron and REE impurities are well separated, but in addition to uranium Fe, P, Al and V are deposited. That is unacceptable, as long as a large amount of impurities destroys hydrogen peroxide and interfere with the deposition of uranium.

A 25% NH_4OH solution was used for ammonium deposition:

$$4UO_2(NO_3)_2 + 10NH_4OH = \\ = (NH_4)_2U_4O_{13}\downarrow + 8NH_4NO_3 + 5H_2O \qquad (2)$$

Quantitative precipitation of uranium begins at pH = 6–7, phosphorus, vanadium and partially REE are also precipitated.

During extraction precipitation, uranium was first extracted with 30% TBP solution in rubber solvent. At this stage, the majority of impurities are separated, because TBP mainly extracts nitrates, which are able to associate into molecules (nitrates U(VI), Pu(VI), and partly Zr and Hf). Solid phase reextraction, similar to the process of ammonium deposition, was carried out:

$$4UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(TBP \cdot HNO_3) + 10NH_4OH = (NH_4)_2U_4O_{13}\downarrow + 8NH_3NO_3 + 5H_2O + 8TBP \cdot HNO_3 \quad (3)$$

As a result, 3 samples of uranium oxide were obtained by calcination of the precipitates. The least amount of impurities was in U_3O_8 after extraction precipitation, most of all – after ammonium. Uranium peroxide is very difficult to filter, and increasing the temperature significantly reduces the yield of peroxide. Thus, the replacement of direct precipitation with extraction allows not only to obtain a cleaner product, but also eliminates several stages of the processing scheme, thereby reducing economic costs.

References

1. *Kopyrin A.A. Production technology and radiochemical processing of nuclear fuel / A.A. Kopyrin, A.I. Karelin, V.A. Karelin.– M .: Publishing house "Atomenergoizdat", 2006.– 576p.*
2. *Turaev N.S. Chemistry and technology of uranium / N.S. Turaev, I.I. Jerin.– M .: Publishing house "Ore and metals", 2006.– 396p.*

MATHEMATICAL MODELING OF CHEMICAL TECHNOLOGY OF HYDROCARBONS PYROLYSIS

A.A. Eremina[1]
Scientific adviser – Ph. D., Associate Professor, I.Yu. Shevchenko (Zelenko)[1]
Linguist – editor of the publishing house A.P. Soldatkina[2]

[1]Altay State Agricultural University
656049, Barnaul, Prospekt Krasnoarmeyskiy, 98, alfarr64@mail.ru

[2]Altay State Pedagogical University

This paper considers mathematical modeling of chemical technology of thermal process of hydrocarbons pyrolysis.

Thermal pyrolysis is the process of decomposition of hydrocarbons (HC), occurring in tube furnaces at high temperatures 700–900 °C with the addition of water vapor. The main commodity products are ethylene and propylene [1].

The aim of this work is to continue the development of a modeling system of chemical technology of thermal hydrocarbons pyrolysis.

Development of works on mathematical modeling of chemical technology of thermal pyrolysis process of various hydrocarbons is planned in two directions:

First, the development of models of other units or divisions of industrial production of pyrolysis and their addition to the previously developed [1–3] computer information modeling system of the main unit of the hydrocarbons pyrolysis process.

Secondly, the development of models for more modern and powerful pyrolysis furnaces, such as furnaces with coils of SRT-VI type.

The modeling system of chemical technology of thermal pyrolysis process of various hydrocarbon raw materials should include a mathematical description of all components of the industrial process plant: hydrocarbon pyrolysis unit, compression of pyrolysis unit, unit of cracking gas cleaning from sulfur compounds and its drying, gas separation unit.

The main technological scheme is the pyrolysis unit, which includes a block of furnaces operating in parallel.

The modeling system of the main pyrolysis unit developed [1–3] as a computer information modeling system (IMS) is based on deterministic models. Deterministic mathematical models take into account (describe) the physical and chemical nature of the process and therefore are sensitive to changes in the component composition of raw materials and operating parameters.

IMS includes libraries of models of pyrolysis kinetics of gaseous raw materials (ethane-propane fractions, C4 fraction, broad fraction of light hydrocarbons) and liquid raw materials (wide gasoline fraction, refineries) as well as models of furnaces of SRT type.

The furnace model library consists of furnace models of SRT-I – SRT-IV types. Approbation of furnace models and conducted studies were performed for furnaces of SRT-I and SRT-II types.

The development of modern furnaces SRT («Short Residence Time» by «Lummus» company) goes to increasing the degree of branching. It is known that in October 2018 at the ethylene plant

«Nizhnekamskneftekhim» new pyrolysis furnaces of SRT-VI type were put into commercial operation. They can work both on gas raw materials (propane and butane) and on straight-run gasoline. Two new furnaces of SRT-VI type will be able to replace 4 old ones, because they have higher power and selectivity [4].

To develop a mathematical model of a pyrolysis furnace with a coil of SRT-VI type we will use the data of the ethylene plant «Nizhnekamskneftekhim». For the basis of the SRT-VI furnace model we will use the SRT-II furnace model, which is described in detail in [1–3]. Taking into account the design features of the pyrolysis furnace it is presented as a model of a polytropic reactor of ideal displacement and includes [2]: equations of material balance, heat balance, hydrodynamics and others describing the change in flow characteristics along the length of the coil.

The SRT-VI furnace has a coil with 16 inlet and 4 outlet pipes. Since the coil at the inlet and outlet has a different number of pipes the coil is divided into zones. And the calculation is carried out in the furnace zones, in each zone its diameter, length and number of pipes are given.

The device of these furnaces will help to increase the yield of target products. The introduction of more modern furnaces into the pyrolysis unit will reduce the consumption of fuel gas and the emission of harmful substances into the atmosphere. The main advantages of the new equipment are its energy efficiency and environmental safety [4].

References

1. *Shevchenko I.Yu. // Bulletin of Altai science, 2015.– Iss.2(24).– P.39–43.*
2. *Zelenko I.Yu. Diss. ... candidate of technical science. Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 1999.– 150p.*
3. *Shevchenko I.Yu. // Bulletin of the Altai State Agricultural University, 2014.– №12(122).– P.146–150.*
4. *Nizhnekamskneftekhim (NKNH) will be able to increase the processing of liquid raw materials with the launch of new pyrolysis furnaces [Electronic resource].– URL: http://www.rupec.ru/news/39103/.*

CHARACTERISTICS OF COATINGS BASED ON MALEINIZED ALIPHATIC PETROLEUM RESINS

S.I. Gamzatova, L.A. Mikheeva
Scientific adviser – is Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor L.I. Bondaletova
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, snezhana.gamzatova@gmail.com

The raw materials for petroleum polymer resins (PPR) are cheap and affordable liquid pyrolysis products that formed in a large quantity in petrochemical plants. But as independent film formers PPR are rarely used, since there are no functional groups in their composition, which negatively affects to their properties. It is necessary to introduce various functional groups into the composition of the molecule for improving performance and significantly expand the areas of application.

In this work, the raw material for the preparation of modified petroleum resins are PPR samples based on the C_5 fraction (PPR_{C5}): PPR_{C5O} resins obtained by polymerization of unsaturated compounds of the C_5 fraction under the action of $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$ and the PPR_{C5K} resin that produced under the Hikorez brand (Kolon Industrial Product, Korea) [1].

The purpose of the work is to synthesize PPR_{C5} modified with maleic anhydride and polyethylene polyamine and to study the properties of paint coatings based on them.

Synthesis of modified resins is carried out into two stages: maleinization of PPR_{C5} and imidization of maleinated PPR_{C5}.

The maleization of PPR_{C5} is carried out at the temperature of 160 °C – 2 hours and at the temperature of 180 °C – 4 hours. At the temperature of 60–80 °C we precook prefabricate: a mixture of PPR and maleic anhydride (MAN). The ratio of components is 90–10 % mass. According to the completion of the synthesis check the solubility of the samples.

The syntheses of maleinization of PPR_{C5} samples showed that the interaction of PPR_{C5O} with MAN leads to the formation of a non-melting and insoluble sample (PPR_{C5O-10}). This fact is associated

Table 1. Properties of Resins and Resin-Based Coatings

Sample	Adhesion point	Adhesion, kgf/cm^2	Hardness, kg
PPR_{C5O}	4	4.48	0.4
PPR_{C5K}	4	3.99	0.4
$PPR_{C5O–10}$	U	U	U
$PPR_{C5K–10}$	2	4.98	0.4
$PPR_{C5K–10(1:0,5)}$	2	6.48	0.4
$PPR_{C5K–10(1:1)}$	1	7.48	0.4

with increased unsaturation of PPR_{C5O} and, probably, the production of a cross-linked structured product in the process of maleinization. A sample of PPR_{C5K} resin is hydrogenated, and maleinization leads to the formation of a soluble products ($PPR_{C5K–10}$).

Imidization of maleinized $PPR_{C5K–10}$ is carried out with polyethylene polyamine (PEPA) for 2 hours at a temperature of 120 °C and a molar ratio of MAN : PEPA of 1 : 1, 1 : 0.5.

As a result, $PPR_{C5K–10}$ (1 : 0.5) and $PPR_{C5K–10}$ (1 : 1) resins were obtained respectively with improved characteristics of the properties which are listed in Table 1. The coating characteristics were investigated by using standard methods [2–3]: the method of lattice cuts, the method of quantitative determination of adhesion of paints and varnishes by the pull-off force, the method of determining the hardness of a paint and lacquer coating.

Thus, modified PPR_{C5} resins were synthesized by maleinization and imidization.

The comparison of the technical characteristics of coatings based on them showed us a higher adhesion of coatings compared to the coatings with using unmodified resins.

References

1. *Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. A Wiley company. VCHPublishers. Inc. New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1997.– 179p.*
2. *GOST 15140-78 paints and lacquers. Methods for determining adhesion.– M.: IPK Publishing house of standards, 1996.*
3. *ISO6441-1: 1999 Varnishes and paints. Determination of hardness on micro stripping. Part 1. Knoop hardness test by measuring the indentation length.*

PROCESS INTEGRATION AND OPTIMIZATION IN CHEMICAL ENGINEERING

C.E. García Serpas

Scientific adviser – Candidate of sciences, M.A. Samborskaya

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, karlosenrike1@tpu.ru

1. Introduction

Process integration is a holistic approach to process design which involves the following general activities [1]:

1) Task definition: expression of the design criterion as a quantifiable function of selected design variables and constraint identification; 2) Generation of alternatives: definition of a search space that includes all the possible alternatives for flowsheet configuration and process conditions; 3) Selection of alternatives: Determination of the optimum – the alternative that best meets the design criterion and constraints

The selection of alternatives can be carried out with optimization techniques. This approach can yield globally optimal design solution, surpassing the limitations of graphical and heuristic decision tools [1].

2. Design task as an optimization problem

In a process integration framework, the design task can be defined as a mixed non-linear optimization program, as shown in equations (1)–(3) [2].

The flowsheet variables express the structure of

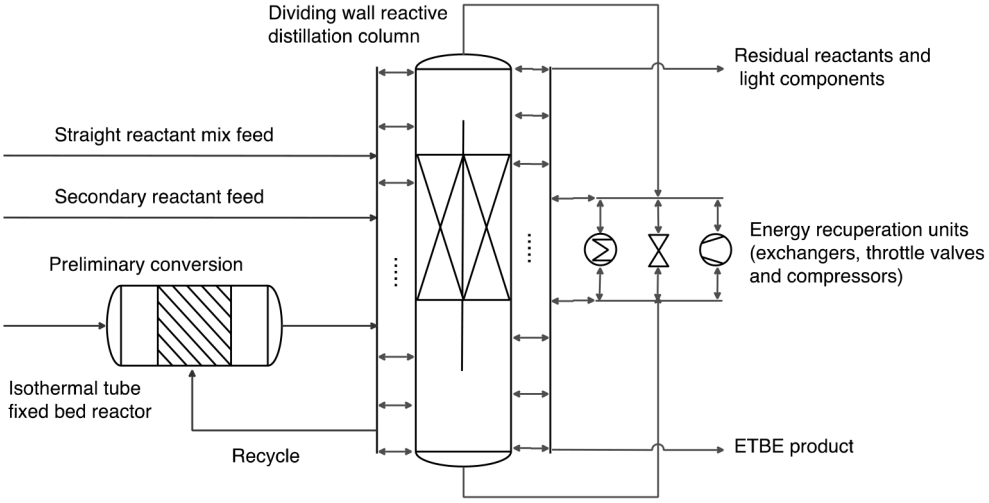
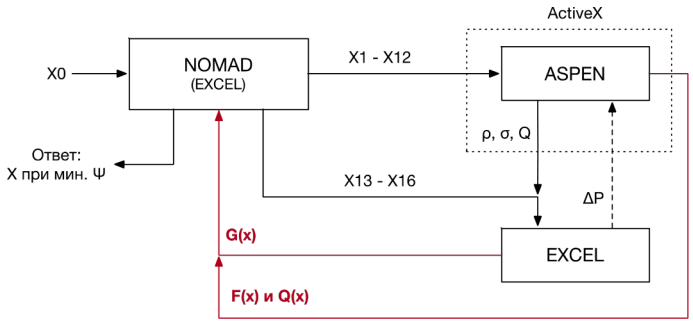


Fig. 1. *Reactive distillation process superstructure for ETBE synthesis*



Constructive and operative optimization variables X (total of 16)

Catalyst load by reactive plate, kg	1	9.00
Number of plates	2	51
Feed plate	3	49
Start – end of reactive part	4–5	22–42
Reboiler heat load, kW	6	4.04
Reflux ratio	7	11.08
Isothermal reactor temperature, °C	8	43.30
Secondary ethanol flowrate, kg/h – feed plate	9–10	120.00–21
Recycle flowrate, kg/h – extraction plate	11–12	715.52–49
Column diameter, m	13	1.65
Distance between plates, m	14	0.50
Perforation diameter, mm	15	4.00
Liquid weir height, mm	16	83.20
Process constraints and target function		
ETBE product purity (mass fr.)	0.958	
Isobutylene conversion degree (mole fr.)	0.981	
Total capital and operative costs (1000$/year)	5029.64	

Fig. 2. *Optimization variables and solution diagram*

$$\min_{\omega,y}\Psi = c^T y + p(\omega), \quad \text{Design criterion (target function) } \Psi \text{ – total cost as a function of flowsheet variables } y \text{ and process variables } \omega. \quad (1)$$

With constraints:

$$r(\omega) = 0, \quad \text{Matter and energy balance constraints.} \quad (2)$$

$$s(\omega) + By \leq 0, \quad \text{Purity, performance constraints and flowsheet constraints.} \quad (3)$$

where $\omega \in R^n$, $y \in \{0; 1\}$

the flowsheet, with 0 or 1 for the absence or presence of a unit or material stream. Process variables ω indicate process conditions and unit dimensions. The cost matrix c^T and function $p(\omega)$ give the total capital and operative cost of the process.

The matter – energy balance constraints are given by the mathematical model of the process, commonly carried out in commercial simulators. The purity, performance and flowsheet constraints are given arbitrarily.

The solution of the program in (1)–(3) consists in finding the values of the y and ω variables that minimize the total cost Ψ. This is performed by optimization algorithms, which must be capable of handling non-lineal target functions, non-convex constraints and integer variables [3].

3. Application to the design of ETBE reactive distillation processes

Reactive distillation integrates product synthesis and separation in a single distillation column. Ethyl tert-butyl ether (ETBE) is produced by reactive distillation of a mixture of isobutylene (in a typical C4 fraction) and ethanol. Details on the reaction and its kinetics can be found on [4].

As for a process integration design approach, the search space is represented by a superstructure (fig. 1). A preliminary cost-optimal design has been carried out without energy recuperation units, with the variables, results and solution diagram presented in figure 2.

The reactive distillation process was modeled in Aspen Plus, and the optimization problem was solved using the MADS direct search algorithm [5], available as a solver plugin for Microsoft Excel. Aspen Plus and Excel are linked through an ActiveX interface on the Excel side.

References

1. *El-Halwagi M.M. // Process Syst. Eng., 2006.– Vol.7.– P.1–20.*
2. *Bertran M.O. // Comput. Chem. Eng., 2017.– Vol.106.– P.892–910.*
3. *Belegundu A.D. Optimization Concepts and Applications in Engineering.– New York: Cambridge University Press, 2011.*
4. *Sneesby M. // Ind. Eng. Chem. Res., 1997.– Vol.36.– №5.– P.1855–1869.*
5. *Audet C. // SIAM J. Optim., 2006.– Vol.17.– №1.– P.188–217.*

THE INFLUENCE OF PULSED E-BEAM TREATMENT ON PROPERTIES OF PCL SCAFFOLDS LOADED BY PARACETAMOL

I.M. Kolesnik, V.L. Kudryavtseva, A.A. Rakina, T.I. Spiridonova
Scientific adviser – PhD, associate professor S.I. Tverdokhlebov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, kolesnik0796@gmail.com

Tissue engineering is a developing area, the purpose of which is to create devices that promote the regeneration of various tissues and organs. To achieve this goal, scaffolds with different physicochemical characteristics can be used both as an extracellular matrix for a new tissue formation, and for delivering various drugs, cells and enzymes. Today, the main problems that need to be addressed in this area are to achieve a correlation between the rate of degradation process and the formation of new tis-

Table 1. Molecular weight of PCL samples before and after irradiation

Paracetamol content, wt.%	M_W, g/mol	
	Before e-beam irradiation	After e-beam irradiation
0	$(2.72\pm0.27)\cdot10^5$	$(2.06\pm0.21)\cdot10^5$
2	$(2.56\pm0.26)\cdot10^5$	$(1.16\pm0.12)\cdot10^5$
8	$(2.42\pm0.24)\cdot10^5$	$(2.26\pm0.23)\cdot10^5$
16	$(2.91\pm0.29)\cdot10^5$	$(1.86\pm0.19)\cdot10^5$
32	$(3.08\pm0.31)\cdot10^5$	$(2.03\pm0.20)\cdot10^5$

sue, as well as the determination of the optimal drug release rate of to inhibit inflammatory processes and stimulate the new tissue formation.

Polycaprolactone (PCL) is an aliphatic polyester of caproic acid, which is widely used in regenerative medicine due to the long rate of degradation, the absence of inflammatory reactions in the body, and also as a suitable carrier of drug molecules [1]. Electrospinning is a promising method for production of nonwoven scaffolds with a large surface area and developed porosity, which is important for the formation of a new tissues. The use of PCL-based drug delivery systems does not always guarantee the optimal kinetics of drug release for a number of uses. Methods of chemical and physical modification are applied to achieve the optimal yield kinetics. These include modification with cold plasma, as well as electron beam irradiation. The use of pulsed e-beam irradiation is promising because of the achievement of a higher dose rate than constant electron irradiation, which leads to better kinetics of drug release for a number of applications.

Materials and methods. The scaffolds were prepared using PCL (Sigma-Aldrich) solution in hexofluoroisopropanole (Ekos-1) with 7 wt.%. For the preparation of 2 wt.%, 8 wt.%, 16 wt.% and 32 wt.% paracetamol-loaded PCL solutions, previously dissolved in HFIP paracetamol powders were added to PCL granules and then refilled with the rest of the solvent. The nonwowen materials were produced by electrospinning method using NANON-01A (MECC) device. The drum collector with a 200 mm diameter was used under following conditions: feeding speed was 5 ml/h, the potential on the needle was 20 kV, collector rotation speed was 50 rpm.

Pulsed e-beam irradiation of PCL scaffolds was conducted using pulsed e-beam accelerator TEA-500 with range of absorbed dose of 25 kGy under following conditions: the diameter of e-beam was 5 cm, kinetic energy of electron beam – 350–450 keV, electron beam current – 6 kA, electron beam current pulse duration at half height – 60 ns. The thickness of titanium foil was 50 μm.

Investigation of molecular weight was conducted by gel-permeation chromatography (GPC) using liquid chromatograph Agilent 1200 LC with refractive detector (Agilent).

Results and discussions. Results of measurement of molecular weight by GPC are shown in Table 1.

The results of molecular weight investigation show that pulsed e-beam treatment causes a decrease in molecular weight for control PCL and PCL samples with different drug loading. These changes are a result of cleavage of carboxyl chemical linkages in backbone main chains under the pulsed e-beam irradiation. It is also seen that the e-beam treatment does not cause the cross-linking of polymer chains, which is possible in the presence of additional cross-linking agents. The correlation between the content of paracetamol and molecular weight before and after e-beam irradiation is not observed.

In conclusion, it should be added that pulsed electron beam irradiation affects the physicochemical properties of PCL scaffolds with loading paracetamol. There is a decrease in molecular weight after irradiation, which may be the reason for more rapid release of the drug. Thus, modification with a pulsed e-beam is a promising method for altering the output kinetics for PCL-based drug delivery systems.

The research presented in this manuscript was funded by the grant "UMNIK" (the contract №11912GU/2017).

References

1. *Woodroff M.A., Hutmacher W.H. // Progress in Polymer Science, 2010.– Vol.35.– №10.– P.1217–1256.*

EXTRACTION OF RARE EARTH METALS FROM MAGNET WASTE

K.I. Merkel, E.U. Grechenok
Scientific adviser – PhD, senior teacher A.N. Strashko
Linguist – PhD, associate professor, A.S. Sachkova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, Kseniya_2697@mail.ru

In current time production of permanent magnets based on Nd–Fe–B and Sm–Co alloys is the most advanced field of rare earth metals industry. However, a magnet production is a process generates a large amount of waste. Up to 40 % of the magnetic material is lost with waste. Due to this problem, recycling of rare earth metals is in the scope of interest.

The aim of this work is to study parameters of extraction of rare earth metals from magnet waste.

Objectives of the work are:

1. Selection of the agent for the extraction.
2. Investigation of the effect on the process the following factors: acid concentrations, temperature and process time.

In this paper the waste of magnets from the JSC "Uralredmet" company were used. Elemental composition of it was determined by atomic emission spectrometer iCAP 6300 Duo. Obtained data are presented in table 1.

For the selecting of the best agent, extraction was performed by aqueous solutions of acids, hydrochloric acid, and sulfuric acid in a wide range of concentrations (20, 40, 60 and 80 %).

It was shown that dissolving the waste in all these acids generates a large amount of hydrogen that indicates of presenting of metallic phase in the waste.

Obtained solutions were investigated by physicochemical analysis.

Nonsignificant difference in extracting ability of the acids was shown. Sulfuric acid is one of the most widely used acids in different industries due to low cost and technological effectiveness, while the use of such a reagent as chlorazotic acid on an industrial scale leads to difficulties due to corrosion.

The effect of concentration of sulfuric acid on extraction was studied. The process was carried out under elevated temperatures for better dissolution of the precipitate. The results are presented in Fig. 1.

As can be seen from Fig. 1, at concentration of sulfuric acid is equal 20 %, the extraction was 62.65 %, at concentrations in range from 40 to 80 % ≈ 80 %. It should be noted that a further increase of concentration did not lead to the significant changes of the extraction.

Consequently, the most suitable concentration of sulfuric is 40 %, which also allows avoid precipitation of double sulphates.

The influence of temperature on extraction of rare earth metals from waste was studied in a thermostat at isothermal conditions.

Samples (2 g) were dissolved in 40 % sulfuric acid, at different temperatures – 20 °C, 30 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C. Time of each experiment was 10 minutes.

As a result of these experiments, precipitates of

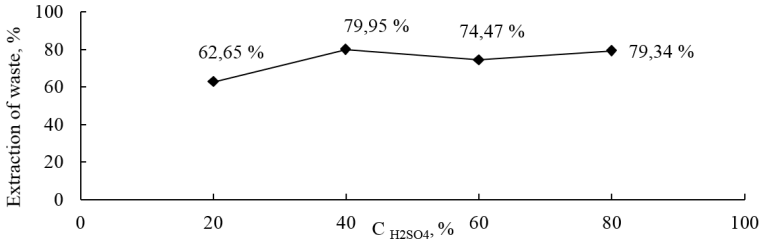


Fig. 1. *Extraction of waste, %, vs. concentration of sulfuric acid, %*

Table 1. The elemental composition of the waste from the JSC "Uralredmet"

Element	Fe	Co	Sm	Nd	Ce	Pr	Er	Dy	Zr	Gd	Tb	Al
Content, %	29.38	25.66	22.21	8.23	6.51	2.71	1.75	1.59	1.33	0.41	0.27	0.28

various masses were obtained. So, at 20 °C the mass of precipitation was 1.1 g, at 30 °C – 1.2 g, at 40 °C – 1 g, at 60 °C and 70 °C – 0.6 g.

Data show, that at high temperatures, the extraction proceeded most completely (the mass of the precipitate was 0.6 g). Therefore, for this case, 90 °C is an ample suitable temperature. The influence of interaction time of the acid with the waste in the process was investigated. It was established that after 35 minutes, at 50 °C in a sulfate medium, 45 % solid phase dissolution achieved.

Thus, in this work was shown that it is possible to select of the conditions for the extraction of rare earth metals from Nd–Fe–B and Sm–Co magnets waste by varying the agent for the extraction, temperature and time. The obtained data can be a base for further study of parameters of chemical separate precipitation of rare earth elements with their subsequent purification.

NEUTRALIZATION OF WHITE PHOSPHORUS BY MICROBIAL CULTURE

A.Z. Mindubaev
Scientific adviser – D. of C.S., L.R., Assistant professor D.G. Yakhvarov
Linguist: Post grad. student Y. A. Akosah

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
FRC of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, mindubaev-az@yandex.ru

For the first time, microbial cultures from various taxonomic groups have been generated, using synthetic culture media containing white phosphorus as the sole source of phosphorus. A search for metabolites of white phosphorus has been conducted. The highest concentration corresponds to an increase in the threshold limit value (TLV) of white phosphorus in sewage by 5000 times!

White phosphorus P_4 is one of the most dangerous pollutants of the environment. Nevertheless, it is used in industry and for military purposes, so it cannot be ruled out that this substance is exposed to the environment. Consequently, methods of detoxifying P_4 are needed, including biological means.

For the first time, we have successfully cultured microbes (mold fungus of the genus Aspergillus) in a medium containing P_4 as the sole source of phosphorus. In this novel medium, the microorganism grew and did not experience phosphorous starvation. That is, the fungus oxidized white phosphorus to phosphate, which is a primary necessity for life! Aspergillus grows in a medium with white phosphorus concentration of up to 1 %. This exceeds the TLC of P_4 in wastewater by about 5000 times! Across the Globe, this is the first example regarding the inclusion of white phosphorus into the biospheric cycle of elemental phosphorus [1].

We identified this microorganism as a new strain of A. niger. The strain was designated as *A*. niger AM1. The nucleotide sequence of the strain is published in the GenBank database, where it is assigned the number KT805426.

References

1. *Mindubaev A.Z., Voloshina A.D., Babynin E.V., Badeeva E.K., Khayarov Kh.R., Minzanova S.T., Yakhvarov D.G. // Ecology and Industry of Russia, 2018.– Vol.22.– Iss.1.– P.33–37. (In Russian).*

POWERFUL WATER-SOLUBLE OXIDIZING HYPERVALENT IODINE REAGENTS: STRUCTURE AND REACTIVITY

I.A. Mironova
Scientific adviser – Dr. of Science, Professor M.S. Yusubov

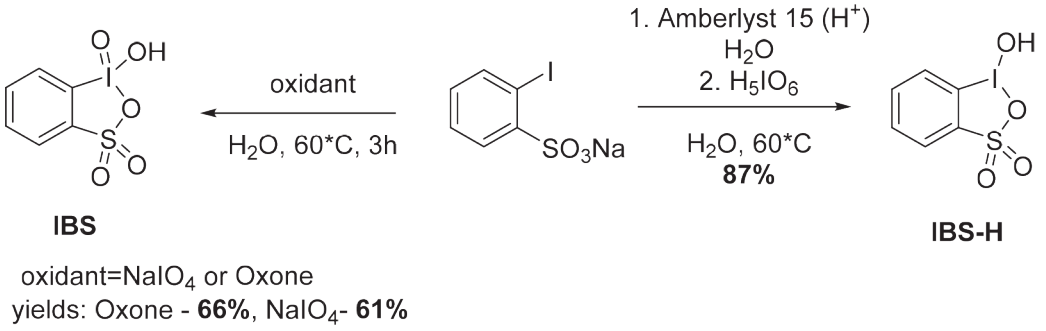
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, iam6@tpu.ru

Currently, the chemistry of polyvalent iodine is a rapidly growing field of modern organic chemistry [1]. Over the past 20 years, over 11 thousand articles and about 500 reviews on the chemistry of hypervalent iodine have been published. Hypervalent iodine compounds are increasingly used in organocatalysis and various oxidative transformations instead of expensive and environmentally unfriendly transition metal compounds, that is why the first ones correspond to the principles of "green chemistry" [2]. Therefore, the search for effective reagents, as well as new reactions with their utilization, is extremely promising and important for both fundamental and applied science.

Our attention was directed to water-soluble polyvalent iodine reagents, in particular, 2-iodoxybenzenesulfonic acid (IBS). This reagent was first synthesized in 2006 by direct oxidation of 2-iodobenzenesulfonic acid or hydrolysis of ester of 2-iodolbenzenesulfonic acid; however, it was not possible to isolate the product individually without inorganic impurities, as IBS has excellent solubility in water and high reactivity toward organic solvents [3–4].

We investigated the oxidation of 2-iodobenzenesulfonic acid and its sodium salt using Oxone, sodium periodate and periodic acid (Scheme 1).

We have shown that iodine (V) compound is



Scheme 1. *Synthesis of 2-iodoxybenzenesulfonic acid (IBS) and 2-iodosylbenzenesulfonic acid (IBS-H)*

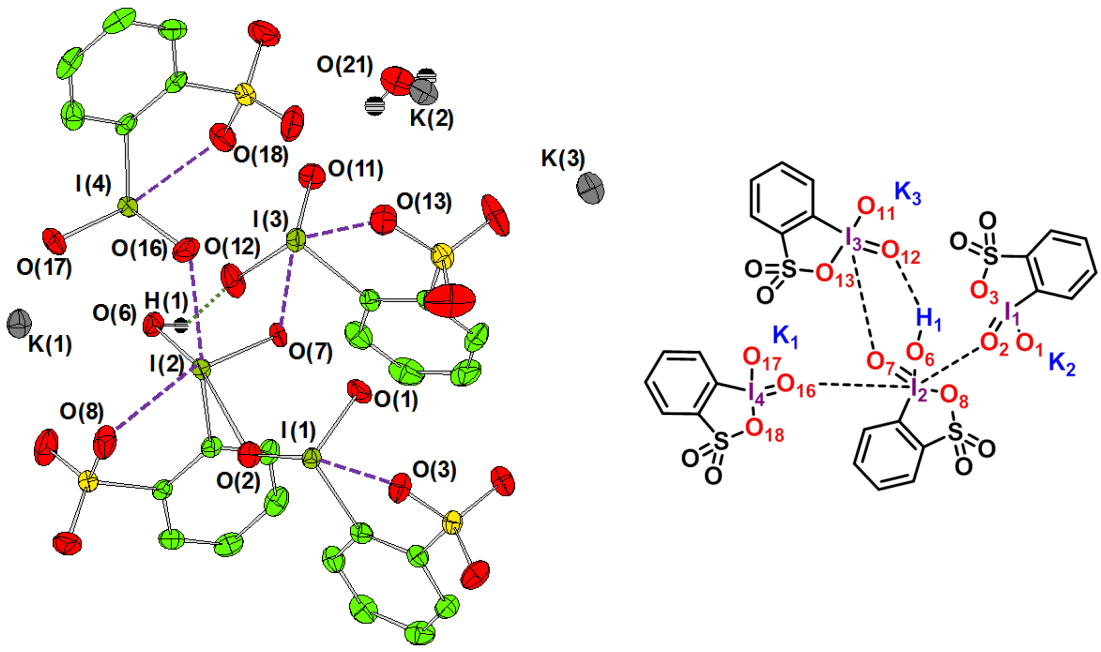


Fig. 1. *X-ray structure and its representation in ChemDraw*

formed under neutral conditions, while iodine (III) one, 2-iodosylbenzenesulfonic acid (IBS-H), which was previously described in [3], is formed in acidic media.

For the first time, we were able to isolate the target product - 2-iodoxybenzenesulfonic acid - in an individual form, which allowed us to carry out XRD (Figure 1) [5].

Further work involves the study of the reactivity of IBS and IBS-H in various oxidative transformations. Moreover, these compounds can be used as starting compounds for the synthesis of interesting reagents that can easily functionalize organic molecules.

References

1. *Yoshimura A. et al. // Chem. Eur. J., 2018.– 24.– 1.*
2. *Sun C.-L. et al. // Chem. Rev., 2014.– 114.– 18.– 9219.*
3. *Koposov A.Y. et al. // Eur. JOC., 2006.– 4791.*
4. *Uyanik M. et al. // JACS, 2009.– 131.– 25.*
5. *Mironova I.A. et al. // Beilstein JOC, 2018.– 14.– 1854.*

RESEARCH OF PHYSICAL CHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SORBENT ON SYNTHETIC BASE

O.I. Mishukova, D.V. Martemianov, E.A. Denisenko

Scientific adviser – Ph.D., Senior Lecturer of Division for Nuclear-Fuel Cycle S.P. Zhuravkov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, oksana_mishukova@mail.ru

More and more the problem of surface water pollution is coming a burning issue at present [1]. Before using the water for drinking and technological purposes, the one must have a preliminary purification from chemical and microbiological admixtures [2]. Ones from the most dangerous chemical admixtures into water are arsenic ions which can be represented l by trivalent and pentavalent states [3]. When arsenic contaminated water is consumed, it is bioaccumulated in living tissues, which adversely affects human life and health. Among the various means of water purification, a sorption method is very widely adopted [4].

In this work it was researched a sorption material on base of aerated concrete and hematite mineral had been modificating by iron oxyhydroxide [5]. The particles size of aerated concrete and hematite mineral was 1.5–2.5 mm. The active component was iron oxyhydroxide which immobilases on the bearer using sol-gel process. It was carried measurements of specific surface and specific volume of pores for the studying sorbent and its components using the thermal nitrogen desorption method on "Sorptometr M" device. The sorption experiments of the samples were carried in static conditions under agitation by magnetic mixer. During studied process, As (III) ions were extracted from the model solution. The model solution was prepared on base of distilled water and State Standard Sample containing as starting concentrations 5.17 mg/dm^3, 20.4 mg/dm^3, 40.21 mg/dm^3 of arsenic ions. The sample and the model solution had been in the ratio 1 g : 100 cm^3 respectively and they were agitation by magnetic mixer

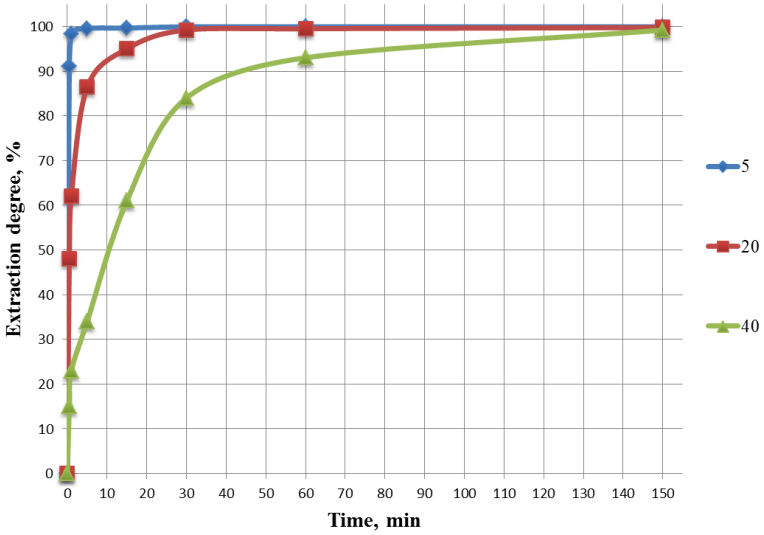


Fig. 1. *Determination of extraction degree of As (III) ions from water solution using the studied sorbent under different concentrations of the model solution*

Table 1. Specific surface and specific pores volume for the sorbent and its components

Sample	Specific surface, m^2/g	Specific pores volume, cm^3/g
Aerated concrete	12.42	0.005
Hematite	13.56	0.006
Iron oxyhydroxide	227.6	0.089
Sorbent	188.23	0.081

for the contact time 0.5, 1, 5, 15, 30, 60 and 150 minutes. The values of specific surface and specific pores volume for the sorbent and its components are shown in Table 1.

As evident from the table, the active component in the form of iron oxyhydroxide and the prepared sorbent had the most values. One the other hand, the lowest parameters of specific surface and specific pores volume were characteristic of the hematite and the aerated concrete. The results of the sorption experiments are shown in Figure 1.

It can be seen from the figure that already in the first minute there is an almost complete purification of the model solution from As (III) ions at a concentration of 5.17 mg/dm^3. The solution with a concentration of 40.21 mg/dm^3 with a small process time is cleared worse and only after prolonged contact with the sorbent, the degree of extraction is almost equal to the degree of extraction from solutions with smaller concentrations of arsenic.

References

1. *Tyagunova G.V., Ecology.– Moscow, Intermet Engineering, 2000.– 300p.*
2. *Belyaev R.A., Water supply and sanitary technics, 1999.*
3. *Putilina V.S., Behavior of arsenic in soils, rocks and underground water // Transformation, adsorption / desorption, migration: Analytical review / V.S. Putilina, I.V. Galizkaya, T.I. Yuganova.– Novosibirsk, GPNTB SO RAN, 2011.– 249p.*
4. *Martemianov D.V., Galanov A.I., Yurmasova T.A. Basic research, 2013.– №8.– P.666–670.*
5. *Martemianov D.V., Galanov A.I., et al. Sorbent for cleaning arsenic from aqueous media, Patent no. 2610612, Tomsk, 2017.– 2p.*

APPLICATION OF OPTIMIZATION TECHNOLOGY FOR THE STUDY OF THE CHEMICAL AND PETROPHYSYCAL PROPERTIES CONTAINER ROCK

V.A. Morev

Scientific adviser – PhD, associate professor O.S. Chernova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, viktmorev@rambler.ru

Effective conducting of geological exploration complex and subsequent construction of geological models of oil and gas fields are possible only with full study of core samples.

The rocks which form the oil-bearing formations are filled with hydrocarbons, that is why, it is essential not just to be aware of mineral composition of rocks, but also know the chemical and petrophysical properties of the reservoir rocks (carbonate content, apparent porosity, gas permeability, density, clay content, compressibility, residual water saturation, wettability, electrical resistivity, etc.).

Techniques effectiveness increasing is a crucial direction in improving the methodological approaches which are used to conduct laboratory studies of core samples.

The purpose of this work is to study the feasibility of practical implementation of methodological approaches which allow to improve the efficiency of the sample preparation process during petrophysical studies.

It is known, that for conducting standard and special studies, core samples undergo several stages of sample preparation, including cleaning and drying process. During cleaning oil, bitumen, water and salts are eliminated from pore spaces. Then, after extraction, but before drying, it is necessary to split samples into 2 groups [1, 2]. The first group of samples with high clay content (> 30 % clay minerals content) must be dried at a temperature of 70 °C. However, Standards of both countries do not specify the procedure of how to select heavily clayish core samples from all core samples.

Thus, it is worthwhile to note that the gran-

ulometric analysis of the core samples and X-ray phase analysis for rocks mineral composition study require special equipment and they are labor-intensive and time-consuming.

The problem was to divide core samples into two groups depending on their clay content and, in this paper, application of the express method of the indicator solution for solving this essential problem of samples segregation was proposed [3, 4]. The degree of transparency of water solution of methylene blue after the interaction with the rock was analyzed.

In the present work, the general mineralogical compositions of samples were determined using x-ray phase analysis (XPA). The mineralogical compositions of the samples were determined from the ratio of principal diagnostic reflections in diffraction patterns obtained under rigidly constant exposure conditions with observance of special safety requirements for working with sources of ionizing radiation.

The optical density of the indicator solution was determined on a KFK-3-01 photoelectric photometer using the optimum spectrum recording conditions. Solution optical density was measured at wavelength 665 nm, which corresponded to the absorption maximum of an aqueous solution of methylene blue.

For the experiment, several samples from the productive formations of the Western Siberia region were taken, represented by fine-grained sandstones. It is crucial to note that for siltstones and sandstones visual determination of clay content is the most difficult procedure.

The clay content in the samples varies from 14 to 33 %.

Clayey minerals were primarily kaolinite and chlorite.

Water solutions after interaction with the samples with high clay content (> 30 % clay minerals content), do not have any color. Consequently, the temperature in oven, where dry core sample, should not exceed 70 °C.

Thus, indicator solution method in laboratory practice of chemical and petrophysical studies makes it possible to increase the efficiency of clay minerals content determination. It is crucial to note, that incorrect core samples separation based on their clay content may cause the structural damage of their pore space.

References

1. *ASTM (2013). Standard Test Method for Permeability of Rocks by Flowing Air – D 4925. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.– 5p.*
2. *GOST 26450.0–85. Rocks. General requirements for sampling and sample preparation for determination of collecting properties.– M., 1985.– 3p.*
3. *Morev A.V., Solovyeva A.V., Morev V.A. Optical methods for identifying hard clay core samples during petrophysical studies // Journal of Applied Spectroscopy, 2018.– Vol.84.– №6.– P.1078–1080.*
4. *Morev A.V., Morev V.A. Indicator for Rapid Estimation of Content of Clay in Core Samples. RU 2604220. // Inventions. Utility models. Official Bulletins, 2016.– Vol.34.– 5p.*

INVESTIGATION THE EFFECT OF DIESEL FUEL FRACTIONAL COMPOSITION ON THE EFFECTIVENESS OF LOW-TEMPERATURE ADDITIVES

Y.P. Morozova, N.S. Bagdasaryan, I.A. Bogdanov
Scientific adviser – PhD-student I.A. Bogdanov
Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, yanamorozovaa@mail.ru

The consumption level of the diesel fuel (DF) in Russia considerably increases every year. The climate of some country regions is cause of need for winter and arctic brand of diesel fuels. The simplest way to achieve the required low-temperature properties of the fuel is the using of additives. However, additives effect different on various fuels, because of existence of interaction between the additives components and the hydrocarbons which diesel consist [1].

Table 1. Fractional composition of diesel fuel sample

T, °C										
IBP	V, ml									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
138	161	179	204	227	247	266	284	306	330	–

Table 2. Low-temperature properties of diesel fuel samples

Sample	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C
DF without additive	–12	–24	–45
DF with additive	–12	–26	–50

Table 3. Determination of CFPP for the blend of diesel fuel sample with the addition of low-temperature additive and heavy diesel fraction

CFPP, °C		
Content of Diesel fraction 300–360 °C, % vol.		
1	5	10
–29	–34	–27

The aim of this work is to establish how the fractional composition of diesel fuel effects on the effectiveness of the low-temperature additive. The investigation was conducted for one diesel fuel sample and one low-temperature additive. The composition of diesel fuel sample was determined according to [2]. The result are presented in Table 1.

According to the results of fractional composition determining, the investigated sample is lightweight diesel fuel. For the investigated diesel fuel sample and the blend of diesel fuel with investigated additive, low-temperature properties were determined according to the standards [3, 4, 5].

Based on the results of the low-temperature properties determination (Table 2), the use of an additive does not change the cloud point (CP), and the effect on cold filter plugging point (CFPP) and pour point (PP) is insignificant. Therefore, the low temperature additive do not work effective. For the study the effect of the diesel fuel fractional composition on the effectiveness of low-temperature additives, the various amounts (1, 5, 10 % vol.) of heavy diesel fraction with 300–360 °C boiling range, were added to the blend of diesel fuel sample and low-temperature additive. For the resulting blend, the CFPP was determined similarly. The results are presented in Table 3.

From the results presented in Table 3 the weighting up of the diesel fuel has a positive effect on the effectiveness of the investigated low-temperature additive. However, it is important to note that, when the content of heavy diesel fraction is 10 % vol. the CFPP increase is occur, which indicates the need to search for the optimal content of heavy fractions in the composition of the fuel when low-temperature additives using.

References

1. *Bogdanov I.A., Altynov A.A., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. Study of the influence of the composition of straight-run diesel fuels on the effectiveness of low-temperature additives // Oil Processing and Petrochemistry, 2018.– Vol.11.– P.37–42.*
2. *USS ISO 3405-2013 "Petroleum products. Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure". [Electronic source] – URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 22.12.2018.*
3. *USS 5066-91 "Motor fuels. Methods for determination of cloud, chilling and freezing points". [Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access. – Accessed date: 22.12.2018.*
4. *USS 22254-92 "Diesel fuels. Cold filter method for determination of lowest filtering temperature" [Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 22.12.2018.*
5. *USS 20287-91 "Petroleum products. Methods of test for flow point and pour point". [Electronic source].– URL: http://docs.cntd.ru, free access.– Accessed date: 11.02.2019.*

OBTAINING SILICON CARBIDE BASED CERAMICS BY SPARK PLASMA SINTERING

A. Nassyrbayev, S.O. Pogorelova, I.I. Shanenkov
Scientific adviser – PhD in Engineering sciences, Professor of TPU A.A. Sivkov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, arn1@tpu.ru

Silicon carbide (SiC) is interesting in many spheres of human activity. Ceramic materials based on SiC are widely used due to their significant properties, such as high hardness and mechanical strength, low density, good wear resistance, excellent mechanical and chemical stability at high temperatures [1]. It is established that the properties of ceramics based on ultrafine and nanopowders are significantly different from those similar coarse-grained ceramics [2].

In this paper is considered the possibility of synthesizing silicon carbide ceramic using the spark plasma sintering (SPS) method. The main advantage of this method is a high sintering rate, which allows to obtain submicron and nanoceramics. Sintering was performed by the SPS 10-4 Thermal Technology. The basic sintering parameters: $T_{SPS} = 1750\,°C$, $p = 60$ MPa, $\Delta T/\Delta t = 100$ K/min, $\Delta t_{SPS} = 10$ min. The environment in all experiments was vacuum.

To compare the ceramics quality, several series of experiments were carried out using various powders based on the commercial hexagonal SiC F1200 powder (SiC_{com}) and cubic SiC of the plasma dynamic synthesis (SiC_{plasm}) with an average size of single-crystal particles of ~70 nm [3]. The characteristics of the ceramic products are given in Table 1. Mechanical characteristics of ceramic specimens were studied by the Galileo Isoscan HV2 OD hardness tester.

Based on the data of hardness and density of the first two experiments (Table 1), it was decided to use sintering additives, which allows to achieve significant improvement in the properties of the ceramic products [4]. The experiments on obtaining the ceramic specimens using Al-B-C mixture (4–2–2 %) were carried out for SiC_{com} and SiC_{plasm}. In both cases a significant effect is achieved in improving the mechanical characteristics (both density and hardness) of SiC ceramics.

Fig. 1 shows the results of scanning microscopy of ceramic samples. Sample 2 (Fig. 1a) has large grains and high porosity. Fig. 1b demonstrates the formation of low-porosity and dense ceramic which was obtained in experiments with SiCplasm and sintering additives. The grain size of the ceramics structure is comparable to the particle size in the original powder. It can be argued that the high values of density and hardness for sample 4 are obtained due to the saving the ultrafine structure.

The result of this work were obtaining ceramic

Table 1. Mechanical characteristics of ceramics

№	Precursors	ρ, g/cm^3	H_{av}, GPa
1	SiC_{com}	2.25	1.40±0.5
2	SiC_{plasm}	2.63	5.71±0.3
3	SiC_{com}+Al(4 %)+ +B(2 %)+C(2 %)	3.04	22.8±0.3
4	SiC_{plasm}+Al(4 %)+ +B(2 %)+C(2 %)	3.12	25.9±0.3

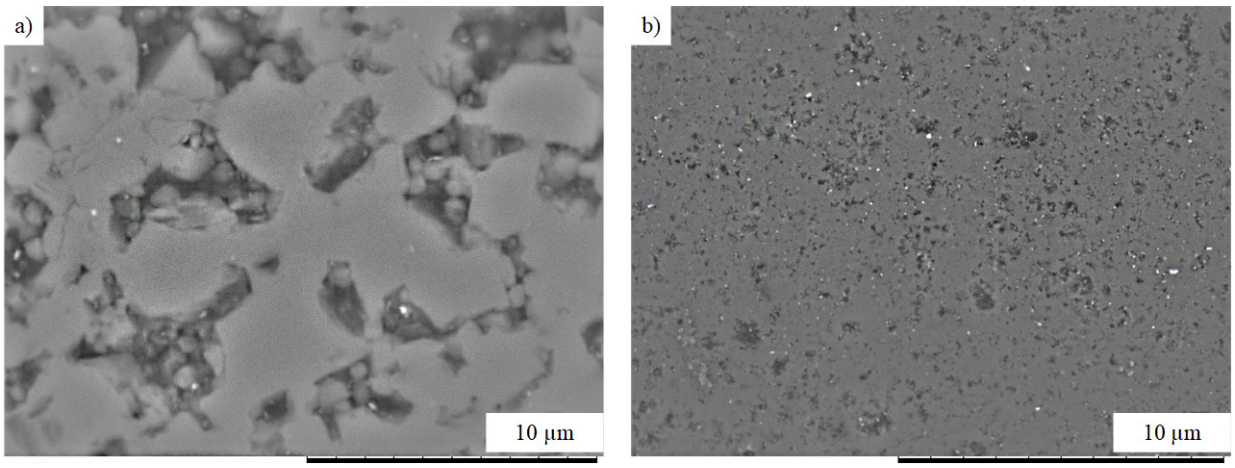


Fig. 1. *SEM-images of ceramic products*

samples from silicon carbide by spark plasma sintering. The ceramics products were investigated by scanning electron microscopy (SEM) by Hitachi TM 3000. It has been established that using sintering additives and ultrafine powders it is possible to receive high-strength silicon carbide ceramics. The sample with the highest density and hardness values was obtained in a series of experiments using silicon carbide powder from plasmadynamic synthesis and using Al–B–C sintering additives: $\rho = 3.12$ g/cm^3; $H_{av} = 26$ GPa.

References

1. *Wu R. et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials // Progress in Materials Science, 2015.– Vol.72.– P.1–60. Harris G.L. (ed.). Properties of silicon carbide // Iet, 1995.– №13.*
2. *Andrievski R.A. Nano-sized silicon carbide: synthesis, structure and properties // Russian Chemical Reviews, 2009.– Vol.78.– №9.– P.821.*
3. *Sivkov A., Nassyrbayev A., Gukov M. Dependence of the Product's Phase Composition on the Ratio of Precursors in Plasmadynamic Synthesis of Silicon Carbide // Key Engineering Materials, 2018.– Vol.769.*
4. *Cho K.S. Microstructure of Spark Plasma Sintered Silicon Carbide with Al–B–C / K.S. Cho, Z.A. Munir, H.K. Lee // J. Ceram. Process. Res., 2008.– Vol.9(5).– P.500–505.*

ARYLATION OF ALKANES USING ARENDIAZONIUM TOZYLATES

K.A. Nikiforova, E.V. Romanenko

Scientific adviser – dr. M.E. Trusova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, NikiforovaKsA@yandex.ru

Aromatic diazonium salts have been known as one of the most valuable building blocks in organic synthesis. Considerable attention has been paid to the evaluation of their reactivity in the various transformations with the formation of new carbon-carbon bonds [1–3]. One of the most well-known reactions is the arylation of alkenes by the Matsuda-Heck mechanism.

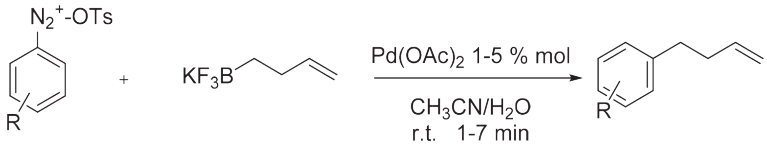
Previously, we showed that arenediazonium tosylates is able to arylate potassium vinyltrifluoroborate in the presence of 1 mol% $Pd(OAc)_2$ at room temperature [4]. In this contribution, we investigated the possibility of the formation of C_{sp2}–C_{sp3} bonds in Pd-catalyzed cross-coupling with potassium alkytrifluoroborates.

As a model substrate, we selected potassium methyltrifluoroborate and potassium (3-butynyl) trifluoroborate. The reaction was carried out under similar conditions, as shown earlier [4].

It was found that the arylation of potassium (3-butynyl)trifluoroborate proceeded smoothly with high reaction rate forming the desired product with high yields (from 57 to 92%).

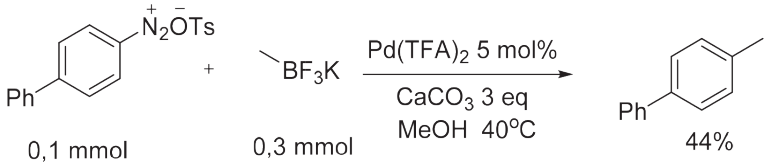
On the other hand, the arylation of potassium methyltrifluoroborate required the increased temperature. The optimization of the reaction conditions allowed to achieve the 44% yield of desired methylbiphenyl in the presence of $Pd(TFA)_2$ and $CaCO_3$ as a base.

At present, the optimization of the reaction conditions is finished. When varying reaction conditions, we obtained better results using $Pd(OAc)_2$ in methanol. It was found that arylation of potassium methyltrifluoroborate with biphenyldiazonium



R= 4-NO_2 83 %; 2-NO_2 92 %; 4-Br 54 %; 3-CF_3 57 %; 4-COOEt 76 %

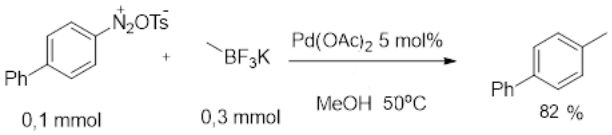
Scheme 1.



Scheme 2.

tosylate can be carried out with the yield of target methyl biphenyl up to 82 %.

The research showed the possibility of catalytic arylation of alkanes and also showed the possibility of C_{sp3}–C_{sp2} bonds formation. We once again proved the practical importance of arenediazonium tosylates in organic synthesis.



Scheme 3.

References

1. *Roglans A. et al // Chem. Rev., 2006.– 106.– 4622−4643.*
2. *Felpin F.-X. et al // Chem. Eur. J., 2010.– №16.– 5191–5204.*
3. *Majek M. et al // Beilstein J. Org. Chem., 2014.– №10.– 981–989.*
4. *Trusova M.E. et al //Org. Chem. Front., 2018.– №5.– 41.*

NEW SYNTHESIS OF IMINODIACETATE LIGANDS

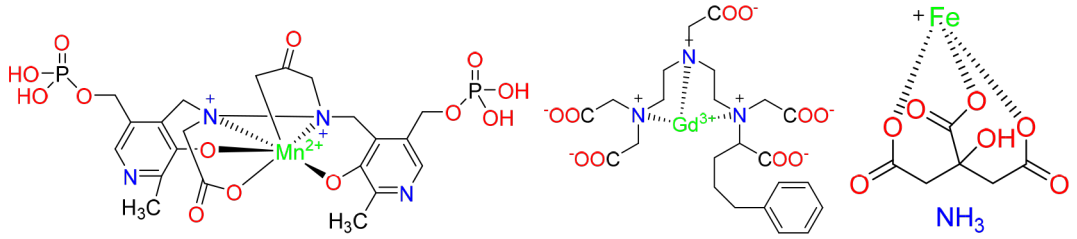
D.M. Noskov, E.V. Podrezova
Scientific adviser – Dr. of Science, Professor M.S. Yusubov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, noskov_dm@mail.ru

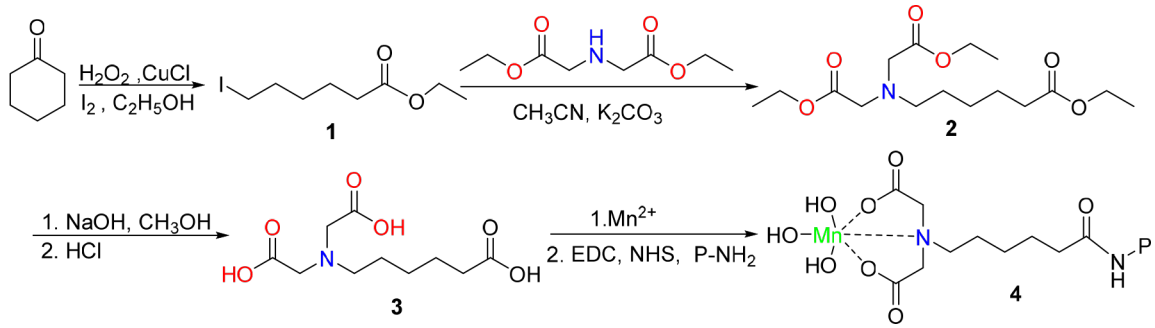
Timely diagnosis is one of the most important ways to maintain human health. Because it's easier to prevent diseases, than cure it. One of the most informative types of diagnosis is magnetic resonance imaging (MRI). It allows specialists to accurately examine the internal organs and systems of the human body. Contrast agents are used to improve the visualization of diseases and areas affected. With their help specialists can not only to determine the location of the neoplasm, but also its size and structure. As such agents, substances based on ions of gadolinium, manganese, iron, chromium, etc. (Scheme 1).

For a long time, gadolinium-based compounds were the most popular among contrast agents. But these agents are very toxic and cause fibroses. Consequently, specialists are looking for safer alternatives.

To reduce their toxicity, they are introduced into the complex, as a rule, with such ligands, as diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), or with their de-



Scheme 1. *Different contrast agents*



Scheme 2. *General synthesis scheme*

rivatives [2].

We chose as ligand iminodiacetatic acid (IDA) (figure 2) [3]. The initial substrate was ethyl 6-iodhexanoate [4]. It was obtained by the oxidative cltavage of cyclohexanone in the presence of iodine, hydrogen peroxide and copper chloride. Then from it was obtained the product 2 the presence of dimethyliminodiacetate (it was previously synthesized from iminodiacetatic acid), potassium carbonate with heating. The product was purified with silica gel column chromatography with a yield of 70%.

We found that in this case, alkaline hydrolysis is more preferable than acidic (since acidic hydrolysis is a reversible process). Thus, the hydrolysis is carried out in methanol in the presence of sodium hydroxide with heating. The product (3) is obtained with high yields of 80% and not requiring additional purification.

So, we offer a simple and effective method to obtain IDA iminodiacetic acid derivatives based on readily available and non-toxic substrates – cyclic ketones. The resulting 6-bis (carboxyethyl) aminohexanoic acid (3) is planned to be used as a contrast agent for MRI, as shown in Scheme 2.

References

1. *Что такое МРТ с контрастом? Магнитно-резонансная томография: противопоказания, показания [Электронный ресурс].– URL: https://www.mk.ru/pro/2017/02/28/mrtmagnitnorezonansnaya-tomografiya.html*
2. *C.R. Raymond, Dalton Trans, 2014.– 43.– 1821–1828.*
3. *L. Habala, Inorganica Chimica Acta., 2014.– 421.– 423–426.*
4. *E.V. Podrezova, Synthesis, 2018.– 50.– 4081–4088.*

MATHEMATICAL MODELING APPLICATION FOR STUDYING AND OPTIMIZATION OF SYNTHETIC DETERGENTS PRODUCTION

M.A. Pasyukova, I.O. Dolganova, A.A. Solopova

Scientific adviser – candidate of technical sciences, associate professor I.M. Dolganov.

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, maria.pasyukova11@gmail.com

Highly viscous component is a by-product of sulfonation process. It accumulates in tubes of reactor and leads to non-uniformity of organic film flow, which leads to deterioration of product quality. When the concentration of a highly viscous component reaches a critical value the reactor is washed by water. This process eliminates the highly viscous component.

The purpose of this work is simulation of the sulfonation of linear alkylbenzene which takes place in the multi-tubular film reactor to study the duration of periods between reactor washings.

There are 4 periods between reactor washings selected for the research (Fig. 1). The necessity

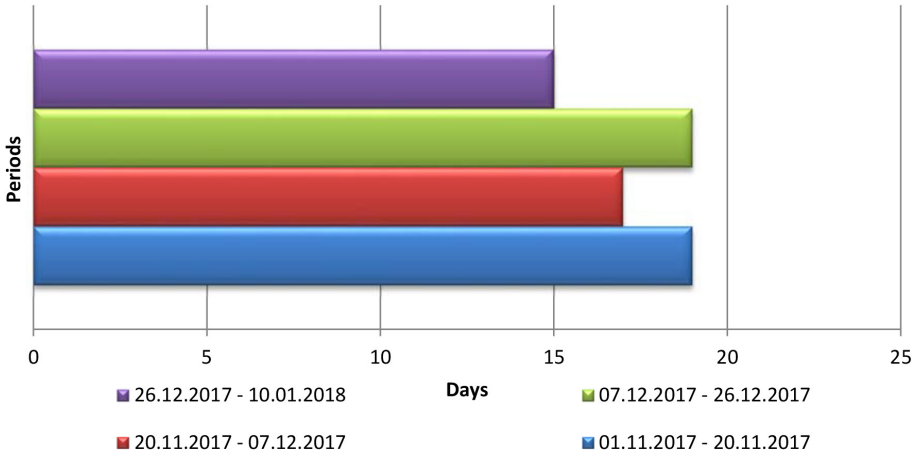


Fig. 1. *Experimental data on periods between reactor washings*

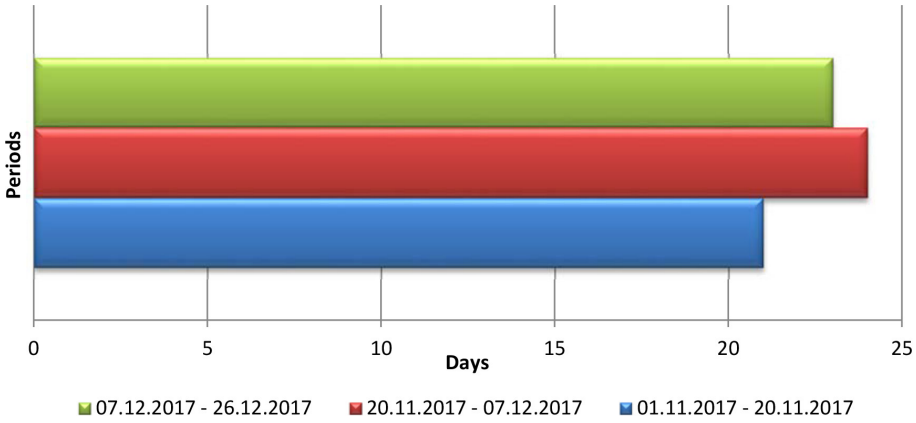


Fig. 2. *Calculated periods between reactor washings*

of washings of reactor tubes is indicated now by the pressure in reactor. This value depends on the amount of high viscosity component accumulated in the tubes.

The calculations of duration of periods between reactor washings were performed on previously developed mathematical model of sulfonation process. The calculations were stopped when the concentration of highly viscous component reached the critical value of 0.034% mass.

As it is seen from figures above, the number of periods reduced, their duration has increased. So, the average duration of periods between reactor washings reaches 17–18 days when the necessity of reactor washing was determined by pressure. When calculations were performed using the predictive ability of mathematical model on highly viscous component accumulation, the average duration of periods between reactor washings grew by 5 days.

It was established that usage of the mathematical model for studying the process allows increasing the duration of periods between reactor washings for film sulfonation reactor and eliminating the risk of obtaining off-test product.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-38-00487 "Developing the fundamental foundations for improving the resource efficiency of the domestic technology for the production of linear alkylbenzene sulphonic acid – a biodegradable surfactant – by predicting the activity of the reaction medium of chemically conjugated stages of mixing and catalysis".

References

1. *Dolganova I.O., Dolganov I.M., Bunaev A.A., Pasyukova M.A. Nature of highly viscous component in the alkylbenze sulfonic acid technology and its influence on the process efficiency [Electronic resorces] // Petroleum and Coal, 2019.– Vol.61.– №1.– P.25–31.*
2. *Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation // Journal of Surfactants and Detergents, 2018.– Vol.21.– №1.– P.175–184.*

A STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES CERAMICS BASED ON TITANIUM DIBORIDE

S.O. Pogorelova, A. Nassyrbayev, I.I. Shanenkov
Scientific adviser – PhD in Engineering sciences, Professor of ISE TPU A.A. Sivkov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, sop2@tpu.ru

Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on titanium diboride has the potential to be used in many technological applications: aircraft industry, mechanical engineering, nuclear energy and metallurgy [1, 2]. The material for ceramics in this work was synthesized by the plasma dynamic method. The ceramics was sintered by a promising spark plasma sintering method, which is characterized by the speed of the process, due to which the grain growth of the microstructure of the sample is

Table 1. The properties of ceramics of titanium diboride

Phase composition, %		Hardness, GPa	Density, %	Nanohardness, GPa	Elastic modulus, GPa
TiB	TiB_2				
66.2	26.8	24.7	75.2	30.992	346.84
21.2	62.1	28.3	85.8	46.695	393.88

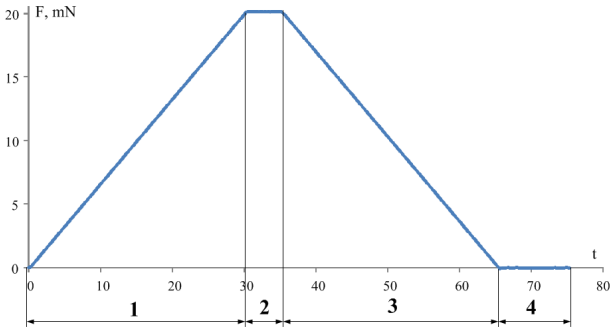


Fig. 1. *Typical test cycle of instrumental indentation*

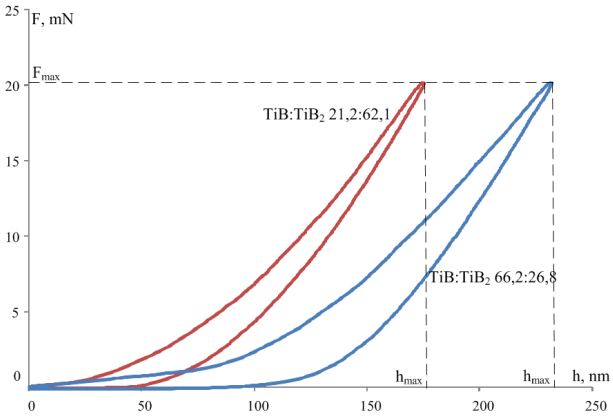


Fig. 2. *Test method (F-h diagram – the dependence of the load on the depth of indentation)*

suppressed.

The sintered ceramics were tested on a Galileo hardness tester and a Table Top Platform (TTX) nanoindentation setup. The properties of ceramics of titanium diboride are presented in table 1.

The hardness and density of the obtained ceramics directly depend on the phase composition of the powder, on the basis of which ceramics were synthesized. The greater percentage of TiB_2 in the phase composition leads to the higher hardness and density of the ceramic sample.

The values of nanohardness and elastic modulus were compared with the literature data: 1) Nanohardness 36 GPa and elastic modulus 360 GPa [3]; 2) Nanohardness 33 GPa and elastic modulus 440 GPa [4]. The obtained values are close to the theoretical values; the nanohardness of the sample with 62.1 % TiB_2 reaches 47 GPa.

Figures 1, 2 show a typical test cycle of instrumental indentation, which shows stages (1 – test load application; 2 – maximum test load; 3 – removal of test load; 4 – test load is 0) and F-h diagram – the dependence of the load on the depth of indentation. As the content of titanium diboride F-h increases, the diagram shifts to the left.

Ceramics based on titanium diboride was obtained by spark plasma sintering method. The hardness, density, nanohardness and elastic modulus of sintered ceramics were investigated. Samples showed high values of measured values comparing to the theoretical data.

References

1. *Sahoo S., Singh S.K. Synthesis of TiB_2 by extended arc thermal plasma // Ceramics International, 2017.– Vol.43.– №17.– P.15561–15566.*
2. *Mishra S.K., Rupa P.K.P., Pathak L.C. Surface and nanoindentation studies on nanocrystalline titanium diboride thin film deposited by magnetron sputtering // Thin Solid Films, 2007.– Vol.515.– №17.– P.6884–6889.*
3. *Rupa P.K.P., Chakraborti P.C., Mishra S.K. Mechanical and deformation behaviour of titanium diboride thin films deposited by magnetron sputtering // Thin Solid Films, 2009.– Vol.517.– №9.– P.2912–2919.*
4. *Sani E. et al. Titanium diboride ceramics for solar thermal absorbers // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017.– Vol.169.– P.313–319.*

MODELING OF ROMP 5-NORBORNENE-2,3-DICARBOXIMIDE-N-METHYL ACETATE

A.I. Savoskin, N.A. Smirnova
Scientific adviser – Ph.D., associate professor RSCABS A.A. Lyapkov
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, zilotars@rambler.ru

Due to the similarity of kinetic characteristics between ROMP and "living polymerizations" there was shown low decrease in reaction speed after several subsequent monomer additions. Moreover, each successful monomer addition increase obtained molecular weight of the polymer.

Obtained kinetic data of investigated system made it possible to propose a mathematical model of the polymerization reaction 2. Following comparison of experimental results and calculated theoretical data was used to check the kinetic reaction scheme as well as to identify the rate constants of elementary steps of the process.

To simplify the calculations, there were made following assumptions, such as limitation between the polymerization rate and formation of active species, same activity of all propagating species and minimal influence of the solvent and the polymer.

The reaction mechanism proposed is the following:

Initiation:

$$K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} K^* \xrightarrow{+M\,k_2} AC$$

$$AC + M \xrightarrow{k_i} P_1$$

Propagation:

$$P^*_n + M \xrightarrow{k_p} P^*_{n+1}$$

In order to obtain the mean molecular weight and its distribution, it is important to calculate the molecular weight distribution moment for the growing polymer chains. With this aim the generating functions of the distribution moments must be introduced [1]:

$G(s,\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} s^n P^*_n(\tau)$ for the growing chains.

By the use of the generating functions the moment of molecular weight distribution of *j*-th order are obtained [1]:

$$\varepsilon_j = \left(\frac{\partial^j G(s,\tau)}{\partial s^j} \right)_{s=1}$$

The physical significance of the leading moment is very helpful in forming the modeling equations.

The relevant equations of molecular weight and polydispersity were:

$$\bar{M}_n = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} W; \quad \bar{M}_w = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} W; \quad \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_0}{\varepsilon_1}.$$

A Gear method computer software [2] is used for an accelerated solution. At the same time, so-called rigid differential equations use Implicit Gear algorithms, based on the use of linear multistep methods that satisfy the requirements of rigid stability [3]. Nordsieck algorithm was used for the polynomial interpolation

The search for optimal values of the rate constants of the elementary stages of polymerization 2 was carried out by minimizing the functional *F(k)* having the following form:

$$F(k) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \sum_{\tau} [y_{ij}(k,\tau) - x_{ij}(\tau)]^2,$$

where *n* is the number of experiments performed under different initial conditions; *m* is the number of experimentally measured components of the reaction (in our case, $m=2$, since the concentration 2 and weight average molecular mass was measured experimentally); x_{ij} are the experimental kinetic dependences; $y_{ij}(k,\tau)$ is calculated values of 2 concentrations and weight average molecular mass;

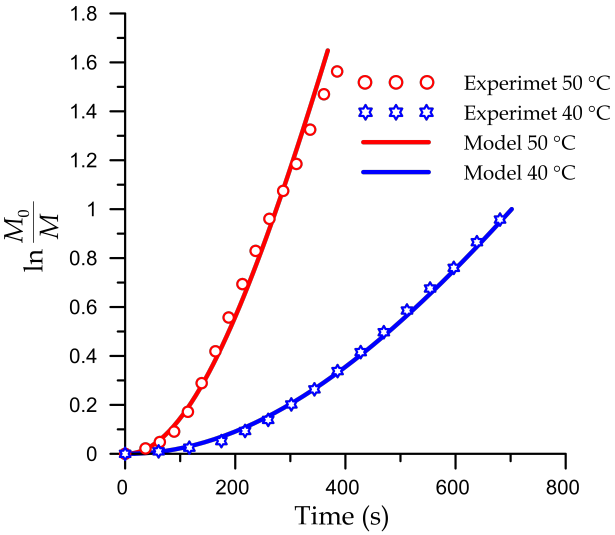


Fig. 1. *Comparison of experimental and theoretical semilogarithmic conversion-time curves obtained at two various temperatures* ($C_{k_0} = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ *mol*$\cdot L^{-1}$, $C_{M_0} = 0{,}354$ *mol*$\cdot L^{-1}$)

τ is the reaction time.

Constraints allowed to replace variables, that were made on the rate constants, based on the available information [4]:

$$k = \frac{k_{upp} - k_{low}}{\frac{k_{upp} - k_0}{k_0 - k_{low}} e^{-\xi} + 1} + k_{low}$$

where k_{upp} and k_{low} are respectively the upper and lower limits of the variation of the corresponding rate constant; k_0 is its initial value; ξ is a new variable that varies from $-\infty$ to $+\infty$, which minimizes.

Following data determined by computer analysis: the theoretical curve of conversion-time, a theoretical curve linked with the concentration of the Ru-carbene complex and theoretical weight average molecular mass. Imposed values limitations of elementary polymerization events made it possible to describe the experimental data. The calculated values of the rate constants of initiation and chain growth were as follows: $k_i = 5{,}4 \cdot 10^{15} \cdot e^{\frac{-92800}{RT}}$ and $k_p = 8{,}3 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-65200}{RT}}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

In fig. 1 the experimental conversion-time curves relevant to the polymerization of 5-Norbornene-2,3-dicarboximide-N-methyl acetate in the presence of Hoveyda-Grubbs II catalytic system at two different temperature are directly compared with the computed ones.

References

1. *Leal A.M.M., Kulik D.A., Smith W.R., Saar M.O. An overview of computational methods for chemical equilibrium and kinetic calculations for geochemical and reactive transport modeling. Pure and Applied Chemistry, 2017.– 89(5).– 597–643.*
2. *Gear C.W. Maintaining solution invariants in the numerical solution of ODEs. SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing, 1986.– 7(3).– 734–743.*
3. *Nordsieck A. On numerical integration of ordinary differential equations. Mathematics of Computation, 1962.– 16.– 22–49.*
4. *Polak L.S., Goldenberg M.Ya., Levitsky A.A. Computational methods in chemical kinetics.– Nauka, Moscow, 1984.– 280p.*

GASOLINE PRODUCTION USING THE ZEOFORMING PROCESS PRODUCTS AND STABLE GAS CONDENSATE AS FEEDSTOCK

A.M. Temirbolat, A.A. Altynov
Scientific adviser – PhD student A.A. Altynov
Linguistic advisor – PhD-student A.A. Altynov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aset_temirbolat@mail.ru

Stable gas condensate (SGC) is a blend of liquid hydrocarbons (C_{5+}), it was obtained as a by-product at fields, in the process of removing condensed hydrocarbon from natural gas. SGC is used as a feedstock in petrochemistry, as well as a blending component in the production of motor fuels.

The Zeoforming process allows the production of high-octane motor fuels by catalytic processing of low-octane gasoline fractions of various origins on zeolite catalysts [1].

The purpose of this work is to study the possibility of using zeoforming products (ZP) as blending components for the gasoline production. ZP were obtained under various process conditions and using SGC like a process feedstock.

In the course of the work, on the laboratory catalytic unit, the Zeoforming process was carried out, using a KN-30 zeolite catalyst. Test conditions are given in table 1.

Further, using the "Compounding" software [2], and based on various ZPs, recipes for blending gasoline AI-92 brand were developed (table 2). SGC, toluene and methyl tert-butyl ether (MTBE) were used as additional blending components. Characteristics of gasolines, obtained according to the developed recipes are presented in table 3. As can be seen from the table 3, all gasolines obtained according to the developed recipes meet the requirements of [3].

As can be seen from the data presented in Table 2, the most preferable is the recipe for blending

Table 1. Test conditions of the Zeoforming process

Product	ZP 1	ZP 2	ZP 3
Temperature, °C	375	400	425
Pressure, mPa	2.5		
Feedstock rate, ml/min	0.33		

Table 2. Recipes of blending AI-92 gasoline brand

Component, % wt.	ZP	SGC	Toluene	MTBE
ZP 1	70	6	24	0
ZP 2	22	41	25	12
ZP 3	18	45	25	12

Table 3. Characteristics of the gasoline

Characteristic	ZP 1	ZP 2	ZP 3	**Norm [3]**
RON	92.4	92.1	92.0	**92.0**
MON	84.6	83.4	83.2	**83.0**
SVP, kPa	43.8	57.5	58.4	**35.0–100.0**
Density 15 °C, kg/m^3	732.1	745.4	741.8	**725.0–780.0**
Benzene, % vol.	0.15	0.95	0.95	**1.00**
AH, % vol.	26.87	26.27	25.45	**35.00**
Olefins, % vol.	3.75	1.64	1.38	**18.00**

RON – octane number, research method; MON – octane number, motor method; SSP – saturation vapour pressure; AH – aromatic hydrocarbons.

AI-92 gasoline based on ZP 1 (maximum content of ZP and zero content of expensive MTBE). Thus, the optimum temperature for carry out the process of SGC zeoforming, from the point of view of the gasoline production, is a temperature of 375 °C.

References

1. *Nourcuk.ru [Electronic resource].– Electron is given. URL: http://www.nourcuk.ru/61-business/techraz/223-tseoforming, access free. – The date of circulation is January 31, 2019.*
2. *Altynov A.A., Bogdanov I., Kirgina M.V. Study of the possibility of using stable gas condensate as a component of automobile gasolines // Problems of Geology and Subsurface Development: Proceedings of the 22th International Scientific Symposium of students, Postgraduates and young Scientists Part II / Tomsk Polytechnic University.– Tomsk: TPU Publishing House, 2018.– P.369–370.*
3. *USS 32513-2013 "Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications".– M .: Standardinform, 2014.– P.16.*

THERMODYNAMIC ASPECTS OF REALIZATION OF COUPLED PROCESSES FOR THE ENERGY-SAVING SYNTHESIS OF ETHYL FORMATE

M.A. Trofimova, A.A. Sadaev
Scientific adviser – is PhD, Associate Professor M.A. Trofimova
Linguist – is PhD, Associate Professor M.A. Trofimova

Saint Petersburg State University
198504, Russia, Saint Petersburg, Peterhof, Universitetsky prospect, 26, m.trofimova@spbu.ru

Energy- and resource-saving environmentally friendly technologies are essential part of current chemical industry, which is explained by a tendency to comply with the principles of green chemistry and smart use of natural resources. Nowadays postulates of environmental compatibility and energy efficiency [1] is laid in the basis of development of new industrial chemical processes and optimizing of existing ones. Coupled processes joining phase transition with chemical reaction correspond to the above mentioned postulates and therefore they are important element of modern energy- and resource-saving technologies of the chemical industry. Inclusion in industrial production of such coupled processes as, for example, reactive distillation, which unites the stages of chemical reaction and distillation separation of substances, allows to achieve a significant increase in the conversion degree of reagents, re-

duces energy costs and environmental risks. Development of coupled processes for chemical technology requires detailed information on the structure and singularities of the topology of phase diagrams of the systems with simultaneous phase transition and chemical reaction, since, for example, splitting of initially homogeneous reaction mixture during synthesis is a disadvantage because it leads significant complication of a technology. Investigation of coupled processes in the systems with esterification reaction is promising in the context of production of esters, in particular, ethyl formate which is industrially important ester. Its sphere of application is wide enough; it is used in production of paints and lacquers, in agricultural industry as fumigant and in food industry as food essence component and flavour.

Present work is dedicated to experimental study of phase and chemical equilibria in formic acid – ethanol – ethyl formate – water system, formed by the components of reaction of ethyl formate synthesis, at 298.15 K and 308.15 K and atmospheric pressure. Analysis of literature showed that there are a number of studies that present mostly vapour-liquid equilibrium data, a few liquid-liquid equilibrium (LLE) data only for binary subsystems and fragmented data on chemical equilibria (CE) in the system under study. Probably, absence of reliable experimental or calculated data on phase and chemical equilibrium in the system formic acid – ethanol – ethyl formate – water at 298.15–308.15 K is because ethyl formate is usually produced by esterification of formic acid by ethanol at higher temperatures or by ethanol carbonylation with carbon monoxide [2].

The data on LLE (compositions of coexisting liquid phases) and CE (compositions of chemically equilibrium solutions) for formic acid – ethanol – ethyl formate – water system were obtained by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy using Bruker Advance III 400 spectrometer. The spectra were processed using MestReNova software [3, 4]. The surface of solubility (limiting the area of solution splitting) and the surface of chemical equilibrium for the system under study were presented in 3D space (concentration tetrahedron). Such presentation allow estimate exactly form, size and position of the surfaces. Analysis of mutual position of the surface of solubility and the surface of chemical equilibrium showed that at 298.15–308.15 K there was not intersection of these surfaces i.e. the reaction of ethyl formate synthesis occurred exceptionally in homogeneous region. Observed tendency is a positive trend for industrial technology of ester synthesis because it let organize ethyl acetate industrial production based on acid-catalyzed esterification of acetic acid with ethanol which is combined with the stage of reactive distillation (RD) separation. Such coupled process does not require intense energy consumption (since it is performed at relatively low temperatures near by environmental temperature) and additional facilities (since the stage of synthesis and the stage of RD are integrated), in addition the process is fast enough (at mentioned temperature range the system comes to the chemically equilibrium state during 8 hours). So we can expect that synthesis of ethyl formate via coupled process will be both energy efficient and environmentally friendly. Obtained results can be used for development of new and optimizing of existing industrial processes of ester synthesis.

The study was carried out using the funds of grant of Russian Science Foundation (project № 17-73-10127).

References

1. *Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice.– New York: Oxford University Press, 1998.– 152p.*
2. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.– Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.– 29456p.*
3. *Golikova A., Samarov A., Trofimova M., Rabdano S., Toikka M., Pervukhin O., Toikka A. // Journal of Solution Chemistry, 2017.– Vol.46.– I.2.– P.374–387.*
4. *Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Golikova A., Trofimova M., Shcherbakova N., Toikka A. // Fluid Phase Equilibria, 2017.– Vol.451.– P.91–95.*

OPTIMIZATION OF ACTIVATION CONDITIONS FOR 2-IODOXYBENZOIC ACID'S RADIOFLUORINATION

A.E. Tulupov, E.V. Podrezova
Scientific adviser – Dr. of Science, Professor M.S. Yusubov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aet15@tpu.ru

Positron emission tomography (PET) is an effective and modern method for diagnosing cancer. The method combines the capabilities of positron emission (PET) and computed tomography (CT), and allows the image to distinguish between benign and neoplasms with a high confidence. In PET diagnostics, radiopharmaceutical preparations (RFP) labeled with positron-emitting ultrashort-lived radionuclides (UCRP) are used.

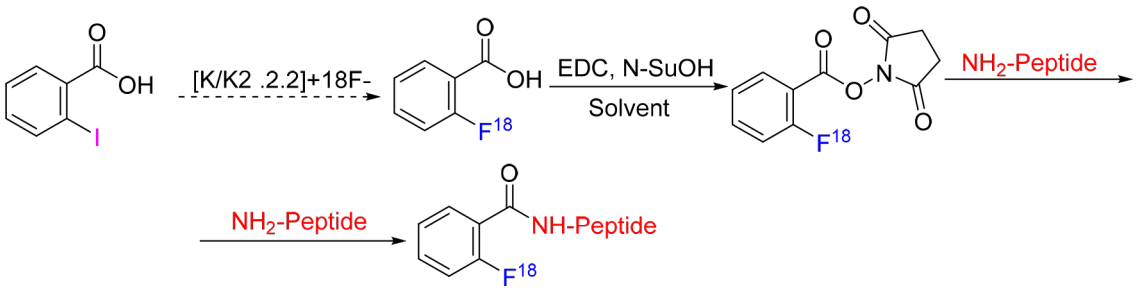
The main argument for administration UCRP was the fact that their use allows to reduce the time of the study and the radiation load on the patient, because most of the drug disintegrates already during the study. In addition, many elements have positron-emitting UCRP, such as ^{18}F, ^{11}C, ^{13}N, ^{15}O (with half-lives of 109, 20, 10, and 2 minutes, respectively) take an active part in most biological processes of the human body. In fact, the PET method can investigate any function of the body. It is only necessary to choose a chemical compound that is critical for the implementation of this function [1].

At present, our research team collaborates with the Siberian Medical State University and the Federal Siberian Scientific and Clinical Center for Nuclear Medicine to develop a method for peptide fluorination using the prosthetic group [18F]-fluorobenzoic acid as an N-succinimide ester.

Because of this acid is radioactive, optimization of this stage was carried out with 2-iodobenzoic acid (Scheme 2), which has similar properties with [18F]-fluorobenzoic acid.

How we can see from figure 1, after fluoridation required a stage of activation of carboxyl group [18F]-fluorobenzoic acid because of its low acylating capacity.

According to literature data, 1-Ethyl-3- (3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and N-Hydroxysuccinimide (NHS) are the most common to the activation of the carboxylic group of

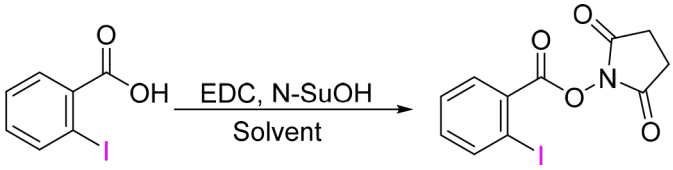


Scheme 1. *Synthesis [18F]-fluorobenzoic acid*

carboxylic acids [2]. We varied those parameters: temperature, molar ratio reagents, solvent and time of synthesis. Monitoring the progress of the reaction was carried out by gas chromatography with a mass detector (GH-MS).

Studies have shown, the best parameters for the activation of carboxyl group are tetrahydrofuran (THF) as a solvent, synthesis time – 10 min, T = 70 °C, molar ratio reagents 2-iodobenzoic acid : NHS : EDC = 1 : 2 : 2. The yield was 98 % under these conditions.

According the research, we optimized parameters of synthesis on a model of 2-iodobenzoic acid and achieved the highest yield.



Scheme 2. *Activation of 2-iodobenzoic acid*

References

1. *Изотопы и препараты для позитронной эмиссионной томографии [Electronic resourse]: Copyright Anti-Radiation association (c), 2015. URL: http://rad-stop.ru/2-3-izotopyi-i-preparatyi-dlya-pozitronnoy-emissionnoy-tomografii/#.XHkwVtIzbIX (date: 14.02.2019).*
2. *Carbodiimide Crosslinker Chemistry [electronic resourse]: thermos Fisher scientific (c), 2016: URL: https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/life-science/protein-biology /protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/carbodiimide-crosslinker-chemistry.html (date 14.02.2019).*

OXONE: A CONVENIENT REAGENT FOR FACILE SYNTHESIS OF DIARYLIODONI-UM SALTS

K.A. Vasilyeva, V.K. Legkoder

Scientific adviser – PhD, Assoc. Professor O.S. Kukurina

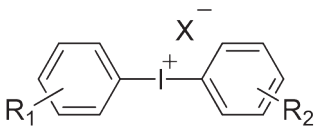
National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, christi-na_vasilieva@mail.ru

Oxone® is the trademark name of a stable triple salt $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$. The active oxidant within the mixture, peroxymonosulfate (HSO_5^-), has been the subject of study in various fields ranging from atmospheric science to physical and computational chemistry. The focus on the salts of Caro acid has not waned for more than one century and has been caused by the extraordinary oxidizing abilities of this compound. This reagent is distinguished by low cost and toxicity and combining with high oxidation properties and facile handling in storage and use. All these aspects make Oxone as a very attractive reagent. Therefore, the Oxone® usage for the synthesis of the most important hypervalent iodine compounds was shown in [2, 3].

Diaryliodonium salts are derivatives of hypervalent iodine compounds have found broad application as reagents in organic synthesis as an analogues of organic-metal catalysts and complexes based on toxic and heavy metals due to their particular structure (Figure 1). Iodine atom in iodine (III) compounds are electrophilic because of the node in the nonbonding orbital of the hypervalent bond. Thus, they react with various nucleophiles by initial Nu – I bond formation and release of the ligands.

A procedure for direct diaryliodonium salts synthesis from iodoarenes, without isolation of an iodine (III) intermediate, is attractive for many reasons. Advantages include reduced reaction time and increased substrate scope, as many intermediates are unstable towards isolation. Furthermore, the applicability is improved when diversely substituted



X = Cl, Br, OTf, OTs ...

Fig. 1. *Structure of diaryliodonium salts*

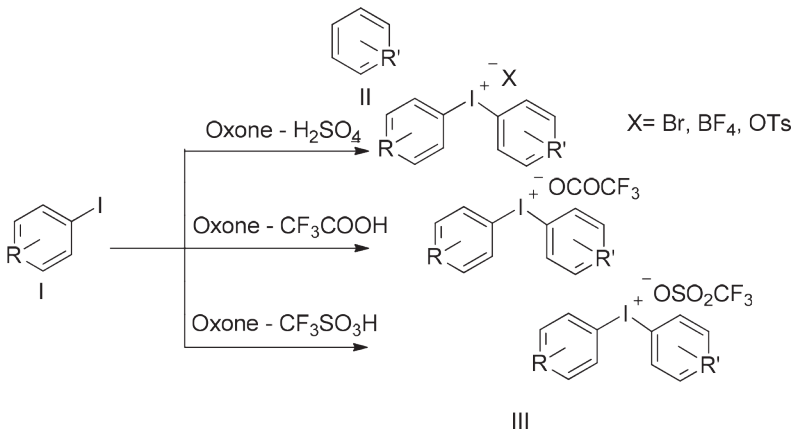


Fig. 2. *General scheme synthesis*

(R=H, CF_3, 5F, R'=H, CH_3, $2CH_3$, $3CH_3$, OCH_3, Cl, Br)

diaryliodonium salts can be obtained by the same method that it was shown at [4]. Thus, a convenient "one-pot" method for the synthesis of diaryliodonium salts was recently developed.

Herein we report the development of a reliable and convenient procedure for the preparation of diaryliodonium salts using Oxone in the presence of sulfuric acid. (Figure 2).

At the first stage, the iodaryl substrate was oxidized with Oxone® reagent in a sulfuric acid medium to produce an iodosyl product (iodine (III) product). Next, the aryl reagent was added to the coupling reaction. The reaction products were diaryliodonium salts, containing in their composition various functional groups. Further, ion exchange with p-toluenesulphonic and triftomethanesulfonic acids was carried out.

Synthesis was carried out “one-pot” without isolation of intermediates. The products were isolated by adding water and dichloro-methane to the mixture. The product yields are following:

$R=H$, $R'=Cl$, $X=CF_3SO_3$ = 23 %
$R=NO_2$, $R'=CH_3$, $X=CF_3SO_3$ = 58 %

$R=H$, $R'=(CH_3)_3$, $X=Br$ = 36 %
$R=H$, $R'=Cl$, $X=OTs$ = 29 %

Thus, Oxone®, as an oxidizing agent for diaryliodonium salts synthesis, was shown. Particularly attractive is the possibility of the onepot synthesis of symmetric bis-aryliodonium salts directly from arenes via an iodination-oxidation sequence.

References

1. *M.S. Yusubov, A.V. Maskaev, V.V. Zhdankin // Arkivoc, 2011(1).– 307–409.*
2. *A.A. Zagulyaeva, M.S. Yusubov, V.V. Zhdankin // J. Org. Chem., 2010.– 75.– 2119–2122.*
3. *P.S. Postnikov, O.A. Guselnikova, M.S.Yusubov, A. Yoshimura, V.N. Nemykin, V.V. Zhdankin // J. Org. Chem., 2015.– 80(11).– 5783–5788.*
4. *N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, O.S. Kukurina, V.V. Zhdankin, A. Yoshimura.*

Секция 8 Химическая технология полимерных материалов

СИНТЕЗ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИИМИД-N-ОКТИЛАЦЕТАТА – МОНОМЕРА ДЛЯ ROMP ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.С. Акимов, Д.А. Федотова
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dashafeedotova@gmail.com

Полимерные материалы в современном мире являются важными, и зачастую незаменимыми, составляющими в различных областях деятельности человека. На сегодняшний день существует множество полимерных материалов с различными свойствами и характеристиками. Полимеры на основе норборнена с различными заместителями находят все большее применение благодаря своим уникальным свойствам. Такие полимеры обладают хорошей механической прочностью, отличными диэлектрическими свойствами, и могут быть использованы для создания различных композиционных материалов [1].

На ряду с другими преимуществами, одним из важных критериев является дешевизна получения полимеров. Кроме того, полимеры на основе норборнена, содержащие аминоэфирые группы, являются перспективным сырьем для получение биологически активных материалов [2]. Полимеризация методом ROMP производных норборнена приводит к получению полимеров с уникальными свойствами, такими как термостойкость, механическая прочность. Полимеры, полученные этим методом, имеют хорошие адгезионные и электроизоляционные свойства.

Целью данной работы было синтезировать 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетат, провести полимеризацию методом ROMP полученного мономера и исследовать его свойства.

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата осуществляется в две стадии. Первая стадия – синтез гидрохлорида октилового эфира аминоуксусной кислоты (рис. 1).

Синтез осуществлялся следующим образом: в двугорлую колбу объемом 100 мл загружали аминоуксусную кислоту (0,013 моль) и избыток октилового спирта (0,17 моль). Далее, колбу с реакционной массой охлаждали до температуры 0 °С на ледяной бане. Затем в течение 10 минут медленно прикапывали тионил хлорид (0,077 моль). Затем реакционную массу нагрели до комнатной температуры и далее довели смесь до температуре 80 °С. Реакции при данной

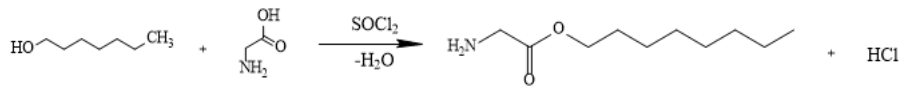


Рис. 1. *Схема реакции получения гидрохлорида октилового эфира аминоуксусной кислоты*

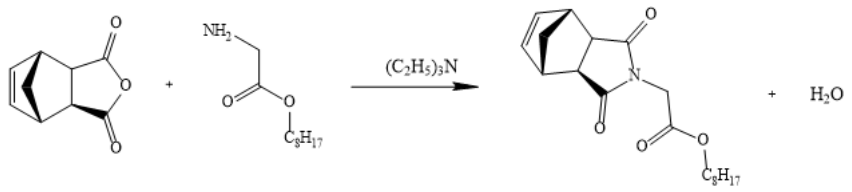


Рис. 2. *Реакция получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-октилацетата*

температуре проводили в течение 10 часов. Для кристаллизации гидрохлорида октилового эфира аминоуксусной кислоты жидкую массу помещали в морозильную камеру для охлаждения. Выпавший осадок отфильтровывали, добавляли диэтиловый эфир и выдерживали в течении часа при перемешивании. Затем продукт отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Выход продукта от теоретически возможного составил 81%.

Вторая стадия (рис. 2) – синтез мономера – 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-октилацетатат осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [3].

Для проведения синтеза растворяют в толуоле при перемешивании эндиковый ангидрид и триэтиламин. После этого добавляют гидрохлорид октилового эфира аминоуксусной кислоты. Полученную смесь нагревали при кипении с обратным холодильником в течении 15 часов, затем охлаждали. После промыли 2 М раствором HCl и водой. Органический слой сушили $CaCl_2$. Полученный мономер выделяли путем отгонки растворителя под вакуумом и последующей очисткой от примесей.

Список литературы

1. *Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // PolymerChemistry, 2014.– №52.– P.2477–2501.*
2. *J. Rule, and J. Moore // Macromolecules, 2002.– 35(21).– P.7878–7882.*
3. *M. Lanier, D. Schade, E. Willems, M. Tsuda, S. Spiering, J. Kalisiak, M. Mercola, J.R. Cashman, // J. Med. Chem., 2011.– Vol.55.– №2.– P.697–708.*

СИНТЕЗПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ROMP С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.А. Анисимова, А.Д. Гонтарева, Я.И. Чайкина
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, yic2@tpu.ru

Большинство синтетических полимеров нашли широкое применение в промышленности благодаря лучшим эксплуатационным свойствам, по сравнению с природными полимерами. В результате возрос научный интерес к созданию полимеров, которые способны выдерживать высокие температуры и различные излучения, а также не разрушающиеся под действием всевозможных агрессивных сред.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) – это технология полимеризации, в результате которой образуются высокомолекулярные соединения (полимеры) с сохраненной ненасыщенностью исходного циклоолефина [1].

Данный процесс является одним из видов реакции метатезиса олефинов, в котором циклоалкены полимеризуются с образованием линейных полимеров под действием карбеновых комплексов. В качестве мономеров применяются напряженные циклические системы, такие как норборнен и его производные, которые в результате полимеризации часто приводят к получению стереорегулярных и монодисперсных полимеров и сополимеров, обладающих высокой термической стабильностью, прозрачностью и используются в оптической промышленности для производства оптических волокон, дисков, линз и дисплеев [2, 3].

Целью данной работы являетсяопределение зависимости изменения физико-химических свойств полимеров от включенных в их структуру заместителей. В качестве мономеров использованы5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-алкилацетататы, которые содержат в своей структуре норборненовую, эфирную и имидную группы (рис. 1). В качестве заместителей выбраны алкильные группы начиная с метильной и заканчивая н-бутильной. Так же рассмотрены изо-пропильная и изо-бутильная группы.

Синтезы полимеров проводены в инертной атмосфере (азот) на масляной бане. В качестве инициатора полимеризации использованрутениевый катализатор Ховейды-Граббса второго поколения [2].Смесь мономера с катализатором



Рис. 1. *Реакция ROMP полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-алкилацетатов: R – CH_3, C_2H_5, C_3H_7, изо-C_3H_7, C_4H_9, изо-C_4H_9*

Ховейды-Граббса II (при массовом соотношении 5000/1) нагревали до 60 °С и выдерживали в течении 30 минут. Затем температуру повышали до 110,7 °С (температура кипения толуола) и продолжали полимеризацию еще в течении двух часов.

После окончания полимеризации реакционную массу охлаждали и высаживали полимер в 5-кратный избыток н-гексана. Полученный осадок полимера отфильтровывали и сушили. Далее полученные полимеры при необходимости дополнительно очищали. Для этого навеску полимера растворяли в хлороформе до полного растворения (в некотором случае с подогревом) и полученный раствор полимера осаждали в н-гексан при перемешивании. Выпавший осадок полимера отфильтровывали и высушивали.

Следует отметить, что в данных условиях полимеризации, наибольший выход полимеров наблюдался с использованием 5-норборнен-2,3-дикарбосиимидов-N-бутилацетатов, как нормального, так и изо-строения. Наименьшее количество полимера получено при полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбосиимида-N-метилацетата.

Далее были сняты спектры полимеров с использованием метода ИК-спектроскопии.

В полученных спектрах полимеров, при сравнении с соответствующими спектрами мономеров, наблюдается смещение и изменение частоты полос поглощения, относящихся к двойным связям. Это происходит за счет изменения окружения у двойной связи в процессе полимеризации.

Список литературы

1. *Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия, 2006.– №14.– С.1–10.*
2. *Боженкова Г.С. Дисс. … к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 125с.*
3. *Котомин С.В., Романко О.И., Якушева Е.И. Полимерные материалы и пластики – свойства и применение.– М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.– 45с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НОРБОРНЕНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО γ-МЕТАКРИЛОИЛОКСИПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Н.А. Байкова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, baikova_natasha_92@mail.ru

В настоящее время использование труб из пластика конкурирует с использованием труб из металла, так как полимерные материалы имеют ряд преимуществ: коррозионная и химическая стойкость, эластичные и высокопрочные несмотря на легкость, имеют низкую теплопроводность. Но существует проблема отсутствия пластика российского производства для эксплуатации в климатических условиях России, так как используемое импортное сырье имеет ограниченный диапазон в условиях для эксплуатации в России (температуры теплоносителя не превышают 95 °С – в России и 70 °С в Европе). Высокими прочностными свойствами обладают сшитые полимеры благодаря своей особой структуре. Поэтому существует необходимость создания новых высокореакционных сшивающих агентов.

Целью работы является исследование влияние мольного соотношения циклопентадиена

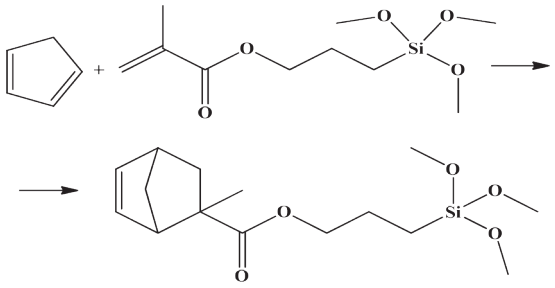


Схема 1.

(ЦПД) и γ-метакрилоилоксипропилтриметоксисилана (γ-МПТМС) на степень конверсии γ-МПТМС. Необходимость полной конверсии связана с невозможностью отделения исходного γ-МПТМС от продукта реакции.

Получение норборнен-метакрилоилпропокситриметоксисилана проходит по механизму ретро-диенового синтеза, известного как реакция Дильса-Альдера [1] между γ-метакрилоилоксипропилтриметоксисиланом и циклопентадиеном:

Одновременно с основной реакцией протекает процесс димеризации молекулы циклопентадиена с образованием дициклопентадиена по реакции Дильса-Альдера [2]:

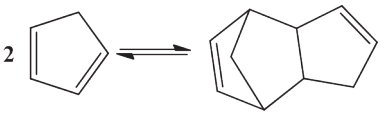


Схема 2.

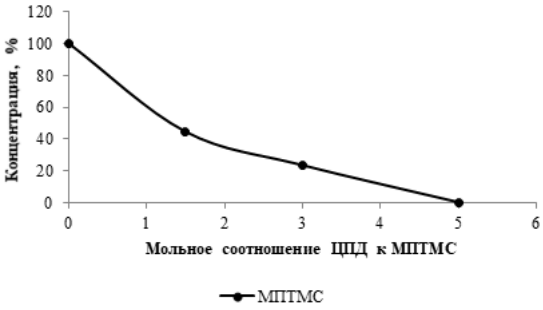


Рис. 1. *Зависимость изменения концентрации γ-МПТМС в реакционных смесях при разных мольных соотношениях исходных веществ*

Синтез проведен при температуре 110 °С; в мольном соотношении исходных компонентов 1,5 : 1, 3 : 1, 5 : 1 моль ЦПД и γ-МПТМС соответственно, в качестве ингибитора полимеризации использован Агидол в количестве 0,2 % масс. Длительность реакции 10 часов. Для расчета состава реакционной массы использовали ЯМР ^{1}H Фурье-спектрометр AVANTE 300 МГц (Bruker) для обрабатывания ЯМР ^{1}H-спектров. Результаты зависимости расхода γ-МПТМС при разных соотношениях исходных веществ представлены на рисунке 1.

Показано, что полная конверсия γ-МПТМС достигается при соотношении исходных компонентов 5 : 1 ЦПД и γ-МПТМС соответственно.

Список литературы

1. *Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера.– М.: Мир, 1968.– 136с.*
2. *Бондалетов В.Г. и др. // Известия Томского политехнического университета, 2007.– 311(3):107–110.*

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ БИТУМНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Д. Бейсенов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dmb10@tpu.ru

В ООО «Томскнефтехим» в результате модернизации установки полимеризации пропилена в 2010 году была внедрена каталитическая система 4-ого поколения [1] с применением титан-магниевого катализатора (ТМК) марки Lynx 1010HA [2], что привело к увеличению доли изотактической части. Однако это повлияло также на качество и свойства атактического полипропилена (АПП), поэтому нами были исследованы его свойства, а также свойства окисленных при 230 °С (ОАПП-230) и 280 °С (ОАПП-280) образцов (табл. 1).

Изучив современные антикоррозионные присадки, использующиеся в нефтепромысло-

Таблица 1. Свойства АПП и ОАПП

Образец	Молекулярный вес	Температура размягчения, °С	Кислотное число, мг/г	Бромное число, г/100г	Карбонильное число, % масс.
АПП (исх.)	28600	90-110	0,9	38,4	11,6
ОАПП-230	4600	45-50	14,9	37,9	14,4
ОАПП-280	240	30-40	8,8	34,2	3,9

Таблица 2. Свойства малеинизированных образцов

Образец	Содержание МА, %	Температура размягчения, °С	Кислотное число, мг/г	Бромное число, г/100г
АППС-10	10	45–50	180	3,03
АППС-15	15	45–50	314,3	0,69
АППС-20	20	45–50	272,2	0,99
АППС-25	25	45–50	455,4	0,87

вом оборудовании [3], мы задались целью модифицировать матрицу битумно-полимерных композиций и получить свойства, ингибирующие коррозию, внедрением в АПП азотсодержащих групп. Известно [4], что получение сукцинимидных присадок происходит в два этапа: взаимодействием низкомолекулярных полимеров с малеиновым ангидридом (МА) и дальнейшей обработкой их различными аминами. После окисления полимера малеиновым ангидридом, вследствие увеличенного количества функциональных групп в макромолекуле полимера, на второй стадии имидизирования открывается возможность ввести в макромолекулу полимера больше азотсодержащих групп, что придает антиокислительный эффект конечным сукцинимидам.

Нами был наработан ряд малеинизированных образцов (табл. 2), а также изучены их свойства.

После этого была проведена реакция имидизации с полиэтиленполиамином (ПЭПА) при соотношениях МА : ПЭПА равных 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 2. Было обнаружено, что при соотношении 1 : 2 образуются растворимые образцы, при соотношении 1 : 1 растворимы только образцы, содержащие 10 % и 15 % МА, а при соотношении 1 : 0,5 все образцы нерастворимы. Это означает, что при увеличении количества МА также необходимо увеличивать количество ПЭПА. Отсюда можно сделать предположение, что в реакции имидизации при недостаточном количестве амина происходит сшивка макромолекул АППС.

Список литературы

1. *Майер Э.А., Ионов А.Р., Аркатов О.Л., Зыков В.В., Коваль Е.О., Дудченко В.К. // Пластические массы, 2011.– №11.– С.14–17.*
2. *Майер Э.А., Коваль Е.О., Климов И.Г. // Катализ в промышленности, 2011.– №5.– С.75–80.*
3. *Хайдарова Г.Р. // Современные проблемы науки и образования, 2014.– №6.*
4. *Кузменько М.Ф., Давлетин А.Р. и др. // Инноватика и экспертиза, 2015.– №2.– С.15.*

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКИСМИД-N-МЕТИЛ АЦЕТАТА

А.Г. Бобков, Н.А. Смирнова, И.А. Шерстобитов
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

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

Метатезис олефинов стал ценным синтетическим инструментом как в органической, так и в полимерной химии. В последние годы возрос интерес к метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) производных норборнена, содержащих функциональные группы, с целью получения полимерных структур с привлекательными свойствами. Производные норборненовых полимеров, полученные методом ROMP, известны своим широким применением благодаря высокой прозрачности, химической стойкости и электрическим свойствам [1]. Имидсодержащие полинорборнены демонстрируют высокие температуры стеклования и высокую термостойкость [2].

Катализаторы Граббса (GII) и Ховейды-Граббса (HGII) второго поколения на данный момент являются наиболее распространенными катализаторами процесса ROMP благодаря своей толерантности к функциональными группам, высокой скорости полимеризации и низкой стоимости [3]. Однако, эти два катализатора достаточно активны уже при низких температурах, что затрудняет их использование при проведении полимеризации в массе. В связи с этим появилась необходимость создания катализаторов с регулируемой термической активностью, что дало бы возможность управлять скоростью ROMP (HGII-N, HGII-S).

Широкое использование ROMP в качестве надежного и эффективного средства для синтеза полимеров привело к исследованиям кинетики и механизмов реакций ROMP.

Изучение кинетики процесса полимеризации может проводиться различными методами: вискозиметрия, автоматический непрерывный онлайн-мониторинг реакций полимеризации (ACOMP), ЯМР. Наиболее приемлемым и до-

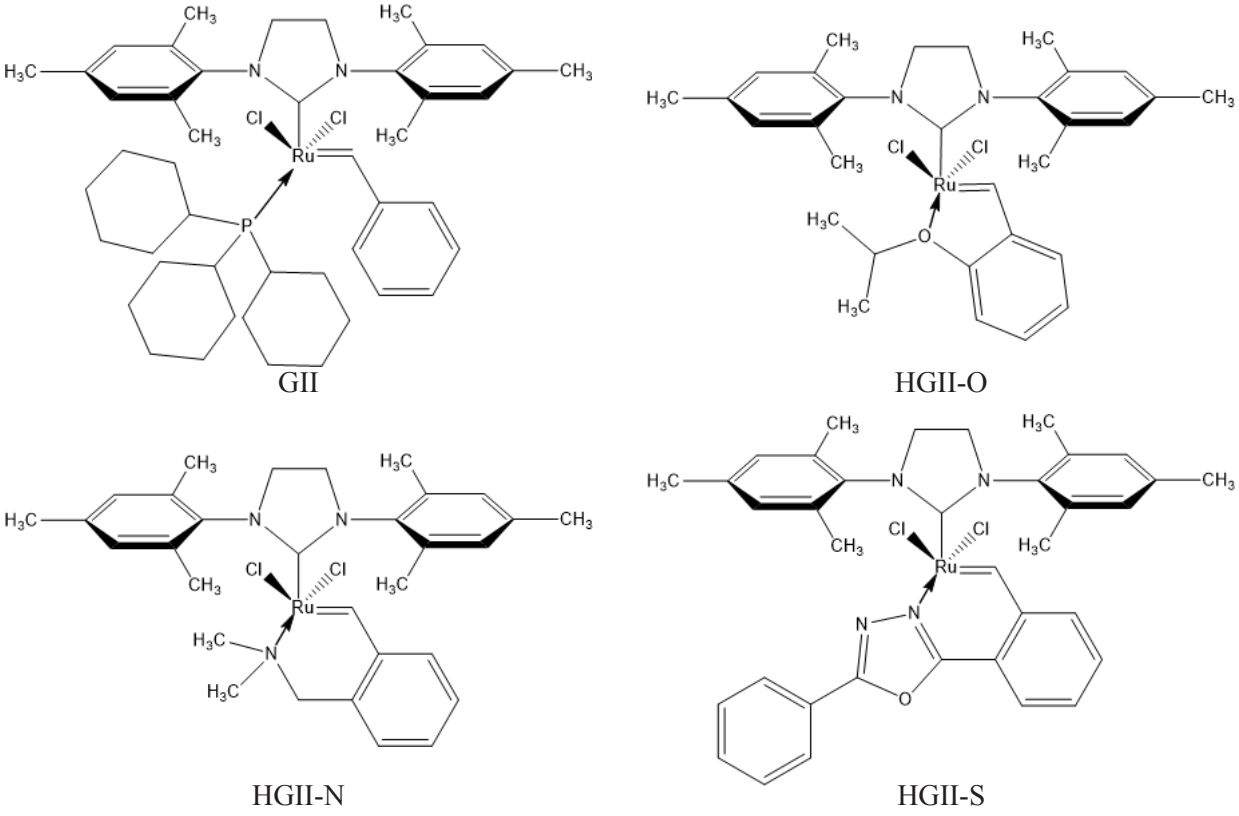


Рис. 1. *Структурные формулы катализаторов*

ступным для изучения процесса полимеризации методом ROMP является метод ЯМР-спектроскопии.

Объектом исследования данной работы является процесс полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата методом ROMP с использованием четырех различных катализаторов. Структурные формулы используемых катализаторов приведены на рисунке 1.

Кинетические исследования проводились на спектрометре ядерно-магнитного резонанса Bruker Avance III. Для каждого катализатора (рис. 1) были получены полулогарифмические зависимости полимеризации мономера, которые приведены на рисунке 2.

Из рис. 2 становится очевидно, что наиболее реакционно-способным при низких температурах является оригинальный катализатор Ховейды-Граббса II поколения (HGII-O). Однако, все три катализатора (кроме катализатора GII) имеют схожий вид кинетической кривой: более пологий участок инициирования после которого идет резкое возрастание скорости полимеризации в процессе роста цепи ($k_i << k_p$). Для HGII-O участок инициирования очень короткий вследствие высокой активности при низкой температуре. Из всех четырех катализаторов по форме кинетической кривой выделяется GII. Как видно из рис. 2, инициирование в присутствии этого катализатора происходит достаточно резко, после чего рост цепи идет с более низкой скоростью ($k_i > k_p$).

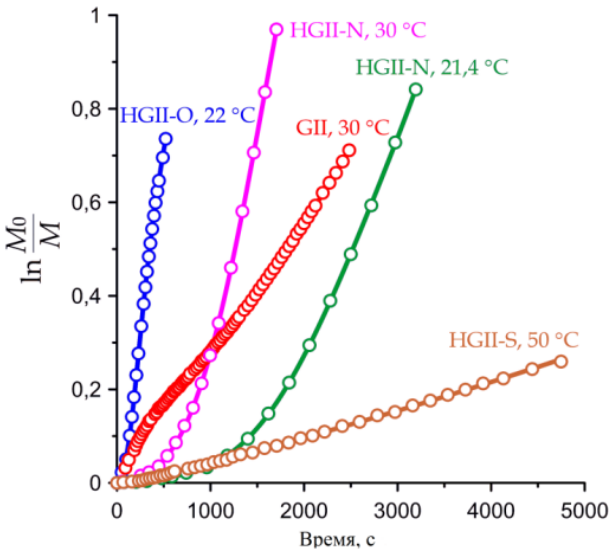


Рис. 2. *Полулогарифмические зависимости полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата*

Список литературы

1. *Çetinkaya S., Özker T., Bayram R. // Applied Catalysis A: General, 2011.– Vol.393.– Is.1–2.– P.24–28.*
2. *Çetinkaya S., Özker T. // Applied Catalysis A: General, 2010.– Vol.382.– Is.1.– P.85–89.*
3. *Yang G., Lee J.K. // Thermochimica Acta, 2013.– Vol.566.– P.105–111.*

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕЙЛОНА-6

Е.Н. Бобрикова

Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. Е.В. Дмитриенко

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, rector@nsu.ru

Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 8, niboch@niboch.nsc.ru

Нейлон-6 широко распространённый полимерный материал. Он используется, как в обычной жизни человека, так и в научной сфере. В лаборатории биомедицинской химии ИХБФМ СО РАН на основе нейлона-6 разрабатывают способы получения различных наноструктурированных материалов, таких как наночастицы, нанокасулы, пленки, в том числе молекулярно-импринтированные [1]. Нейлон-6 удовлетворяет основным требованиям к материалам, используемым в системах доставки лекарственных средств: нетоксичность, способность к внутриклеточному проникновению, а также обладает функционально развитой поверхностью,

которая при необходимости может быть направленно функционализирована (напр., введение рецепторных групп или олигонуклеотидных агентов, в том числе модифицированных). Следовательно, наноструктурированные материалы на основе нейлона-6 могут быть перспективными инструментами при разработке систем доставки лекарственных средств.

Целью исследования является разработка и оптимизация технологий получения наноструктур на основе нейлона-6 и исследование их в качестве компонентов систем доставки лекарственных препаратов. Технология формирования частиц базируется на способности нейлона-6 изменять структурную организацию полимерного каркаса при переходе из растворенного в твердотельное состояние. И при использовании в качестве растворителя 2,2,2-трифторэтанола, а в качестве инициатора осаждения – воду, образуются частицы, обладающие развитой поверхностью и пористой структурой. Также в ходе работы апробирован процесс получения и оптимизирована постадийная технология синтеза композитных материалов на основе наночастиц Fe_3O_4 с оболочкой из ковалентно-присоединенного нейлона-6. Синтез композитных частиц состоит из четырех последовательных этапов: взаимодействие наночастиц оксида железа с тетраортосиликатом в спиртовом растворе в щелочных условиях приводит к появлению на магнитных частицах силикатной оболочки, которая может быть модифицирована с использованием функционализированных силанов, например аминопропилтриэтокисислана. Появление на поверхности частиц первичных аминогрупп позволяет ковалентно присоединить нейлон-6 с использованием бифункционального реагента 1,3,5-трихлоро-2,4,6-триазина. Дальнейшее выдерживание полученных частиц в 2 М соляной кислоте в течение часа при 90 °С приводит к растворению магнитного кора и формированию полых капсул.

Полученные наноструктуры охарактеризованы методами динамического светорассеивания и просвечивающей электронной микроскопии. Проведен скрининг условий по снижению агрегации и достижению монодисперсности полученных частиц. Для оценки возможности использования предложенных наноструктур в системах доставки лекарственных средств, в качестве модельного препарата выбран доксорубицин (DOX) – широко распространенный противораковый препарат. В ходе экспериментов определены оптимальные условия сорбции препарата на частицах, а также исследованы параметры высвобождения DOX в различных условиях. Определено, что полученные наноструктуры способны поддерживать стабильную концентрацию сорбированного препарата в нейтральных условия довольно продолжительные периоды (месяцы). При этом при попадании препарата в кислые условия эффективность высвобождения существенно повышается при снижении значения pH раствора (pH-чувствительное высвобождение). Данное свойство может обеспечить то, что высвобождение лекарственного препарата будет проходить в более кислых компартментах клетки, таких как эндосомы, а не в межклеточном пространстве.

Таким образом, в ходе работы оптимизированы технологии получения наноматериалов на основе нейлона-6. Полученные наноструктуры охарактеризованы и оценена возможность их использования в системах доставки лекарственных средств.

Работа выполнена в рамках государственного задания 0309-2016-0004 и при поддержке проекта № 0309-2018-0017.

Список литературы

1. *Dmitrienko E.V., Bulushev R.D., Haupt K. et al. A simple approach to prepare molecularly imprinted polymers from nylon-6 // Journal of Molecular Recognition, 2013.– Vol.26.– №8.– P.368–375.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЦЕПТУРЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Д.Г. Буслович[1,2], С.А. Бочкарева[1], В.О. Алексенко[1,2], Ю.В. Донцов[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин[1,2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, svp@ispms.tsc.ru

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dgb2@tpu.ru

Разработка экструдируемых полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярной матрицы (СВМПЭ) с высокими характеристиками прочности и износостойкости для последующего производства изделий методом 3D-печати является актуальной задачей [1, 2]. Однако большое количество возможных составов, в случае их перебора, значительно удлиняет и удорожает процесс разработки. Решение данной проблемы можно ускорить путем создания алгоритма для определения управляющих параметров, обеспечивающих одновременное достижение всех ключевых характеристик, которые, в конечном итоге, и определяют рецептуру композиционного материала.

В работе исследуется вопрос проектирования композиций с заданными механическими и триботехническими характеристиками на основе СВМПЭ. В качестве пластифицирующих добавок использованы – а) помолотый гранулят привитого малеиновым ангидридом полиэтилена высокой плотности HDPE-g-SMA (ООО «Новые Полимерные технологии», Москва), б) порошок полипропилена марки PP21030 (ПТР = 3 г/10 мин.).

Цель работы заключается в определении оптимального содержания наполнителей для получения заданных (эффективных) свойств, а именно: а) модуль упругости композитного материала: не менее 800 МПа; б) коэффициент трения: не более 0,15; в) величина удлинения до разрушения: не менее 200 %; г) предел текучести: не менее 22 МПа; д) износ при испытании по схеме «шар-по-диску»: не более 0,135 мм^3; е) предел прочности при растяжении: не менее 22 МПа; ж) показатель текучести расплава ПТР: не менее 1,5 г/10 мин.

При использовании алгоритма компьютерного проектирования [3] была определена ре-

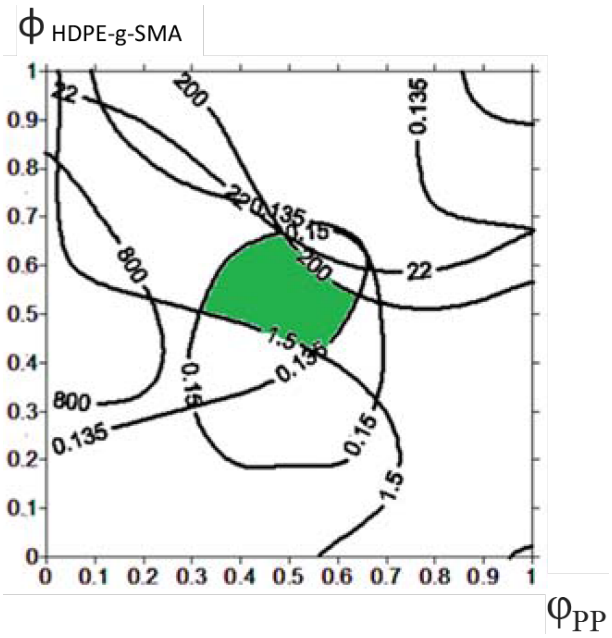


Рис. 1. *Область значений управляющих параметров, обеспечивающих соответствие трибомеханических характеристик материала заданным значениям (ограничениям)*

Таблица 1. Механические характеристики СВМПЭ и композиции «СВМПЭ + 15 вес. % HDPE-g-SMA + 15 вес. % PP»

Наполнитель	Плотность ρ, г/см^3	Твердость Шор *D*	*E*, МПа	Предел текучести $\sigma_т$, МПа	Предел прочности $\sigma_в$, МПа	Удлинение при разрыве, ε, %	ПТР, г/10 мин.
СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28	–>0
СВМПЭ + 15 вес. % HDPE-g-SMA + 15 вес. % PP	0,941	57,2±0,6	840±16	24±0,4	22,8±0,9	212±48	1,87

цептура и оптимальное содержание пластифицирующих наполнителей для СВМПЭ (рис. 1). На основании этих данных далее был выбран и исследован композит состава «СВМПЭ+15 вес.% HDPE-g-SMA+15 вес.% PP» и получены свойства, которые представлены в таблице 1.

Экспериментально проведена проверка предложенной рецептуры трехкомпонентного полимер-полимерного композита с требуемыми основными характеристиками композита «СВМПЭ+15 вес.% HDPE-g-SMA+15 вес.% PP» для использования его в FDM-технологии (послойной экструзионной печати) получения изделий для узлов трения, работающих в различных условиях эксплуатации.

Список литературы

1. *Raissa Araujo Borges, Dipankar Choudhury, Min Zou. // Tribology International, 2018.– 122.– P.1–7.*
2. *Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Buslovich D.G., and Dontsov Yu.V. // AIP Conf. Proc., 2017.– 1915.– P.020005-1–020005-5.*
3. *Анохина Н.Ю., Матолыгина Н.Ю., Люкшин Б.А., Люкшин П.А. // Механика композиционных материалов и конструкций, 2009.– Т.15.– №4.– С.600–609.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАРИЛЙОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

Р.А. Быков, Ж. Сыдык

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Производные поливалентного йода зарекомендовали себя достаточно эффективными реагентами. Особое внимание привлекают диарилйодониевые соли, которые помимо своих известных химических свойств, способны выполнять роль фотоинициаторов в реакциях фотополимеризации [1]. В последнее время фотополимеризация широко используется и встречается во многих сферах жизни. Полимеризация с использованием УФ–источников облучения позволяет проводить процессы при комнатной температуре, системы не требуют создания инертной среды, возможно проведение процессов без применения растворителей, а как следствие отсутствие выделения летучих органических соединений, использование удобных и возобновляемых источников света (светодиоды, бытовые лампы, солнце) [2].

Одной из наиболее перспективных направлений в последние годы является разработка фотоинициаторов на основе солей диарилиодония. Свойства, такие как термическая стабильность и неактивность в отношении полимеризуемых мономеров при температуре окружающей среды, делают эти соли особенно подходящими для применения в качестве инициаторов фотополимеризаций и фотоотверждаемых композиций [3].

Целью данной работы исследование диарилйодониевых солей (ДИАС) в качестве инициаторов для фотополимеризации N-винилкарбазола (ВК). Выбор мономера обусловлен тем, что ВК обладает высокой реакционной способностью в катионной полимеризации под действием различных инициаторов [4, 5].

Инициированную фотополимеризацию ВК проводили с использованием ультрафиолетового облучения (λ=230–300 нм) при начальных концентрациях инициатора и мономера 0,02 моль/л и 0,5 моль/л, соответственно. В качестве растворителя использовали хлороформ.

Установлено, что реакция фотополимериза-

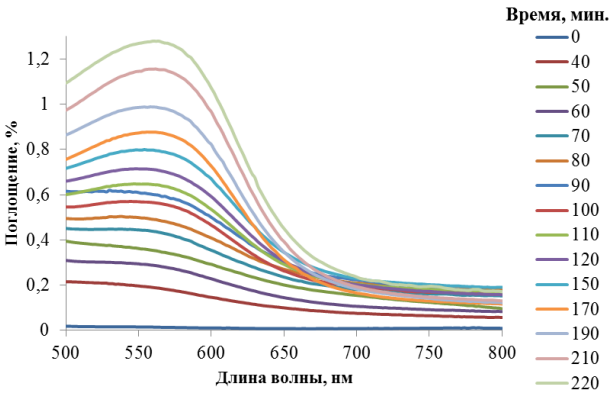


Рис. 1. *Спектры поглощения комплекса ВК–ДИАС в течение времени облучения*

ции протекает в несколько стадий, первая из которых заключается в образовании окрашенного комплекса переноса заряда ВК–ДИАС, и дальнейшей его перегруппировкой в катион-радикал, что приводит к инициированию полимеризации. Образование комплекса между винилкарбазолом и солью диарилйодония было зафиксировано при при λ_{max} равной около 570 нм. На рисунке приведены спектры, характеризующие образование комплекса ВК–ДИАС в течение времени облучения.

Реакция фотополимеризации с использованием солей диарилйодония в качестве фотоинициатора показала свои явные преимущества в сравнении с проведенной радикальной полимеризацией ВК с использованием динитрил азобисизомасленной кислоты. К явным преимуществам относится проведение процесса без использования высоких температур, отсутствие инертной среды, а также менее продолжительное время реакции, при сопоставимых выходах.

Список литературы

1. *Yujing H., Crivello J. // Macromolecules, 2001.– №34.– P.2488–2494.*
2. *Glockner P. Radiation Curing for Coatings and Printing Inks. Vincentz Network GmbH, 2008.– 172p.*
3. *Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthesis Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley and Sons, Ltd., 2014.– 425–447p.*
4. *Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола.– Томск: Издательство ТПУ, 2003.– 448с.*
5. *Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П. // Известия Томского политехнического университета, 2004.– Т.204.– №4.– С.108–113.*

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ОЛИГО- И ПОЛИАМИДОЭФИРОВ ИЗ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин
Научный руководитель – к.т.н. Р.Л. Веснин

Вятский государственный университет
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская 36, rector@vyatsu.ru

Синтез олигоамида осуществлялся на основании полученного низкомолекулярного продукта аминолиза полиэтилентерефталата (ПЭТ) – N, N’-бис(2-гидроксиэтил)терефталамида. [1]

Исходя из сходства структуры продукта аминолиза и первоначального ПЭТ, выдвигалось предположение о возможности получения олигомерных продуктов с помощью реакции поликонденсации.

Предположительная схема поликонденсации приведена на рисунке 1.

Реакция поликонденсации проводилась в колбе Вюрца с продувкой инертным газом (аргон, скорость продувки 5–7 л/мин.), без переме-

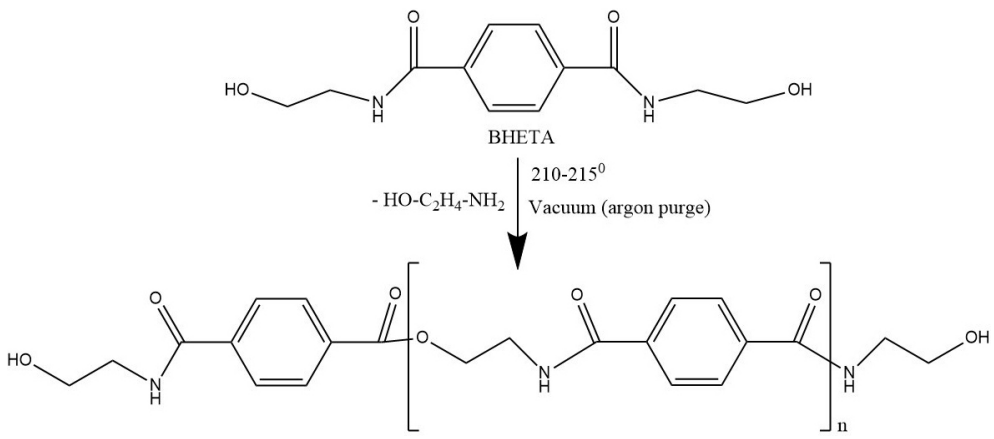


Рис. 1. *Проведение процесса поликонденсации продукта аминолиза поли-этилентерефталата*

шивания. На отводную трубку колбы Вюрца был надет шланг и погружен в мерную колбу с дистиллированной водой для улавливания побочного низкомолекулярного вещества. Температура реакции поддерживалась в интервале от 215 до 220 °С, так как при данных условиях наблюдалось плавление кристаллов и небольшое кипение расплава.

В результате реакции образовывался продукт желтого цвета, тянущийся при выливании из колбы расплава. Полученная смола после охлаждения проявляет хрупкость и липкость к разным поверхностям (металл, стекло, керамика). Растворимость полученного амида терефталевой кислоты наблюдалась только в диметилформамиде (ДМФА).

Исследование раствора полученного продукта поликонденсации в ДМФА показало, что в области малых концентраций наблюдалась аномалия вязкости раствора, что подтверждает олигомерную природу растворенного вещества.

В перспективе применение получаемых олигомерных продуктов возможно в качестве пластификаторов [2], УФ-отверждаемых промоторов адгезии [3], полиуретанов [4], противогрибковых добавок [5]. Кроме этого будут подбираться условия поликонденсации для получения продукта повышенной молекулярной массы.

Список литературы

1. *Yogesh S. Parab, Rikhil V. Sanjeev R. Shukla // Current Chemistry Letters, 2012.– №1.– P.85.*
2. *Soni R.K., Dutt K., Jain A., Soam S., Singh S. // Journal of Applied Polymer Science, 2009.– №113.– P.1090.*
3. *Soni R.K., Bhardwaj M. // Journal of the Indian Chemical Society 2016.– №93.– P.229.*
4. *Sadeghi G.M.M., Shamsi R., Sayaf M. // Journal of Polymers and the Environment, 2011.– №19.– P.522.*
5. *Agrawal R., Tarannum N., Mishra S., Soni R.K. // Der Pharma Chemica, 2016.– №8.– P.137.*

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

С.И. Гафиятуллина
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Ф. Магсумова

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ
420012, Россия, г. Казань, ул. Толстого 15, ms.syumbelya@mail.ru

К свойствам материалов, применяемых в современной технике, предъявляются высокие требования, увеличивающиеся с каждым годом. Не являются исключением и полимерные композиционные материалы (ПКМ), изготавливаемые сочетанием самых различных исходных компонентов, их различным соотношением. С применением ПКМ подразумевается получение конструкционного изделия с прочностными характеристиками, не уступающему аналогу из металла, не требующего больших затрат на изготовление и используемые материалы, обладающего улучшенными весовыми качествами. На сегодняшний день актуальным направлением в производстве изделий из ПКМ является применение углеродсодержащих наполнителей в качестве модификаторов, что объясняется доступностью и низкой стоимостью большинства применяемых наполнителей, их положительным влиянием на физико-механические свойства получаемых материалов [1]. Однако из-за недостаточной дисперсии вводимых частиц, низкого уровня межфазного взаимодействия и трудности обеспечения равномерного распределения порошка в матрице [2], изыскания в данной области продолжаются до сих пор.

В данной работе изучены физико-механические характеристики ПКМ аминного отверждения на основе эпоксидной смолы, модифицированной углеродсодержащими наполнителями. В качестве исходных соединений для получения полимерной матрицы использовали эпоксидную смолу марки ЭД-22 и, как наиболее подходящий по техническим характеристикам, аминный отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). Содержание вводимых углеродсодержащих частиц в образцах, а именно микродисперсного шунгита Зажогинского месторождения и кристалличе-

ского графита марки ГЛ-1 Завальевского месторождения, варьировалось от 1 до 5 % по массе.

Совмещение углеродсодержащих наполнителей с эпоксидной смолой проводилось тремя способами. В первом случае частицы вводили в связующее с отвердителем при комнатной температуре отдельными порциями при постоянном механическом перемешивании. Во втором способе дисперсные частицы добавляли в эпоксидную систему при температуре 50 °С также при механическом смешивании. В третьем способе углеродсодержащие наполнители вводили сначала в менее вязкую систему, в нашем случае в отвердитель, а потом полученную смесь механически смешивали с эпоксидной смолой. В результате микроскопического исследования экспериментальных образцов при использовании микроскопа GX-51 фирмы «Olympus» в режиме темного поля установлено, что наиболее равномерное распределение дисперсного наполнителя и наименьшая агломерация частиц наблюдается при применении третьего варианта приготовления наполненной системы.

Для оценки качества сетчатой структуры полученных образцов были исследованы их термомеханические свойства, а именно температура стеклования Tc и модуль упругости E, которые определялись методом динамического механического анализа при помощи прибора ДМА Q800 фирмы «Netzsch» согласно следующим режимам: нагрев осуществлялся до 150 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин при частоте 1 Гц. Выяснилось, что у всех углеродсодержащих образцов наблюдается снижение модуля упругости по сравнению с исходным образцом. При введении кристаллического графита наблюдалось увеличение температуры стеклования Tc полимера, что дает возможность использовать данный модифицированный материал в более широком температурном диапазоне.

Изучение микротвердости модифицированных композиций при помощи твердомера по Барколу модели 934-1 проводилось согласно стандартной методике (ГОСТ 56761-2015). Результаты исследования показали, что введение микродисперсного шунгита приводит к повышению исследуемого показателя до 26 % по сравнению с ненаполненным, в то время как использование кристаллического графита снижает твердость углеродсодержащего материала до 36 %. Аналогичные результаты для наполненных шунгитом систем приводятся авторами в работе [3].

Список литературы

1. *Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.Г. // Успехи в химии и в химической технологии, 2017.– Т.31.– №11.– С.102–104.*
2. *Стрельников С.В., Петухов В.И., Постнов В.И., Швец Н.И. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2011.– Т.13.– №4(2).– С.498–508.*
3. *Кудина Е.Ф. // Полимерные материалы и технологии, 2017.– Т.3.– №2.– С.49–55.*

МОДИФИКАЦИЯ ТЕМНЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ И РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

А.Д. Горюнов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В качестве защитных покрытий битум используется редко, поэтому рекомендовано его применение в связки с каким-либо веществом (например, с темной нефтеполимерной смолой (ТНПС)). Необходимо учесть, что содержание битума в таких композициях непосредственно влияет на их адгезионные свойства [1].

Применение ТНПС, получаемых при переработки тяжелых пиролизных смол, исключает необходимость использования дорогостоящего сырья в лакокрасочной промышленности [2]. Объектами исследования являются ТНПС. Смолы окислены в присутствии кобальтового сиккатива при 170 °С в течение 4,5 часов (ТНПС I) и марганцевого сиккатива при 190 °С в течение 8 часов (ТНПС II).

Целью данной работы является модификация ТНПС с последующим получением битум-

Таблица 1. Физико-механические свойства БСК, содержащих ТНПС

Исследуемое свойство	Содержание ТНПС в БСК, % масс.							
	ТНПС I				ТНПС II			
	0	3	15	100	0	3	15	100
Прочность при изгибе, мм	<1	<1	<1	20	<1	<1	2	20
Прочность при ударе, см	10	45	35	<1	10	55	45	<1
Адгезия, МПа	0,089	0,28	0,166	0,038	0,089	0,268	0,191	0,038

Таблица 2. Физико-механические свойства БСК, содержащих модфицированные ТНПС

Исследуемое свойство	Содержание модифицированной ТНПС в БСК, % масс.							
	Модифицированная ТНПС I				Модифицированная ТНПС II			
	0	3	15	100	0	3	15	100
Прочность при изгибе, мм	<1	<1	<1	20	<1	<1	<1	20
Прочность при ударе, см	10	50	30	<1	10	45	30	<1
Адгезия, МПа	0,089	0,242	0,034	0,057	0,089	0,28	0,115	0,051

но-смоляных композиция (БСК) для образования защитных покрытий с высокими прочностью и адгезионной способностью.

Исследуемые ТНПС были модифицированы путем нитрования 63 %-ой азотной кислотой. Массовое содержание смолы в композициях составляло 3 и 15 %. Покрытия на основе исходной и нитрованной ТНПС, битума и БСК были нанесены на металлические и алюминиевые пластинки методом полива. Изучение свойств нанесенных покрытий производилось стандартными методами.

Основываясь на полученных данных можно выделить следующие основные моменты:

1) исходные и модифицированные ТНПС, как самостоятельные лакокрасочные материалы, имеют очень слабые прочность и адгезионную способность;

2) использование исходных и модифицированных ТНПС в композициях повышает прочностные и адгезионные характеристики;

3) битум имеет хорошие показатели прочности при изгибе, независимо от того, входит он в состав БСК или нет;

4) при использовании ТНПС наиболее лучшими адгезионными и прочностными характеристиками обладают те БСК, в которых содержание смол составляет 3 % масс.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о возможности получения защитных покрытий с улучшенными прочностными и адгезионными характеристиками. Это что позволит отказаться от использования дорогостоящих природных компонентов в приготовлении лакокрасочных материалов. Выявлено, что увеличение содержания ТНПС (как исходной, так и модифицированной) снижает прочностные и адгезионные характеристики БСК.

Список литературы

1. *Поканова Ю.В. Нефтяные битумы.– С.Пб.: Изд. Синтез, 2005.– 154с.*
2. *Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. Нефтеполимерные смолы и новые возможности их использования // Лакокрасочные материалы и их применение, 2007.– №10.– С.8–12.*

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИДИРОВАННЫМ МАСЛОМ КАУЧУКОВОГО ДЕРЕВА

Е.М. Готлиб, Ань Нгуен, Д.Г. Милославский, Д.Ф. Садыкова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.М. Готлиб

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, nguyen.lan.anh@mail.ru

Эпоксидированное соевое масло является известным стабилизатором и модификатором полимерных материалов [1]. В связи с этим, а также необходимостью утилизации побочного продукта получения натурального каучука - масла каучукового дерева (МКД), актуальным являются исследования по получению эпоксидированного МКД, поскольку за счет наличия двойных связей это растительное масло относительно легко функционализируется.

Характеристика синтезированного нами эпоксидированного масла каучукового дерева (ЭМКД) приведена в таблице 1 [2].

Исследования показали, что модификация эпоксидных полимеров ЭМКД существенно повышает их твердость, при применении обоих типов исследованных аминных отвердителей (табл. 2). Этот эффект несколько выше при использовании гексаметилендиамина. Однако, твердость отвержденных им образцов ниже, из-за присутствия в композиции пластификатора ЭДОС, в растворе которого вводился этот отвердитель.

Износостойкость эпоксидных покрытий, отвержденных как АФ-2, так и ГМДА, также заметно растет при модификации эпоксидированным маслом каучукового дерева (табл. 3).

При этом коэффициент трения эпоксидных покрытий существенно уменьшается (рис. 1), то есть имеет место улучшение антифрикционных характеристик материалов.

Таким образом, модификация эпоксидированным маслом каучукового дерева эпоксидных композиций, отвержденных аминами разного химического строения, обуславливает существенный рост их твердости, износостойкости и улучшение антифрикционных показателей.

Таблица 1. Характеристика продукта эпоксидирования масла каучукового дерева

Показатель	Значение
Внешний вид	Маловязкая маслянистая жидкость темного цвета с характерным запахом
Содержание эпоксидного кислорода, % мас.	5,2
Цвет по йодной шкале, мг I_2/100 $см_3$	~40
Йодное число, г I_2/100 г	16,9
Кислотное число, мг KOH/г	42,8
Динамическая вязкость при 20 °C, Па • с	0,76

Таблица 2. Твердость эпоксидных покрытий, модифицированных ЭМКД

Состав	Твердость, НВА
ЭД-20 + АФ-2	32
ЭД-20 + АФ-2 + ЭМКД	43
ЭД-20 + ГМДА	10
ЭД-20 + ГМДА + ЭМКД	14

Примечание: *содержание ЭМКД-10 мас. ч. на 10 мас. ч. ЭД-20*

Таблица 3. Износ эпоксидных покрытий, модифицированных ЭМКД

Состав	Износ,10-6
ЭД-20 + АФ-2	19
ЭД-20 + АФ-2 + ЭМКД	15
ЭД-20 + ГМДА	27
ЭД-20 + ГМДА + ЭМКД	20

Примечание: *содержание ЭМКД-10 мас. ч. на 10 мас. ч. ЭД-20*

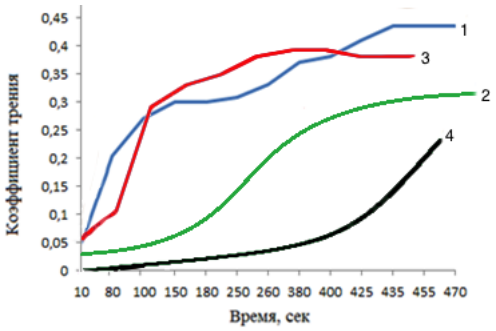


Рис. 1. *Зависимость коэффициента статического трения от времени формирования контакта с эпоксиполимером: 1 – ЭД-20 + АФ-2; 2 – ЭД-20 + ЭМКД + АФ-2; 3 – ЭД-20 + ГМДА; 4 – ЭД-20 + ЭМКД + ГМДА*

Это свидетельствует о рациональности использования предложенного метода утилизации побочного продукта получения натурального каучука, как для охраны окружающей среды, так и получения композиционных материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. *Лыгина Л.В., Калмыков В.В., Гладышев М.В., Семенова Е.В. // Машиностроитель, 2005.– №8.– С.54–56.*
2. *Ань Нгуен, Готлиб Е.М., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А. // Вестник Казанского университета, 2017.– Т.20.– №23.– С.10–13.*

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Б.М. Доржеева
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dorzheeva26@mail.ru

Полимеры и сополимеры на основе молочной кислоты (МК) являются важными биоматериалами для применения в фармацевтике, медицине и окружающей среде из-за их биосовместимости и способности к разложению в окружающей среде. Распространенным способом получения полимеров на основе МК является полимеризация с раскрытием кольца лактонов и лактида. Важной чертой здесь является чистота полимера, так как она важна для применения биоматериалов по их назначению [1].

Гелеобразующие сополиэфиры на основе молочной кислоты и этиленгликоля могут быть использованы в качестве защитных барьеров, которые блокируют возбудителей дефектов сосудов, вызванных проколом иглой, герметиков для поврежденных поверхностей или в качестве носителя для доставки множества терапевтических средств. При использовании в качестве системы контролируемой доставки эти полимеры способны к местной терапии такими средствами, как нестероидные противовоспалительные препараты, анестезирующие препараты, антибиотики, противогрибковые, противомикробные препараты, иммунодепрессанты, иммуностимулирующие средства и факторы для регуляции клеточных осложнений. Такие терапевтические препараты могут быть нанесены непосредственно на сополимер или, альтернативно, они могут быть нанесены на твердый носитель, который затем будет диспергирован в полимере. В качестве твердого носителя может выступить какой-либо абсорбируемый микропористый полиэфир с низкой молекулярной массой, являющийся высококристаллическим и почти нерастворимым в сополимере на основе молочной кислоты и этиленгликоля (ЭГ) [1, 2].

Таблица 1. Данные вакуумной дистилляции реакционной массы

№ отобранной фракции	Вакуум, мбар	Температура отбора фракций, °С	Содержание фракций, %
1	12	93–110	39
2	11	110–125	40
3	10	125–130	13
4	11	130–135	8

В ходе данной научно-исследовательской работы синтез сополимера МК с ЭГ проводился на лабораторной установке для простая и вакуумной перегонки. На рисунке 1 представлена схема получения предполагаемого сополимера на основе молочной кислоты и этиленгликоля.

Молочная кислота и этиленгликоль были

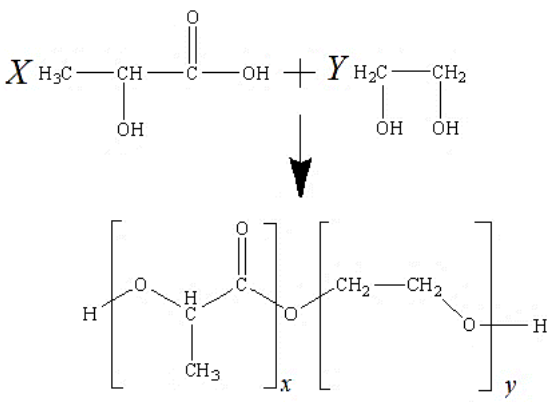


Рис. 1. *Предполагаемая схема получения сополимера на основе молочной кислоты с этиленгликолем*

взяты в соотношении 1 : 1 и загружены в круглодонную колбу установки. Затем был добавлен катализатор (ZnO). Температуру реакционной смеси повышали от 110 °С до температуры кипения этиленгликоля, а именно до 197 °С и при этом отгонялась вода. Продолжительность реакции составила 9 часов. После окончания реакции отфильтровывали катализатор, а фильтрат перегоняли под вакуумом.

Данные по дистилляции реакционной массы представлены в таблице 1.

Первая фракция состоит преимущественно из непрореагировавшей молочной кислоты. Вторая фракция, исходя из условий реакций, температуры кипения [3] и ИК-спектров содержит этиленгликольлактатдиол. В третьей фракции имеются низкомолекулярные сополимеры МК и ЭГ.

Список литературы

1. *Shalaby W. Shalaby, Karen J.L. Burg [editors]. Absorbable biodegradable polymers.– London.: The Taylor & Francis e-Library, 2005.– 289p.*
2. *Shalaby S.W. Self-Solvating Absorbable Polyester Copolymers, and Methods for Use Thereof. U.S. Patent №5,612,052, 1997.*
3. *Congming Xiao, Yueying He, Hongmei Jin. Macromol. Rapid Commun., 2006.– Vol.27.– P.637–640.*

ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ROMP ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.А. Елисеев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyosha1997super@mail.ru

На сегодняшний день, несмотря на производственный рост и инвестиции, Россия в какой-то мере уступает мировым лидерам в развитии химического комплекса, в том числе полимерной химии. Отсутствие должной мономерной базы является преградой в создании полимерных материалов для изделий и технических устройств, в основе работы которых лежат новые физические принципы.

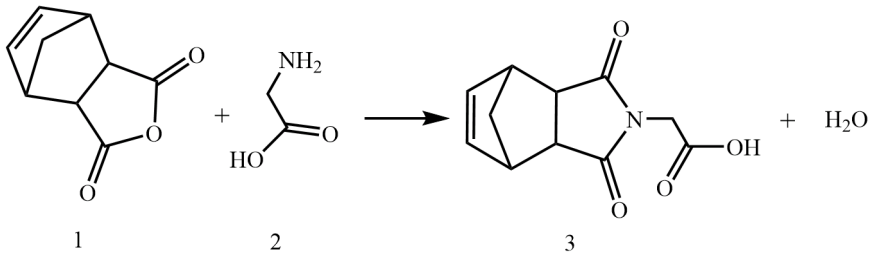
Для решения данной проблемы следует расширять ряд существующих, а также синтезировать новые органические соединения, которые впоследствии могут использоваться как мономерная база для технически значимых полимеров.

В настоящее время активно разрабатываются различные методы получения мономеров, которые содержат в своей структуре норборненовую и ряд других групп, например, эфирную и имидную. Очень часто получение мономеров отягощено отсутствием необходимых реактивов, малым выходом промежуточных веществ, многостадийными и иногда длительными процессами, необходимостью дополнительной очисткой синтезированных веществ, что приводит к удорожанию мономера, и соответственно полимера.

В Томском политехническом университете ведутся исследования по получения полимеров методом ROMP полимеризации из 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-алкилацетататов. Синтез данных мономеров является двухстадийным, при этом первая стадия протекает при комнатной температуре в течении нескольких суток (не менее 120 часов), что является достаточно долгим процессом. Полученный продукт вовлекается во вторую стадию, которая протекает в присутствии растворителя, при повышенной температуре и не менее 15 часов. При чем, чем больше алкильный радикал, тем больше требуется времени для получения мономера с хорошим выходом. Полученные мономеры требуют дополнительной очистки перед дальнейшем использованием.

Целью данной работы являлось изучение альтернативных путей получения подобных мономеров. На первой стадии предлагается получить 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицин, из которого в дальнейшем можно получить соответствующие мономеры, путем введения алкильных заместителей.

Реакция получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицина (3) может протекать либо в



1 2 3

Рис. 1. *Реакция получение 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицина*

расплаве, либо в присутствии растворителей по схеме представленной на рис. 1. В данной работе были испробованы оба способа получения.

Для проведения реакции в расплаве смесь глицина (2) и 5 норборнен-2,3-дикарбонового ангидрида (1) помещали в колбу и нагревали в предварительно подогретой до 160–165 °С масляной бани. В течение первых 10 минут смесь периодически перемешивали и возвращали в реакционную массу сублимированный 5-норборнен-2,3-дикарбоновый ангидрид. Далее реакционную смесь выдерживали еще 5 минут. Затем реакционную массу охлаждали и осадок перекристаллизовывали из 10%-ного этанола. Полученный продукт, в виде белого твердого вещества, сушили при комнатной температуре. Температура плавления полученного продукта составляет 150–152 °С.

Для проведения реакции в растворителе эндиковый ангидрид суспендировали в воде и добавляли глицин. Смесь нагревали на масляной бане с одновременным удалением воды из зоны реакции. После полного удаления воды температуру реакции повышали до 180 °С и выдерживали в течении 1 часа. После этого реакционную массу охлаждали и полученный осадок перекристаллизовывали из толуола для очистки. Температура плавления полученного продукта составляет 151,5–152 °С.

Следует отметить, что в первом случае выход продукта был несколько выше, по сравнению с вторым случаем, при этом время синтеза составляет всего 15 минут. Кроме того аппаратурное оформление синтеза не осложнено необходимостью отгонки воды, что так же является дополнительным бонусом в пользу получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицин в расплаве.

СИНТЕЗ ДИГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРЯМОЙ ЭТЕРИФИКАЦИЕЙ КИСЛОТЫ

С.М. Еремкин[1,2], З.И. Шарипов[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

[2]ООО «НИОСТ»
634058, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, stepan.eremkin@gmail.com

Полиэтилентерефталат (ПЭТ), являясь одним из крупнотоннажных полимеров, занимает около 20% в доле полимерных отходов. В последнее время разработано несколько способов переработки вторичного ПЭТ, и направление вторичной переработки отходов этого полимера получает активную поддержку со стороны государства. Помимо переработки ПЭТ отходов актуальной задачей является создание технологии получения полимерных добавок для ПЭТ композиций, которые бы ускоряли разложение этого полимера в природных условиях и на полигонах ТБО. К таким добавкам можно отнести сополиэфиры с производными оксикарбоновых кислот, например, олигомерами молочной кислоты (ОМК) [1]. Дигликолевый эфир терефталевой кислоты (ДГЭ) получают на первой стадии в синтезе ПЭТ путем прямой этерификации терефталевой кислоты (ТФК) этиленгликолем (ЭГ), и, потенциально, данный полупродукт пригоден для получения различных сополиэфиров, склонных к разложению в природных условиях. На чистоту и выход ДГЭ влияют такие факторы как мольное соотношение компонентов, тип и концентрация катализатора, температура, давление, время этерификации, тепломассообмен в

реакторе [2], поэтому главной задачей данной работы было подобрать оптимальные условия для синтеза ДГЭ. Поскольку олигомеры МК термостабильны в интервале температур 190–200 °С [3], то для дальнейшей сополиконденсации было необходимо получить полупродукт ДГЭ с наименьшим количеством примесей олигомеров и приемлемой температурой плавления.

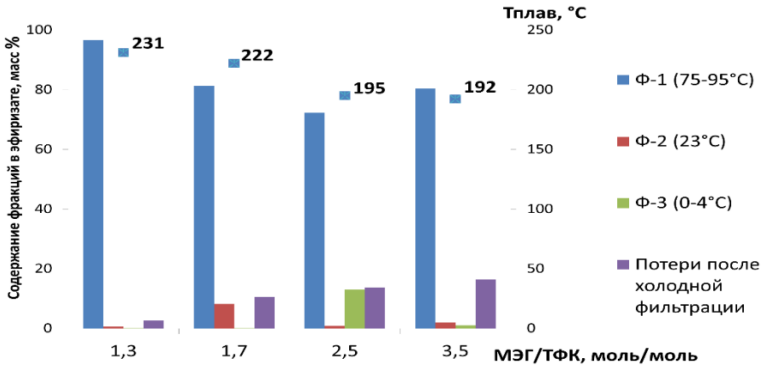


Рис. 1. *Зависимость фракционного состава продукта этерификации ТФК от мольного соотношения ЭГ/ТФК*

Этерификация ТФК проводилась без катализатора в автоклаве с электронагревательной рубашкой, механической мешалкой, в среде инертного газа, при плавном нагреве до 275–280 °С и избыточном давлении не более 5 ати в течение 110 мин. Основным параметром, который менялся в серии экспериментов было мольное соотношение ЭГ/ТФК.

По завершению синтеза методом газовой хроматографии (ГХ) оценивалось количество выделенной воды, непрореагировавшего ЭГ, степень протекания побочной реакции образования диэтиленгликоля (ДЭГ). У полученного этерификата определяли температуру плавления и далее измельченный полупродукт кипятили при перемешивании в деминерализованной воде для экстракции растворимых фракций из олигомеров. Полученная горячая смесь подвергалась ступенчатому фильтрованию при Т = 75–95 °С, твердый остаток на фильтре являлся олигомерной фракцией Ф-1, а первый маточный раствор охлаждался до комнатной температуры и выдерживался в течение 16 часов. Далее проводилась повторная фильтрация с выделением фракции Ф-2 ($Т_{пл}$ = 173 °С), второй маточный раствор охлаждался при температуре 4 °С до выпадения кристаллов фракции Ф-3, которая соответствует чистому ДГЭ по справочной $Т_{пл}$ = 111 °С.

Было показано, что при загрузке компонентов в мольном соотношении ЭГ/ТФК = 2,5 наблюдался наибольший выход чистого ДГЭ и наименьшее количество олигомеров, что влияло на снижение $Т_{пл}$ продукта на 36 °С (рис. 1). Дальнейшее увеличение ЭГ приводило к активному протеканию побочной реакции образования ДЭГ, что было видно из анализа конденсата этерификации методом ГХ.

Полученный этерификат с наименьшим количеством олигомеров ДГЭ и $Т_{пл}$ = 195 °С далее был использован для сополиконденсации с олигомером молочной кислоты.

Список литературы

1. *Olewnik E., Czerwiński W. // European Polymer Journal, 2007.– Vol.43.– P.1009–1019.*
2. *Yamada T., Imamura Y. // Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1989.– Vol.28.– Iss.7–8.– P.811–876.*
3. *Шкарин А.А., Яркова А.В., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. // Вестник Томского государственного университета, 2014.– №385.– С.224–226.*

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

А.Г. Зайкова
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Мананкова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alesya.1607@mail.ru

Одним из основных способов получения дициклопентадиена является фракция C_9, являющаяся побочным продуктом термического пиролиза нефти [1]. Дициклопентадиен является реакционноспособным соединением за счет наличия двойных связей. Одним из основных областей применения дициклопентадиена является использование в качестве мономера для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP). Однако за счет двойных связей дициклопентадиен подвержен окислению в результате образуется оксид дициклопентадиена. Данный оксид в большинстве случаев дезактивирует катализатор полимеризации, поэтому необходимо применение антиоксидантов [2]. Поэтому исследования синтеза и полимеризации новых мономеров на основе дициклопентадиена приобретает все большую актуальность.

Норборненовые соединения получают по реакции Дильса-Альдера, в результате взаимодействия диена с диенофилом [3]. Материалы на основе бицикло[2.2.1]гепт-2-енов обладают такими свойствами, как химическая стойкость к различным реагентам, хорошая стойкость к ультрафиолетовому излучению, характерна низкая диэлектрическая проницаемость, высокая теплостойкость, отличная прозрачность, и небольшой удельный вес [4]. Норборненовые соединения вступают в реакцию этерификации за счет высокой реакционной способности. В зависимости от условий проведения реакции этерификации получают эндо-изомерные или экзо-изомерные формы эфира. Полимеры на основе эфиров норборненовых соединений характеризуются отличными показателями по механическим свойствам. Так полимер, полученный из диметилового эфира цис-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида в качестве мономера, не уступает по физико-механическим свойствам полидициклопентадиену [5].

Целью данной работы является получение ангидрида 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, используемого в качестве мономера. Эндиковый ангидрид получен путем взаимодействия циклопентадиена и малеинового ангидрида по реакции Дильса-Альдера. Синтез проводили в течение 1,5 ч. при температуре 0 °С, затем смесь нагревали до 70 °С и выдерживали в течение 2 часов. В результате охлаждения реакционной массы получены белые кристаллы с температурой плавления 165 °С. Структура эндикового ангидрида доказана ИК (рис. 1) и ЯМР ^{1}Н-спектроскопией.

Таким образом, по реакции Дильса-Альдера получен ангидрид бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-эндо,эндо-5,6-дикарбоновой кислоты, на основе которого можно получить конструкционные полимеры по реакции метатезиса.

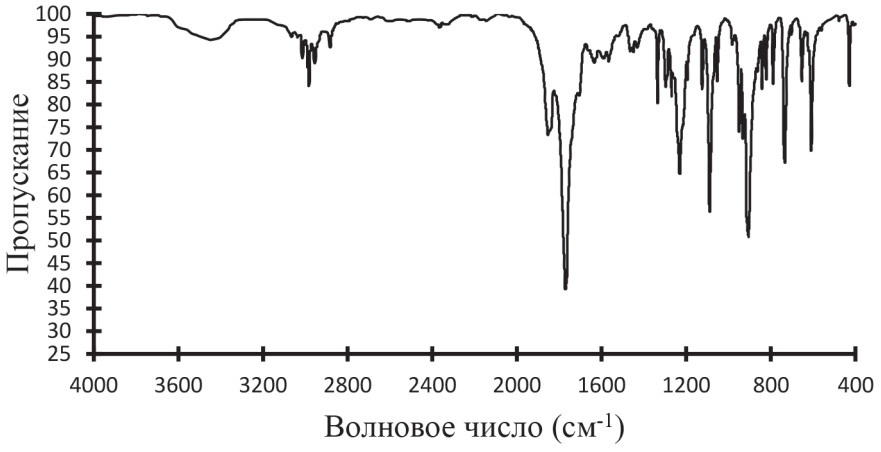


Рис. 1. *ИК-спектр, полученного эндикового ангидрида*

Список литературы

1. *Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1988.– 168с.*
2. *Zamanova M.K., Bondaletov V.G., Kucuk V., Rusakov D.A Influence of stabilization recipe on the oxide DCPD formation during thermo-oxidative aging // На стыке наук. Физико-химическая серия, 2015.– Т.2.– 150с.*
3. *David Huertas, Melinda Florscher and Veljko Dragojlovic Solvent-free Diels-Alder reactions of in situ generated cyclopentadiene // GreenChemistry, 2009.– Vol.11.– P.91–95.*
4. *Qian Feng, Dajun Chen, Danyang Feng, Libin Jiao, Zhigang Peng, Lixia Pei Synthesis of poly(norbornene-co-styrene) copolymers containing high styrene incorporation using bis(β-ketoamino) copper catalysts // J Polym Res, 2014.– Vol.21.– P.1–7.*
5. *Боженкова Г.А. Дисс. ...к.х.н.– Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2016.– 125с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Кайзер, А.П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, y7x7@mail.ru

Природные биополимеры растительного происхождения имеют ряд значимых свойств, благодаря которым они могут быть востребованы в химической, фармацевтической, пищевой и многих других отраслях промышленности [1].

Одним из перспективных биополимеров считается полилактид – алифатический полиэфир, продукт конденсации молочной кислоты [2]. Ежегодно на основе полилактида выпускаются новые модифицированные полимеры с содержанием различных добавок.

В нашей работе использовали полилактид с содержанием бетулина. Бетулин обладает широким спектром биологической активности, поэтому может дополнительно улучшить характеристики полилактида в области медицины и фармацевтики. Полимер был получен методом конденсации из олигомера полимолочной кислоты в присутствии катализатора оксалата олова и сокатализатора бензилового спирта в условиях микроволнового облучения.

Исследования по изучению трансформации полимолочной кислоты с бетулином в литературе отсутствуют и являются актуальными. Поэтому целью нашей работы являлось изучение гидролитической устойчивости и биотрансформации полилактида с содержанием бетулина.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы полимолочной кислоты с различным процентным содержанием бетулина: №10 – 1% бетулина; №12 – 5% бетулина; №15 – 1% бетулина без $Sn(Oct)_2$ и бензилового спирта. Средняя молекулярная масса полимеров составила 3200 Da, в зависимости от количества бетулина.

На первом этапе изучали гидролитическую устойчивость полимеров в буферном растворе с pH=4,62. Измерения проводили каждые 5 дней в течение 40 дней. Было установлено, что образцы характеризуются различной скоростью разложения. Дольше всего разлагался образец №10, содержащий 1% бетулина и имеющий наибольший молекулярный вес, потеря массы которого за 40 дней исследований составила 26%. Деструкция образца № 12, содержащего 5% бетулина протекала немного быстрее и составила 33%. Самая высокая скорость разложения у образца №15 содержащего 1% бетулина, без $Sn(Oct)_2$ и бензилового спирта, она составила 78%.

На втором этапе изучалась биотрансформация полимеров углеводородокисляющими бактериями рода *Acinetobacter junii*, выделенных из почвы загрязненной нефтепродуктами. Субстрат (полилактид молочной кислоты с содержанием бетулина) вносили в питательную среду (МПБ), предварительно растворив в этилацетате в соотношении 1:50. В полученные смеси добавляли по 1 $см^3$ суспензии бактерий *Acinetobacter junii* в концентрации 10^8. В контрольном образце отсутствовали микроорганизмы. Культивирование проводили в течение 6 часов при температуре 30 °C.

В связи с тем, что входящий в состав полимера бетулин, обладает антибактериальными

свойствами и в зависимости от своей концентрации влияет на рост численности микроорганизмов, то нам необходимо было установить жизнеспособность бактерий *Acinetobacter junii* при различном количестве субстрата. Жизнеспособность определяли на мясопептонном агаре по методу Коха. В ходе исследований установили, что при увеличении содержания бетулина в полимере идет подавление культуры, то есть этот полимер обладает большими асептическими свойствами. Оптимальная концентрация субстрата составила от 0,2 до 4%.

Таким образом, было проведено исследование по трансформации полилактида с бетулином, в результате которого установлено, что все образцы полимеров являются хорошей питательной средой для углеводородокисляющих бактерий *Acinetobacter junii* и подвергаются деструкции и биотрансформации. Для определения состава веществ, полученных в процессе биотрансформации полилактида с различным содержанием бетулина бактериями *Acinetobacter junii*, необходимы дальнейшие исследования в этой области.

Список литературы

1. *Войнов Н.А. Современные проблемы и методы биотехнологии: электрон. учеб. пособие // Н.А. Войнов, Т.Г. Волова, Н.В. Зобова и др.; под науч. ред. Т.Г. Воловой.– Электрон. дан.– Красноярск: ИПКСФУ, 2009.*
2. *Берсенева О.А., Кулемина О.А. Полимеры нового поколения [Текст] // Современная химия: Успехи и достижения: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Чита, апрель 2016 г.).– Чита: Издательство Молодой ученый, 2016.– С.27–29.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛ В КАЧЕСТВЕ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

П.М. Калетина
Научный руководитель – к.х.н, с.н.с. М.В. Еделева

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, polich95@yandex.ru.

Адресная доставка лекарственных препаратов активно развивается с 2000 годов, хотя концепция эффективности заключения лекарств в мицеллы из блок-сополимеров была продемонстрирована в 1994 году [1].

Целью моей работы является получение и изучение свойств металл-полимерных мицелл, обладающих повышенной стабильностью в кровотоке и способных раскрываться при снижении pH. Для этого использовать две различные схемы получения амфифильных блок-сополимеров.

Новизной работы является то, что кроме изучения стабильности обыкновенных (несшитых) мицелл аналогичным образом исследуются мицеллы, сшитые ионами металла. Предполагается, что на основе полученных мицелл возможно будет создать контейнер для адресной доставки лекарств, стабильный в кровотоке и способный открываться при попадании в межклеточное пространство раковой клетку.

Для этого были получены блок-сополимеры двух типов – диблок-сополимер и триблок-сополимр. Первая стратегия заключалась в проведение 1,2-радикальной реакция присоединения гидроксиламина ВВ к ПЭГ-диакрилату с последующим образованием диалкоксиамина на основе SG1, который использовался для инициирования сополимеризации стирола и 4-винилпиридина. В результате получали амфифильный триблок-сополимер. Вторая стратегия заключалась в последовательной полимеризации стирола с 4-винилприридином и последующим добавление 4-ацетосистиролом в реакционную смесь. Для образования диблок-сополимера с гидрофильным блоком проводили частичный гидролиз второго блока.

Из блок-сополимеров были получены обычные и металл-сшитые мицеллы методом «масло в воде». Металл-сшитые мицеллы отличались лишь тем, что на начальной стадии мицеллиза-

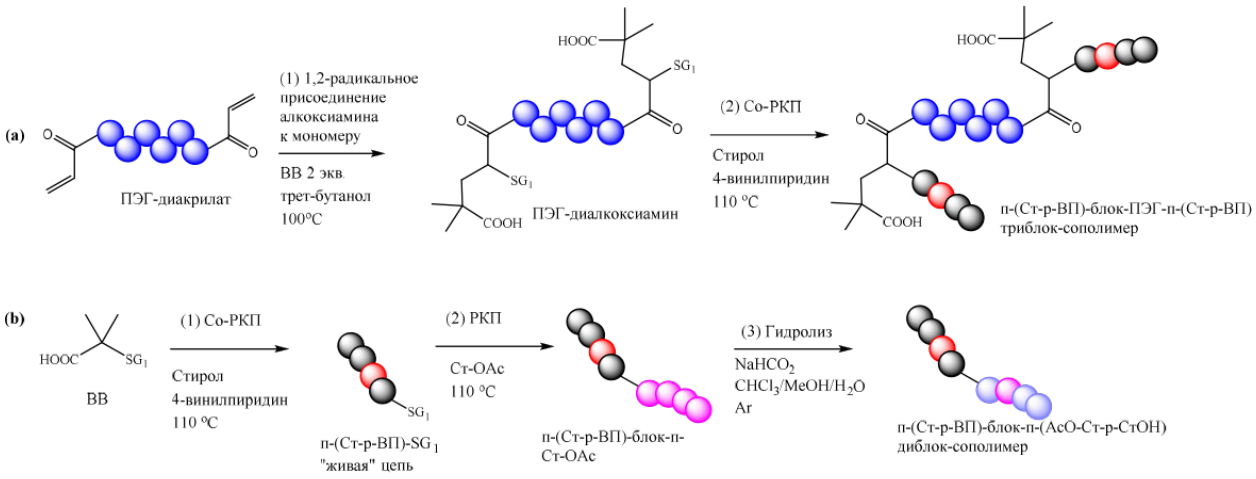


Рис. 1. *Схемы получения блок-сополимеров, используемых для образования мицелл*

ции добавлялся $Zn(hfac)_2$. Этот комплекс связывается с 4-винилпиридином, который является частью гидрофобного блока и составляет ядро мицеллы [2].

С помощью гель-проникающей хроматографии и метода динамического рассеяния света была исследована стабильность полученных мицелл в воде, солевом растворе, которой является аналогом крови, и в кислых условиях, которые имитируют внеклеточную среду опухолей.

Для Zn-нагруженных и чистых мицелл, полученных из диблок-сополимера, показано, что они проявляют схожую стабильность в солевом растворе и склонны к разложению в кислых условиях. Что не позволяет их использовать для адресной доставки лекарственных веществ.

Несшитые мицеллы, полученные из три-блоксополимера, при добавлении соли и кислоты разлагаются. Напротив, в солевом растворе Zn-содержащие частицы имеют тенденцию образовывать меньшие агрегаты. После добавления мицелл в цитратный буфер они имеют тенденцию разлагаться.

Из всех экспериментов следует, что сшитые мицеллы демонстрируют повышенную стабильность в солевом растворе, которой является аналогом крови, и склонны к разложению в кислых условиях, которые имитируют внеклеточную среду опухолей. Все эти свойства делают такой вид мицелл перспективным для доставки лекарств и применение контролируемого высвобождения.

Список литературы

1. *Gref R., Minamitake Y., Peracchia M.T., Trubetskoy V., Torchilin V., Langer R. // Science, 1994.– 263.– 1600–1603.*
2. *Audran G., Bagryanskaya E., Bagryanskaya I., Edeleva M., Marque S. R. A., Parkhomenko D., Zhivetyeva S. // ChemistrySelec., 2017.– 2(12).– 3584–3593.*

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

В.Е. Капрелев
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vladkaprelev@gmail.com

При производстве товарного полипропилена в качестве побочного продукта выделяется атактический полипропилена. В настоящее время, использование каталитических систем титан-магниевых катализаторов второго и третьего поколения не позволяет полностью устранить образование атактического полипропилена (АПП) при суспензионной полимеризации пропилена [1]. Вследствие чего актуальной задачей остается рациональное использование АПП. Су-

Таблица 1. Экспериментальные данные

Инициатор	выход, %	Т (раз), °С	Т (пл), °С	КЧ	мол. масса
–	43,4	85	110	2,8	15000
H_2O_2	51,5	93	110	5,6	17000
Лиладокс	44,3	95	120	8,4	27000
ДАК	53,25	94	120	8,4	21000
ПБ	48,6	89	120	11,2	20000

ществует несколько основных способов модификации атактического полипропилена. Все они основаны на изменении структуры атактического полипропилена, введением новых функциональных групп, существенно изменяющих его эксплуатационные свойства.

Одним из эффективных направлений развития химии полимеров является получение новых видов полимерных материалов путем химической модификации.

Объектом исследования был атактический полипропилена, полученный на титан-магниевом катализаторе Циглера-Натта. Молекулярная масса – 13000. Температура плавления 80 °С. В качестве модифицирующего агента используется малеиновый ангидрид, который способен реагировать с ненасыщенными связями, присутствующими в АПП, с образованием привитых сополимеров.

Так как реакция привитой сополимеризации АПП малеиновым ангидридом протекает по радикальному механизму, то для повышения реакционной способности АПП использовали инициаторы [2].

В качестве инициаторов радикального типа используются соединения, которые распадаться на свободные радикалы активируют третичный атом углерода в молекуле АПП. В данной работе в качестве инициаторов использовались лиладокс (дицетилпероксидикарбонат), пероксид водорода, пероксид бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 1.

Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения 1375 $см^{-1}$ соответствующие диапазону поглощения групп $–CH_2$; 1457 $см^{-1}$ – диапазон поглощения групп $–CH_3$; 2913 $см^{-1}$ – диапазон поглощения групп –СН. Эти полосы поглощения являются характеристическими для атактического полипропилена [3].

Полосы поглощения 972, 1161 $см^{-1}$ характерны для ангидридов карбоновых кислот –С–О–С [3].

Полосы поглощения в области 1500–1600 $см^{-1}$ говорят о наличии в структуре МАПП двойных связей, из чего можно сделать вывод, что взаимодействие АПП с малеиновым ангидридом не протекало по кратным связям.

Полоса поглощения 1706 $см^{-1}$ характерна для –С=О группы ангидридов карбоновых кислот [3].

По полосам поглощения в полученных спектрах данная 3000–3200 $см^{-1}$ полоса входит в интервалы полос поглощения карбоксильных и гидроксильных групп.

Список литературы

1. *Нехорошев В.П. // Вестник ЮГУ, 2015.– №S2(37).– С.123–128.*
2. *Филимошкин А.Г. Химическая модификация полипропилена и его производных.– Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988.– 179с.*
3. *Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.– Бином: Лаборатория знаний, 2006.– С.251–318.*

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К АТАКТИЧЕСКОМУ ПОЛИПРОПИЛЕНУ

Р.Е. Керн
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ О.В. Ротарь
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, regina.kern98@gmail.com

Одной из основных ветвей развития химии полимеров и их технологии является модификация полимеров. Для получения модифицированных полимеров с различным набором химических и физико-механических свойств используют различные способы моделирования полимеров. Большой интерес представляют привитые сополимеры полиолефинов по причине приобретения ими новых полезных свойств, которые привносят привитые полимеры в дополнение к свойствам основной цепи полиолефина.

Атактический полипропилен (АПП) – побочный продукт производства полипропилена – является реакционно-способным мономером за счет наличия в нем кратной связи. Для его химической модификации необходимо изменение его свойств за счет взаимодействия макромолекулы с низкомолекулярными веществами [1].

Объектом нашего исследования АПП, полученный с использованием N-донора [2], с молекулярным весом 20000–25000, количеством двойных связей равным 1,5 на 1 моль, температурой размягчения равной 100–110 °С.

В реакции типа «полимер-мономер» для образования привитых сополимеров используют реакции химических превращений полимеров. До введения АПП в зону реакции, его обрабатывают инициатором или УФ-облучением для создания активных центров [3].

Для образования реакционных центров на полиолефине используют основные инициаторы радикального типа: пероксид бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и пероксодисульфат калия, облучение в ультрафиолетовой области, пероксид водорода, а также окисление воздухом [4].

Анализируя эмпирически полученные данные была получена зависимость выхода привитого сополимера от концентрации инициатора. При концентрации 1–3 % ДАК малоэффективен, однако вплоть до 5 % заметно резкое увеличение выхода. Продолжение увеличения концентрации ДАК не влияет на выход привитого сополимера. Выход модифицированного АПП при использовании пероксида бензоила (ПБ) увеличился до 32 %. Содержание акриловых групп, определенное титриметрическим способом, составляет 5–10 %.

Исходя из данных таблицы 1, выход сополимера увеличивается при концентрации ПБ до 5 %, после чего значительного увеличения не происходит.

Таблица 1. Зависимость выхода привитого сополимера АПП акриловой кислотой от концентрации ПБ

Время, ч.	1 % масс. ПБ	2 % масс. ПБ	3 % масс. ПБ	5 % масс. ПБ
	Выход сополимера АПП, %			
1	37,5	48,6	54,2	54,8
2	54,6	71,7	80,4	82,7
3	84,7	88,2	92,1	93,0

Отталкиваясь от способа получения сополимера, есть вероятность гомополимеризации, поэтому возникает проблема в идентифицировании привитого сополимера. Отделение модифицированного АПП осуществляли методом фракционирования диоксаном, ксилолом и гептаном при различных температурах. Подбор растворителей осуществляли, учитывая природу основной и боковой цепей.

Привитая сополимеризация акриловой кислоты к АПП зависит от концентрации инициатора, температуры, соотношения мономера и АПП. Характеристическими полосами в АПП следует считать 1380, плечо 1366, 1154, 995, 974, 898, 810 $см^{-1}$. Количество АК определяли титриметрически по методике определения кислотного числа.

Список литературы

1. *Ионов А.Р., Дудченко В.К., Трубченко А.А., Майер Э.А. // Изв. ТПУ, 2012.– Т.321.– №6.– С.151–157.*
2. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.– М.: Наука, 1985.– 534с.*
3. *Costabile C., Milano G., Cavallo L., Longo P, Guerra G., Zambelli A. // Polym., 2004.– №45.– P.467–485.*
4. *Virkkunen V., Pietila L.-O., Sundholm F. // Polym., 2003.– №44.– P.3133–3139.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ГЛИКОЛИДЕ ПРИ ЕГО ОЧИСТКЕ

Д.А. Коголев, А.Е. Лукьянов
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

Биоразлагаемые полимеры, получаемые из гликолида и лактида, в настоящее время находят широкое применение в медицине в качестве основного материала для изготовления рассасывающихся хирургических нитей, штифтов, матриксов, скаффолдов, а также используются в фармацевтике [1]. Спрос на такие изделия обусловлен их способностью к регулируемой биодеградации в организме человека. В качестве исходного мономера для получения биоразлагаемых полимеров часто применяется гликолид[2, 3]. Важнейшим требованием, предъявляемым к полимеризации гликолида, является минимальное содержание в нём примесей (гликолевой кислоты, воды, олигомеров).

В данной работе количество гликолевой кислоты в гликолиде при его очистке методом перекристаллизации определяли методом неводного кислотно-основного титрования.

Гликолид-сырец, полученный методом деполимеризации олигомера гликолевой кислоты имел температуру плавления, равную 70–71 °С, а содержание гликолевой кислоты в растворе гликолида было равно 9,5 ммоль/л.

Очистку гликолид-сырца осуществляли методом перекристаллизации из растворителей, представленных в таблице 1. Для этого полученный гликолид-сырец был разделен на нужное количество образцов.

Оценку и выбор растворителей для очистки гликолида осуществляли по выходу продукта, чистоте (температура плавления) и содержанию гликолевой кислоты, как наиболее вредной примесью при полимеризации гликолида. Получен-

Таблица 1. Данные процесса перекристаллизации гликолида-сырца

Растворитель	Соотношение гликолид/растворитель	Выход гликолида, %	Тпл гликолида, °С	Содержание гликолевой кислоты в растворе гликолида, ммоль/л
Этилацетат	1 : 2	41	81–82	3,3
Ацетонитрил	1 : 2	34	74–76	8,5
Ацетон	1 : 2	40	80–81	0,8
Бензол	1 : 2	96	73–75	4,2
Метанол	1 : 2	65	79–80	3,7
Диоксан	1 : 2	7	81–82	0,7

Таблица 2. Результаты перекристаллизации гликолида-сырца

Растворитель	Соотношение	Выход гликолида, %	Тпл гликолида, °С	Остаточное количество кислоты, ммоль/л
Этилацетат	1 : 3	55	82–83	0,1
Метанол	1 : 3	40	81–82	1,0

ные данные (табл. 1) показывают, что наиболее эффективными растворителями для перекристаллизации гликолида-сырца являются: этилацетат, ацетон, метанол и диоксан.

Также была проведена перекристаллизация гликолида-сырца с увеличенным объемом растворителя (таблица 2).

Полученные данные показывают, что наиболее подходящим растворителем для очистки гликолида-сырца является этилацетат в соотношении 1 : 3, при таком соотношении достигается максимальный выход гликолида при однократной перекристаллизации, а содержание остаточной гликолевой кислоты не препятствует дальнейшей полимеризации гликолида.

Списоклитературы

1. *Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, Химия и жизнь – XXI век, 2005.– №7.– С.8–11.*
2. *Лонг Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Ю. Лонг Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева.– М.: Издательство «Научные основы и технологии», 2012.– 464с.*
3. *M. Ngiam, S. Liao, A.J. Patil, Z. Cheng, C.K. Chan and S. Ramakrishna. Bone, 2009.– 45.– 4.*

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А.А. Королюк, Д.С. Чумерин, О.В. Семёнов

Научный руководитель – аспирант О.В. Семёнов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, unrealyellow@gmail.ru

Утилизация отходов – одна из актуальных проблем, связанных с охраной окружающей среды. С каждым годом происходит увеличение объема производства пластмассовых материалов, а с ним и возрастает количество отходов, возникающих как в процессе производства, так и в виде использованных изделий. Чтобы снизить негативное влияние на окружающую среду потребуется своевременный сбор, а также переработка пластиковых отходов. Данная деятельность привлекла большие инвестиции и имеет хорошую прибыль. По статистике в 2015 году на территории РФ переработка полимерных отходов составила 15–20%. Процент переработки продолжает расти и по сей день. Экологические и экономические соображения способствуют внедрению широкомасштабной переработки пластмасс в том числе и ПЭТФ.

Одним из эффективных методов переработки ПЭТФ является гидролиз. Браун и соавторы [2], Сео и Клойд [3], Ёсиока и соавторы [4], Рибич и соавторы [5] и многие другие учёные изучали и продолжают изучать гидролиз для разложения ПЭТФ до исходных продуктов.

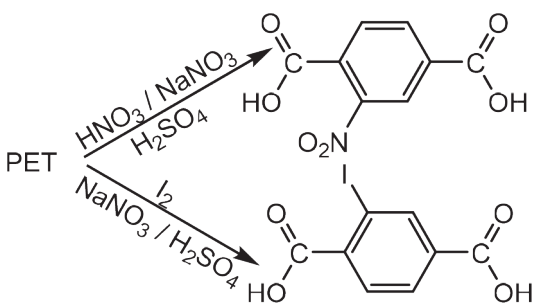


Схема 1.

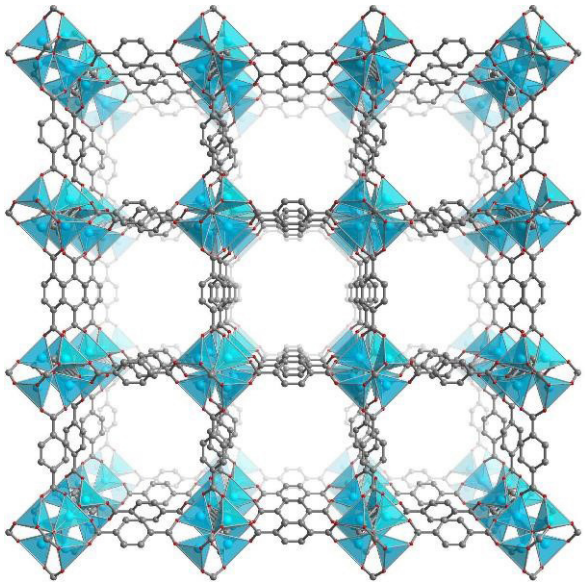


Рис. 1. *MOF-5*

Нами была разработана методика гидролиза ПЭТФ, позволяющая получать замещенные терефталевые кислоты в одну стадию.

Полученные вещества могут быть использованы в качестве лигандов для получения металлорганических координационных полимеров. Которые в дальнейшем могут быть использованы в каталитических реакциях, селективном разделении и хранении газа. Все продукты были охарактеризованы современными физико-химическими методами.

Список литературы

1. *Огрель Л.Д. Оценка накопления, сбора и переработки отходов ПЭТФ в России // Экологический вестник России, 2012.– №4.– С.26–31.*
2. *Seo K.S., Cloyd J.D. Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melts // Journal of applied polymer science, 1991.– Vol.42.– №3.– P.845–850.*
3. *Yoshioka T., Motoki T., Okuwaki A. Kinetics of hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model // Industrial & engineering chemistry research, 2001.– Vol.40.– №1.– C.75–79.*
4. *Ribitsch D. et al. Fusion of binding domains to Thermobifida cellulosilytica cutinase to tune sorption characteristics and enhancing PET hydrolysis // Biomacromolecules, 2013.– Vol.14.– №6.– P.1769–1776.*

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ

В.В. Кревсун, К.В. Лазарев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

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

В настоящее время широкое применение находят биоразлагаемые пластики, среди которых наиболее распространенным представителем является полилактид (ПЛА).

В промышленности для выпуска полимера с высокой молекулярной массой применяют метод каталитической полимеризации циклических диэфиров молочной кислоты [1].

Биоразлагаемость и биосовместимость обуславливают возможность использования ПЛА в медицине, к примеру, в тканевой инженерии, ортопедии, в качестве хирургического перевязочного материала, для доставки лекарственных средств в организм человека [2]. Системы контролируемой доставки позволяют поддерживать необходимый уровень фармацевтического препарата в биологических жидкостях и тканях в течение заданного промежутка времени [3]. Кроме того, полилактид – распространенный упаковочный материал.

ПЛА получают из растительного сырья, производство сопровождается достаточно высокими издержками, что сказывается на стоимости конечного продукта. Вторичное использование отходов данного материала позволит сократить число стадий производственного процесса и снизить потребление сырьевых ресурсов.

Целью работы являлось проведение процесса полимеризации лактида, полученного из отходов на основе ПЛА методом термокаталитической деструкции.

Процесс деполимеризации отходов проводили в течении 30 мин. в присутствии катализаторов ZnO и $Sn(Oct)_2$ при t=250 °C, p=10 мбар. Помимо лактида, продуктами термокаталитической деструкции являются молочная кислота и ее олигомер. Наибольшего выхода (56,8 %) целевого мономера удалось достичь при использовании в качестве катализатора $Sn(Oct)_2$. В присутствии ZnO выход лактида составил 25,5 %. Продукт реакции идентифицировали методом ИК-спектроскопии. С помощью поляриметра по углу вращения плоскости поляризации света определили процентное соотношение изомеров лактида.

Полимеризацию полученного лактида проводили на роторном испарителе, изменяя параметры процесса через определенные промежутки времени (табл. 1). В качестве катализатора был использован ZnO.

Образовавшийся твердый продукт растворили в хлороформе. С целью очистки от низко-

Таблица 1. Параметры процесса полимеризации лактида

Время, мин	Температура, °С	Давление, мбар	Обороты, об/мин
0–30	121	30	60
30–70	140	151	60
70–130	159	302	60
130–220	171	451	40
220–370	182	603	40

молекулярных примесей (непрореагировавший лактид, молочная кислота, олигомер молочной кислоты) провели переосаждение в этиловом спирте.

При полимеризации преимущественно образовался олигомер молочной кислоты (гель), в меньших количествах – высокомолекулярный полимер (белый порошок). Выход высокомолекулярной фракции составил всего 8%.

Возможных причин образования столь малого количества полимера может быть несколько: недостаточная чистота мономера, использование ZnO в качестве катализатора (чаще применяется октоат олова), не самые оптимальные параметры процесса (проведение полимеризации без азотной подушки).

Так как для производства упаковки рекомендуется применять высокомолекулярный ПЛА, то полученный олигомер молочной кислоты может быть использован в медицине, например, для капсулирования лекарственных средств.

Таким образом, проведенные исследования показали, что термокаталитическая переработка полимерных отходов на основе полилактида позволяет выделить до 57% (масс.) мономера, который далее может быть вновь полимеризован с образованием олигомеров и высокомолекулярных соединений с различной молекулярной массой.

Список литературы

1. *Белов Д.А. // Наука и инновации, 2013.– Т.9.– №127.– С.21–23.*
2. *Легонькова О.А., Асанова Л.Ю. // Высокотехнологическая медицина, 2017.– Т.4.– №1.– С.16–31.*
3. *Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. // Успехи современного естествознания, 2016.– №5.– С.43–46.*

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Д.С. Липчанский

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Lipuchka18@mail.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы изготавливают для различных областей промышленности. Это связано с тем, что полимеры обладают таким набором свойств, которые отсутствуют у традиционных конструкционных материалов [1].

Однако у большинства полимерных материалов, в том числе и у эпоксидных смол, имеется недостаток, который заключается в повышенной пожароопасности.

В последние годы большое внимание уделяют наполнителям в нанодисперсном состоянии из-за их значительного улучшения физико-механических свойств. Добавление всего нескольких процентов по массе наночастиц может привести к значительному улучшению термических, диэлектрических и механических свойств [2].

Цель данной работы состоит в определении температуры воспламенения эпоксидных полимеров. В качестве наполнителей выступали нанопорошок (НП) железа и порошок борной кислоты.

Объектом исследования является эпокси-диановая смола марки ЭД-20, отвержденная с помощью полиэтиленполиамина (ПЭПА). Для того, чтобы определить температуру воспламенения эпоксидных полимеров было изготовлено 15 образцов. Пять образцов были отверждены без наполнителей, пять других образцов были изготовлены с концентрацией НП железа 5 мас.% и остальные пять образцов были изготовлены с комбинацией 5 мас.% НП железа и 10 мас.%

Таблица 1. Результаты исследования по определению температуры воспламенения эпоксидных полимеров

Состав образца	№ образца	$T_{вос}$, °C	$t_{до\,вос}$, сек.	Особенности испытания
Эпоксидный полимер	1	304	300	Белый дым, едкий запах, чернение образца, треск, не затухает
	2	302	393	
	3	303	319	
	4	311	370	
	5	303	308	
Наполненный полимер НП железа	1	320	348	Едкий дым, повышенная вспученность
	2	338	361	
	3	308	339	
	4	316	378	
	5	307	345	
Наполненный полимер НП железа и борной кислотой	1	335	308	Быстрое затухание
	2	331	370	
	3	321	312	
	4	316	284	
	5	317	298	

борной кислоты. Масса каждого образца составляла приблизительно 3 г. и представляла собой цилиндрическую форму.

Определение температуры воспламенения данных образцов проводилось на установке ОТП согласно методике, представленной в согласно ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов». Принцип работы установки ОТП основан на задании температурного режима в рабочей камере при воздействии пламени горелки (400 °C). После внесения образцов в рабочую камеру проводился контроль температуры.

В таблице 1 представлены результаты исследования по определению температуры воспламенения данных образцов.

По полученным данным определили среднее значение температуры воспламенения и среднее время до воспламенения для исследуемых образцов. Для эпоксидного полимера, который был без наполнителя, результаты оказались следующими: температура воспламенения составила 304,6 °C, а время до воспламенения – 338 сек.; для полимера, наполненного НП железа, эти параметры составили соответственно 317,8 °C и 354,2 сек.; для полимера, наполненного НП железа и борной кислотой: 324 °C и 314,5 сек.

Таким образом, исследование показало, что температура воспламенения наполненных образцов выше, чем у эпоксидного полимера без наполнителя. Наилучший результат был получен для образца, наполненного НП железа и борной кислотой, для которого среднее значение температуры воспламенения повысилось приблизительно на 20 °C по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером и на 6 °C по сравнению с образцом, наполненным только НП железа. Полученные данные свидетельствуют о том, что исследованные наполнители способны снизить пожароопасность эпоксидных полимеров.

Список литературы

1. *Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учеб. пособие / Л.И. Бодалетова, В.Г. Бондалетов.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.– 118с.*
2. *Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов.– СПб.: Научные основы и технологии, 2011.– 416с.*

СИНТЕЗ ДИГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.Н. Логунова[1], С.М. Еремкин[1,2]
Научные руководители – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян[1]; к.х.н., доцент В.Т. Новиков[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30
[2]ООО «НИОСТ»
634058, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, tomanel2@mail.ru

Дигликолевый эфир терефталевой кислоты (ДГЭТ) и его линейные олигомеры являются основными мономерами в процессах синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Синтезируют ДГЭТ по реакции этерификации терефталевой кислоты (ТФК) этиленгликолем (ЭГ). В случае проведения реакции этерификации в открытых системах, при удалении образующейся воды, равновесие сдвигается в сторону целевого продукта – ДГЭТ. Технология получения ПЭТФ включает две основные стадии: этерификация ТФК, ЭГ и последующая поликонденсация полученных олигомеров ДГЭТ. Процесс поликонденсации протекает в присутствии катализаторов с образованием побочных продуктов, этиленгликоля, ацетальдегида и воды [1].

Большинство полиэфиров ПЭТФ, используемых сегодня в упаковочной отрасли, являются сополимерами. Добавление сомономеров, в процессе получения ПЭТФ, оказывает существенное влияние на особенности кристаллизации, реологию и свойства полимера. Применение изофталевой кислоты (ИФК) в количестве 1,0–3,0 % позволяет расширить температурный диапазон кристаллизации, снизить температуру плавления ПЭТФ, улучшить оптические и барьерные свойства, облегчить переработку полимера в готовое изделие. Содержание диэтиленгликоля (ДЭГ) в структуре полиэфира позволяет улучшить его окрашиваемость, а также снизить температуру плавления [2].

Основной задачей данной работы является оценка влияния катализаторов на протекание процесса этерификации и свойства ДГЭТ. В данной работе представлены результаты проведённых исследований синтеза ДГЭТ, полученного этерификацией ТФК, ЭГ, в присутствии сомономеров – изофталевой кислоты (ИФК), диэтиленгликоля (ДЭГ) и катализаторов – оксида и ацетата сурьмы [Sb_2O_3], [$Sb(COOCH_3)_2$].

Синтез ДГЭТ проводили на лабораторной установке Parr 4560 (реактор-автоклав для проведения процессов под давлением и при высоких температурах). Мольное соотношение ТФК : МЭГ – 1,0 : 1,7 брали для всех синтезов без изменений, время этерификации 80 минут, температура 275–280 °С, в инертной среде и избыточном давлении (0,2–0,3 ати). В ходе синтеза проводили отгон побочных продуктов реакции, при завершении синтеза полученный расплав олигомеров ДГЭТ охлаждали, после измельчения исследовали свойства полученных продуктов (табл. 1).

Состав дистиллятов процесса этерификации оценивали по результатам газовой хроматографии (ГХ). По результатам ГХ установлено, что с применением $Sb(CH_2COO)_3$ в составах дистиллятов прослеживается снижение ацетальдегида на 40 % в сравнении с проведёнными синтезами без катализатора и в присутствии Sb_2O_3. Измерение количественного содержания ацетальдегида в образцах дистиллятов крайне важно, так как в условиях процесса этерификации протекает побочная реакция внутримолекулярной дегидратации этиленгликоля.

Данная реакция нежелательна, так как на образование ацетальдегида расходуется достаточно большое количество этиленгликоля и ацетальдегид является причиной образования побочного продукта – 2-метил-1,3-диоксолана.

Таблица 1. Свойства ДГЭТ, конверсия ТФК

Образец ДГЭТ, Катализатор	Кол-во, ppm	Карбоксильное число, ммоль/кг	Кислотное число, мг КОН/г.	Конверсия ТФК, %*
Sb_2O_3	422	916	51,4	92
$Sb(CH_2COO)_3$	720	121	6,9	98
Без катализатора	–	709	39,8	94

**Значение определяли по остаточному содержанию карбоксильных групп, через значение кислотного числа в ДГЭТ*

Разница по содержанию гликолей и воды в образцах дистиллятов полученных при этерификации с катализаторами и в их отсутствии незначительная.

В заключении следует отметить, что этерификация, проведённая с применением в качестве катализатора $Sb(COOCH_3)_2$ позволяет увеличить конверсию ТФК, сократить образование ацетальдегида и расход этиленгликоля на образование побочных продуктов. Отсутствие перечисленных эффектов при использовании Sb_2O_3 на стадии этерификации, возможно связано с низкой его растворимостью, поэтому, несмотря на высокую температуру процесса, данный катализатор является малоактивным в данных условиях синтеза.

Список литературы

1. *Петухов Б.В.. Полиэфирные волокна.– М.: Химия, 1976.– 272с.*
2. *Брукс Д. Производство упаковки из ПЭТ. Брукс Д., Джайлз Дж. А. под редакцией О.Ю. Сабсая.– Изд.: Профессия, 2010.– 368с.*

ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α-ОЛЕФИНОВ НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.А. Ложкина[1,2], В.В. Сукулова[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.А. Барабанов[2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, mearies@inbox.ru

[2]Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, barabanov@catalysis.ru

Основным способом получения полиальфаолефинов, имеющих широкое практическое применение (полипропилен, полигексен) является каталитическая полимеризация соответствующих олефинов на нанесенных титанмагниевых катализаторах (ТМК) [1, 2]. Хорошо известно, что кинетика полимеризации и свойства получаемых полимеров зависят от состава каталитической системы и условий проведения полимеризации. Однако кинетическое поведение этих катализаторов также может сильно зависеть и от состава получаемого полимера. Так, полимеризация гексена-1 с образованием аморфного, растворимого в полимеризационной среде полигексена (ПГ) протекает, фактически, в растворном режиме, в отличие от полимеризации пропилена, в случае которого образующийся полукристаллический полипропилен (ПП) обуславливает суспензионный режим полимеризации. Морфология катализатора также может оказывать существенное влияние на его кинетическое поведение. Степень фрагментации катализатора растущим полимером и доступность его активных центров определяется как размером и исходной плотностью частиц катализатора, так и составом образующегося полимера [3].

При анализе кинетики полимеризации большой интерес представляют данные о числе активных центров (C_P) и константах скорости роста полимерной цепи (k_P). Эти данные являются фундаментальным свойством катализатора, позволяющие детально проанализировать кинетические особенности его поведения в полимеризации.

Целью настоящей работы является определение величин C_P и k_P при полимеризации пропилена и гексена-1 на современных ТМК и установление, на основании полученных данных, причин влияния условий полимеризации на активность катализатора и свойства получаемого полимера.

В работе исследованы два образца ТМК: катализатор ТМК-1 с хорошей морфологией и узким распределением частиц по размеру и катализатор ТМК-2 имеющий существенно больший средний размер частиц по сравнению с ТМК-1 и разупорядоченную морфологию. Катализаторы содержат дибутилфталат (ДБФ) в качестве внутреннего электронодонорного соединения.

Для определения величин C_P и k_P использовался известный метод ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода, основанный на введении радиоактивной метки в растущую полимерную цепь с одновременной

остановкой роста цепи [4]. Измерения молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) были выполнены методом гельпроникающей хроматографии.

В работе определены величины C_P и k_P при изотактической полимеризации пропилена и гексена-1 на катализаторе ТМК-1. Найдено, что величины C_P при полимеризации пропилена и гексена-1 близки и составляют небольшую долю от общего содержания активного компонента (титана) в катализаторе (2,4–2,7 мол.%). Константа скорости роста при полимеризации пропилена и гексена-1 составляет, соответственно, $2{,}3 \cdot 10^3$ и $1{,}6 \cdot 10^3$ л/моль с при 70 °С. При этом образующийся ПГ имеет более высокую молекулярную массу и широкое ММР по сравнению с ПП, полученным в тех же условиях.

Получены данные о влиянии времени полимеризации и состава алюминийорганического активатора при полимеризации гексена-1 на величины C_P и k_P для катализаторов ТМК-1 и ТМК-2.

В случае полимеризации пропилена на катализаторе ТМК-1 исследовано влияние концентрации водорода на величины C_P и k_P, а также на распределение полученного полимера по фракциям с различной стереорегулярностью.

Список литературы

1. *Barbe P.C., Cecchin C., Noristi L. // Adv. Polym. Sci., 1987.– Vol.81.– P.1–81.*
2. *Ивченко П.В., Нифантьев И.Э, Тавторкин А.В. // Журн. нефтехимия, 2016.– Vol.56.– №6.– С.553–566.*
3. *Echevskaya L., Zakharov V., Matsko M., Nikolaeva M. // Macromol. React. Eng., 2018.– Vol.12.– №1700045.– P.1–7.*
4. *Zakharov V.A., Bukatov G.D., Yermakov Y.I. // Adv. Polym. Sci., 1983.– Vol.51.– P.61–100.*

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И МИКРОСФЕР

А.Ю. Манакова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.В. Касьянова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, primula42@yandex.ru

В настоящие время в связи с подъемом отечественной промышленности возросли потребности к полимерным материалам с высокими к эксплуатационными характеристиками, такими как негорючесть, термостойкость и т.д. На сегодняшний день существует спрос на разработки эпоксидных компаундов и связующих с повышенными характеристиками по прочности, хим- и термостойкости [1–3].

Целью данной работы являлось получение и исследование свойств композиций на основе эпоксидной смолы и микросфер.

Объекты исследования: эпоксидная смола (ЭС) марки ЭД-20; микросферы – это полые сферические частицы (отходы теплоэнергетики, образующиеся в результате термохимических превращений минеральной части угля). В работе использовали микросферы, получаемые на Беловской ГРЭС (Кемеровская область).

Физико-химические свойства микросфер определялись по стандартным методикам [4]: pH – 6, наибольше количество частиц имеет диаметр 50–200 мкм, плотность фракций 50–200 мкм составила 0,67–0,76 г/см^3.

Композиции получали смешиванием при комнатной температуре смолы, отвердителя и наполнителя с содержанием микросфер 30%, 50% и 70% (масс).

Органолептические исследования полученных композиционных материалов (КМ) выявили, что композиция с 30% имеет слои. Верхний слой состоит из смеси смолы и наполнителя, и имеет серый цвет, а нижний отвержденная желтая смола. По-видимому, при 30% наполнителя недостаточно для однородного распределения в полимерной матрице, и он всплывает т.к. его плотность значительно ниже плотности смолы. Композиции с 50% и 70% визуально однородны.

В первую очередь исследовали поведение КМ в пламени. При внесении кусочка ненаполненной отвержденной ЭС в пламя спиртовки она загорается на 3й секунде, пламя желтое с оранжевой верхушкой, выделяется копоть, после удаления из пламени продолжает длительно гореть.

Таблица 1. Свойства композиций на основе эпоксидной смолы и микросфер

Содержание наполнителя в эпоксидной смоле	ρ, г/см^3	Показатель истирания, мм^3/м
ЭС+0%	1,19±0,02	6,25±0,1
ЭС+30%	0,91±0,09	11,7±0,3
ЭС+50%	0,83±0,02	6,0±0,1
ЭС+70%	0,94±0,02	5,8±0,1

КМ с ЭС+30% загорается также легко на 3–5-й с., но при вынесении из пламени самозатухает на 15 с. С увеличением процентного содержания микросфер (50% и 70%) КМ загораются с трудом, а после удаления из пламени самозатухают.

Следующим этапом исследований являлось определение химической стойкости в азотной кислоте и щелочи (КОН – 40%). Композиция ЭС+30% по истечении 40 минут начинает набухать в азотной кислоте при комнатной температуре. Полное растворение ЭС и ЭС+30% микросфер произошло в течение трех суток, а КМ с 70% на пятые сутки. По отношению к щелочи все образцы устойчивы.

В табл. 1 представлены результаты исследования плотности и показателя истирания при абразивном износе.

Как видно из таблицы введение микросфер уменьшает плотность полученных композиций, повышает показатель истирания при наполнении 50% и 70%. Свойства КМ в значительной степени определяются взаимодействием между полимерной матрицей и наполнителем, характеристиками образующегося межфазного слоя [5]. При наполнении 50% и 70% образуется более равномерно структурированный композит с большим количеством искусственных центров.

Список литературы

1. *Плакунова Е.В. Татаренцова Е.А., Мостовой А.С., Панова Л.Г. // Перспективные материалы, 2013.– №3.– С.57–62.*
2. *Старокадомовский Д. [и др.] // Пластические массы, 2013.– №9.– С.42–47.*
3. *Исмагилов З.Р. [и др.] // Химия твердого топлива, 2015.– №4.– С.49–57.*
4. *Бабаевский П.Г. Практикум по полимерному материаловедению [Текст] / под ред. П.Г. Бабаевского.– М.: Химия, 1980.– 256с.: ил.*
5. *Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Киев. Наук. думка, 1980.– 260с.*

СИНТЕЗ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА-N-ПЕНТИЛАЦЕТАТА – ПЕРСПЕКТИВНОГО МОНОМЕРА ДЛЯ ROMP

А.В. Марченко

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anastasia.march.96@gmail.com

Синтез новых полимеров с четко определенной молекулярной структурой вызывает значительный интерес. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) норборненов и других напряженных циклических алкенов с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов является одним из известных процессов для получения полимеров с низким молекулярно-массовым распределением. Полимеризация методом ROMP производных норборнена приводит к получению полимеров с уникальными свойствами, такими как термостойкость, механическая прочность. Полимеры, полученные этим методом, имеют хорошие адгезионные и электроизоляционные свойства. Использование катализаторов на основе рутения, которые являются более устойчивыми к полярным группам в мономерах, позволило синтезировать биосовместимые полимеры, содержащие в своем составе аминокислоты, пептиды и сахариды [1].

Целью данной работы является синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентилацетата и его дальнейшая полимеризация.

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентил ацетата осуществляли в две стадии по схеме, представленной на рис. 1 и 2.

Первая стадия (рис. 1) – синтез гидрохлорида пентилового эфира аминоуксусной кислоты 4 проводили по методике, описанной в работе [2].

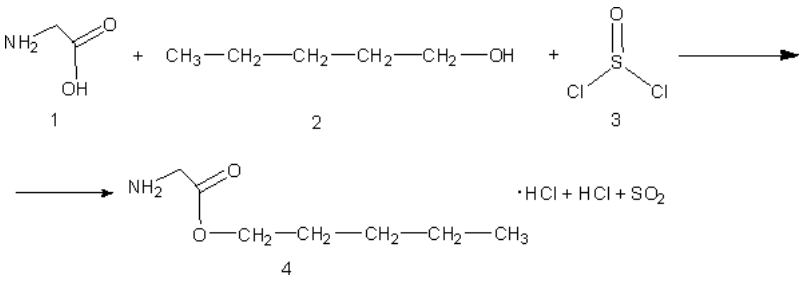


Рис. 1. *Синтез гидрохлорида пентилового эфира аминоуксусной кислоты*

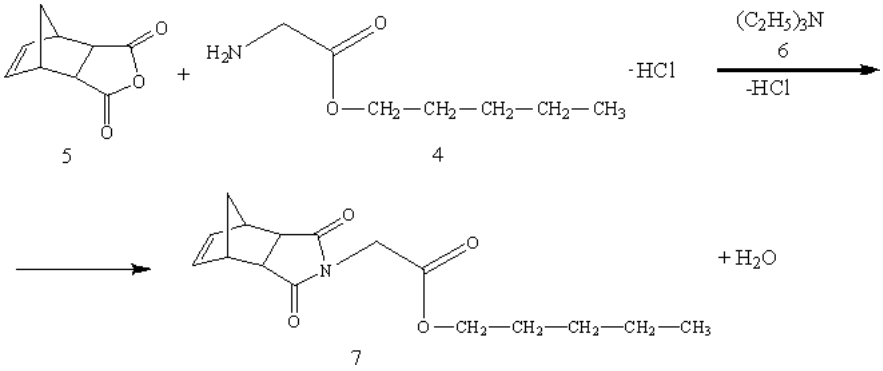


Рис. 2. *Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентилацетата*

При этом реакцию проводит в 2–5 кратном избытке спирта 2 по отношению к аминоуксусной кислоте 1.

Тионилхлорид 3 прикапывали при 0 °С (ледяная баня) к пентиловому спирту 2. Затем добавляли аминоуксусную кислоту 1. Смесь перемешивали в течении 160–170 часов при комнатной температуре. Далее избыток пентилового спирта удаляли под вакуумом.

После окончания отгонки спирта получили жидкий продукт темно-коричневого цвета. Для кристаллизации гидрохлорида пентилового эфира аминоуксусной кислоты жидкую массу помещали в холодильник для охлаждения. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре и взвешивали. Выход продукта от теоретически возможного составил 81 %.

Вторая стадия (рис. 2) – синтез мономера – 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентил ацетатат 7 осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [3].

К раствору эндикового ангидрида 5 и триэтиламина 6 в толуоле добавляли гидрохлорид пентилового эфира аминоуксусной кислоты 4. Полученную смесь нагревали до кипения с обратным холодильником в течении 18–20 часов, затем охлаждали. После промыли 2 М раствором HCl и водой. Органический слой сушили $CaCl_2$. Полученный мономер выделяли путем отгонки растворителя под вакуумом и последующей очисткой от примесей.

Список литературы

1. *Sutthira S., Fumio S., Toshio M. // Macromolecules, 2009.– Vol.42.– P.1519–1525.*
2. *Biagini S.C.G., Bush S.M., Gibson V.C., Mazzariol L., North M., Teasdale W.G., Williams C.M., Zagotto G., Zamuner D. // Tetrahedron, 1995.– Vol.51.– P.7247.*
3. *M. Lanier, D. Schade, E. Willems, M. Tsuda, S. Spiering, J. Kalisiak, M. Mercola, J.R. Cashman // J. Med. Chem., 2011.– Vol.55.– №2.– P.697–708.*

СИНТЕЗ Ti–Mg КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЕТОНОВ НА СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ $MgCl_2$

Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Г.Д. Букатов

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 50, maslovdk@catalysis.ru

Известно, что высокая стереоспецифичность титанмагниевых катализаторов полимеризации пропилена (ТМК-ПП) обеспечивается введением в их состав электронодонорных соединений (стереорегулирующие доноры). При синтезе ТМК-ПП они участвуют в двух разных процессах: 1) в формировании кристаллитов $MgCl_2$ в процессе взаимодействии соединений магния с $TiCl_4$; 2) в адсорбции наряду с $TiCl_4$ на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$. В первом случае донор может влиять на размер кристаллитов $MgCl_2$ и, соответственно, на активность катализатора. Во втором случае донор влияет на свойства активных центров и полимера, в частности, стереорегулярность, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение.

Цель настоящей работы – исследовать возможность раздельного проведения двух указанных процессов при синтезе ТМК-ПП, используя разные доноры. Для этого на первом этапе процесс формирования $MgCl_2$ проводили в присутствии кетона, а на втором этапе в полученных катализаторах проводили замещение кетона на стереорегулирующий донор. Возможность замещения доноров в ТМК-ПП была показана нами ранее [1, 2].

В работе были исследованы кетоны различного строения: дипропилкетон (ДПК), бутилфенилкетон (БФК), бутилизопропилкетон (БиПК), дифенилкетон (ДФК), изопропилфенилкетон (иПФК) и диизопропилкетон (ДиПК). В качестве стереорегулирующего донора использовали дибутилфталат (ДБФ). Для сравнения были синтезированы катализаторы: (а) ТМК-ПП с дибутилфталатом, полученный по стандартной процедуре с вводом ДБФ на стадии формирования хлорида магния, (б) ТМК без доноров.

Показано, что кетоны участвуют в формировании хлорида магния подобно сложным моноэфирам (в частности, этилбензоат [1], бутилацетат [2]) с образованием титанмагниевого катализатора. ТМК с кетонами имеют высокую начальную активность, которая быстро снижается со временем, и невысокую стереоспецифичность (индекс изотактичности ПП около 85%). Замещение кетонов на ДБФ приводит к формированию катализаторов с высокой и стабильной активностью и высокой стереоспецифичностью (индекс изотактичности ПП 94–97%) (рис. 1). Полученные катализаторы по своим свойствам близки к стандартному ТМК с дибутилфталатом. Показано, что при замещении доноров не происходит изменения структуры хлорида магния (размер кристаллитов хлорида магния в направлении (110) практически не меняется).

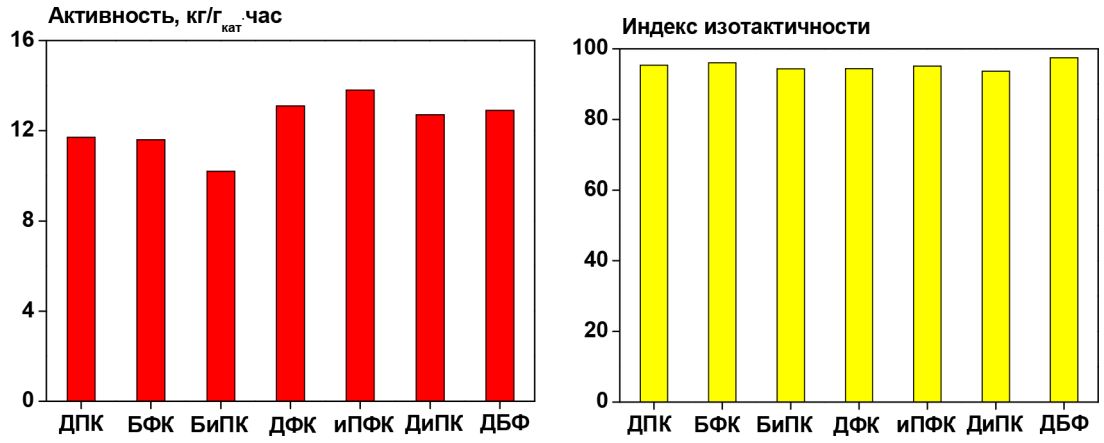


Рис. 1. *Активность и индекс изотактичности ПП для ТМК, полученных замещением разных кетонов на ДБФ, и стандартного ТМК с ДБФ*

Список литературы

1. *S. Talapatra, V. K. Dudchenko, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, L. C. Okkel // Ang. Makr. Chem., 1995.– 231.– 61–67.*
2. *G.D. Bukatov, D.K. Maslov, S.A. Sergeev, M.A. Matsko // Appl.Cat. A Gen., 2019.– in press.*

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ АЛИФАТИЧЕСКОЙ НПС

Л.А. Михеева, С.И. Гамзатова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyubov.m.97@mail.ru

Сырьем для нефтеполимерных смол (НПС) служат дешевые и доступные жидкие продукты пиролиза, которые образуются в большом количестве на нефтехимических предприятиях. Но в качестве самостоятельных пленкообразователей НПС редко используются, так как в их составе отсутствуют какие-либо функциональные группы, что негативно влияет на их свойства. Для улучшения эксплуатационных характеристик и значительного расширения областей применения необходимо введение различных функциональных групп в состав молекулы.

В данной работе сырьем для получения модифицированных нефтеполимерных смол являются образцы НПС на основе фракции C_5 ($НПС_{C5}$): смола $НПС_{C5H}$, полученная полимеризацией непредельных соединений фракции C_5 под действием $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_2Cl$, и смола $НПС_{C5K}$, выпускаемая под маркой Hikorez (Kolon Industrial Product, Корея) [1].

Цель работы заключается в синтезе модифицированных малеиновым ангидридом и полиэтиленполиамином $НПС_{C5}$ и исследовании свойств лакокрасочных покрытий на их основе.

Синтез модифицированных смол осуществляют в два этапа: малеинизация $НПС_{C5}$, имидизация малеинизированного $НПС_{C5}$.

Малеинизацию $НПС_{C5}$ проводят при температуре 160 °С – 2 часа, при температуре 180 °С – 4 часа. Предварительно готовят при температуре 60–80 °С полуфабрикат: смесь НПС и малеинового ангидрида (МАН). Соотношение компонентов 90–10 %мас. По завершению синтеза проверяют растворимость образцов.

Проведенные синтезы малеинизации образцов $НПС_{C5}$ показали, что взаимодействие $НПС_{C5H}$ с МАН приводит к образованию неплавящегося и нерастворимого образца ($НПС_{C5H-10}$). Этот факт связан с повышенной непредельностью $НПС_{C5H}$ и, вероятно, получением в процессе малеинизации сшитого структурированного продукта. Образец смолы $НПС_{C5K}$ является гидрированным, и малеинизация приводит к образованию растворимых продуктов ($НПС_{C5K-10}$).

Имидизацию малеинизированной $НПС_{C5K-10}$ выполняют полиэтиленполиамином (ПЭПА) в течение 2 часов при температуре 120 °С и мольном соотношении МАН : ПЭПА равном 1 : 1, 1 : 0,5.

В результате были получены смолы $НПС_{C5K-10(1:0,5)}$ и $НПС_{C5K-10(1:1)}$, соответственно, с улучшенными характеристиками, свойства которых приведены в таблице 1. Характеристики покрытий исследованы с применением стандартных методов [2–3]: метод решетчатых надрезов, метод количественного определения адгезии лакокрасочных покрытий по силе отрыва, метод определения твердости лакокрасочного покрытия.

Таким образом, синтезированы модифицированные смолы $НПС_{C5}$ малеинизацией и имидизаций.

Сравнение технических характеристик покрытий на их основе показало более высокую адгезию покрытий по сравнению с покрытиями с использованием немодифицированных смол.

Таблица 1. Результаты исследования

Образец	Адгезия*, балл	Адгезия, кгс/см^2	Твердость, кг
$НПС_{C5H}$	4	4,48	0,4
$НПС_{C5K}$	4	3,99	0,4
$НПС_{C5H-10}$	НР	НР	НР
$НПС_{C5K-10}$	2	4,98	0,4
$НПС_{C5K-10(1:0,5)}$	2	6,48	0,4
$НПС_{C5K-10(1:1)}$	1	7,48	0,4

Список литературы

1. *Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. A Wiley company.– VCHPublishers. Inc. New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1997.– 179p.*
2. *ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1996.*
3. *ISO6441-1:1999 Лаки и краски. Определение твердости на микровдавливание. Часть 1. Определение твердости по Кнупу путем измерения длины вдавливания.*

БИОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОТЕЗОВ СОСУДОВ МАЛОГО ДИАМЕТРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИНИНГА

В.И. Пастухов

Научные руководители – к.х.н., с.н.с. И.К. Шундрина; к.х.н., с.н.с И.А. Олейник

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, vitpastuhov@nioch.nsc.ru

Создание материалов, пригодных для долгосрочной имплантации, обладающих свойствами заменяемых тканей и органов, представляет важнейшую задачу современной медицины [1].

Высокая биосовместимость и низкая токсичность позволяют применять полиуретановые полимеры (ПУ) в изготовлении катетеров, хирургических материалах, контактных линзах [2]. Введение в структуру ПУ диметилсилоксановой группировки улучшает гемосовместимость и биостабильность [3]. Таким образом, ПУ на основе полидиметилсилоксановых олигомеров представляют собой наиболее перспективный класс соединений для решения поставленной задачи.

Электроспининг был выбран в качестве метода изготовления протезов сосудов, т.к. позволяет просто и эффективно формировать трубки с заданными механическими и химическими свойствами [4].

Синтезирован ряд биосовместимых мультиблочных полиуретанов и полиуретанмочевин с разной протяженностью гибких полидиметилсилоксановых сегментов. Установлено, что более предпочтительным методом синтеза является «форполимерный метод» (схема 1).

С помощью гель-проникающей хроматографии определены молекулярно-массовые характеристики полимеров. Среднечисленная молекулярная масса варьировалась в диапазоне

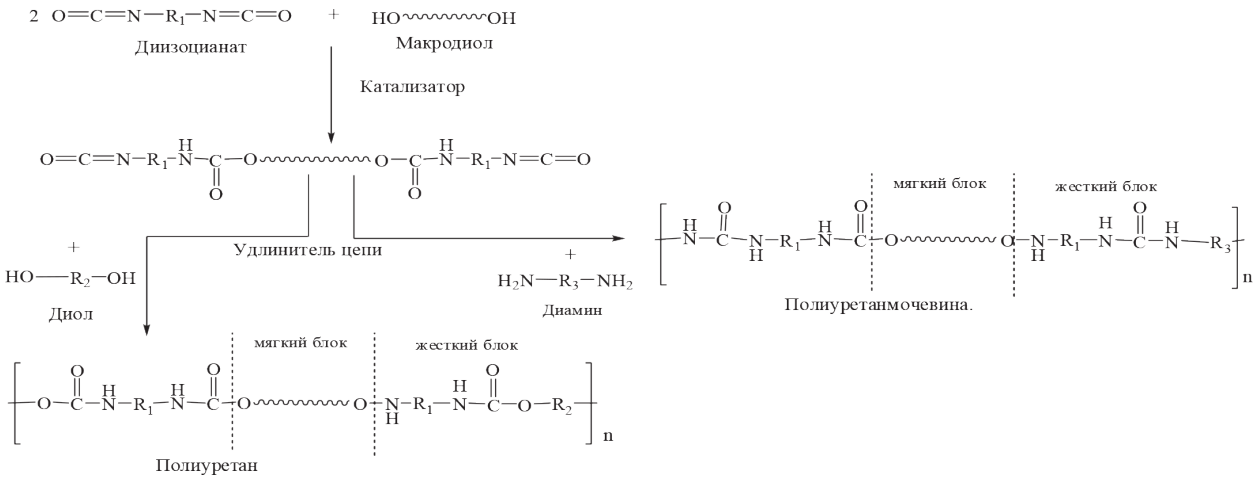


Схема 1. *Синтез ПУ «форполимерным методом»*

15000–40000, а среднемассовая – 29000–72000, при этом индекс полидисперсности не превышал 2,1.

Методами термогравиметрии и динамического механического анализа исследованы термические и физико-механические свойства синтезированных полимеров. Все синтезированные ПУ термически устойчивы и имеют температуру разложения, при которой полимер теряет 5% своей массы ($T_{5\%}$) более 563 К.

Увеличение доли полидиметилсилоксановых фрагментов в структуре ПУ повышает гидролитическую и окислительную стабильность.

Полидиметилсилоксановые полиуретаны, полиуретанмочевины и полимочевины, растворимые в гексафторизопропанол (ГФИП), были опробованы в технологии электроспининга. Показано, что полиуретаны и полиуретанмочевины с полидиметилсилоксановыми фрагментами в структуре мягких блоков перспективны для получения низкомодульных матриксов с использованием технологии электроспининга.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II №0302-2018-0009.

Список литературы

1. *S.J. Hollister Porous scaffold design for tissue engineering // Nature materials, 2005.– Vol.4.– №7.– P.518.*
2. *K.M. Zia et al. Synthesis and characterization of siloxane-based polyurethane elastomers using hexamethylene diisocyanate // Journal of Elastomers & Plastics, 2015.– Vol.47.– №7.– P.625–635.*
3. *J. Yang et al. Synthesis and microphase separated structures of polydimethylsiloxane/polycarbonate-based polyurethanes // RSC Advances, 2013.– Vol.3.– №22.– P.8291–8297.*
4. *J.D. Stitzel, J. Liu, S.J. Lee, M. Komura, J. Berry, S. Soker, G. Lim, M.V. Dyke, R. Czerw, J.J. Yoo, A. Atala Controlled fabrication of a biological vascular substitute // Biomaterials, 2006.– Vol.3.– №1.– P.1088–1094.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СМАЧИВАЕМОСТИ НЕТКАНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ НЕЙЛОНА 11, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

С.В. Перунова[1], Д.В. Багров[2,3], Е.Р. Павлова[3], А.Г. Савченко[1]
Научные руководители – к.ф.-м.н. А.Г. Савченко; к.ф.-м.н., в.н.с. Д.В. Багров

[1]Национальный исследовательский технологический университет
119049, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 4

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119192, Россия, г. Москва

[3]ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА
119435, Россия, г. Москва, s.perunova0103@gmail.com

В нашей работе объектом изучения являются нетканые материалы – пленки из полимерных волокон, сцепленных между собой без использования методов прядения. Нетканые материалы применяются как в промышленности, так и для бытовых нужд. Например, их используют в качестве упаковочных материалов, раневых покрытий, мембран, фильтров и для других приложений. За счет волокнистой структуры такие материалы могут обладать уникальными механическими, оптическими и термическими свойствами [1–3].

Метод электроспиннинга – один из современных способов изготовления нетканых материалов, который позволяет формировать волокнистые материалы с диаметром волокон от 100 нм до 5 мкм. Это значительно меньше, чем при использовании большинства других промышленных методов изготовления нетканых материалов [4]. Малый диаметр волокон приводит к тому, что состоящие из них нетканые пленки обладают необычными физико-химическими свойствами. При электроспиннинге полимерные волокна формируются из раствора под действием электростатических сил [5].

Целью данной работы является изучение зависимости краевого угла смачивания от доли поверхности, занятой волокнами нейлона 11. Эксперимент был проведен для трех независимых образцов. На рис. 1 показана смачиваемость волокон нейлона 11, находящихся на алюминиевой подложке (глянцевая сторона). Краевой угол смачивания достигает максимума 125±5° уже при 17±5 % доли покрытия поверхности волокнами. Уже при малой доле поверхности, занятой волокнами, краевой угол смачивания становится таким же, как у толстой нетканой пленки. По-видимому, при таком заполнении подложки волокнами капля воды, нанесенная на поверхность, перестает взаимодействовать с алюминием и взаимодействует только с волокнами нейлона 11 и воздухом, который находится в порах между ними.

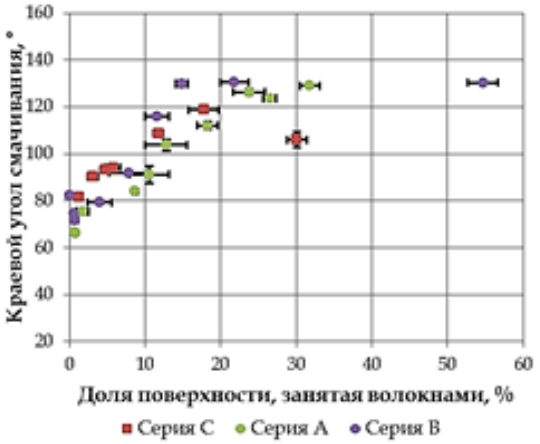


Рис. 1. *По мере заполнения поверхности алюминиевой фольги волокнами нейлона 11 краевой угол смачивания достигает максимума и выходит на насыщение*

Список литературы

1. *Sill T.J., Recum H.A. Von. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering // Biomaterials, 2008.– Vol.29.– P.1989–2006.*
2. *Ghosal K. et al. Electrospinning over Solvent Casting : Tuning of Mechanical Properties of Membranes // Sci. Rep. Springer US, 2018.– № November 2017.– P.1–9.*
3. *Camposeo A. et al. Laser Emission from Electrospun Polymer Nanofibers // Small nano micro, 2009.– Vol.5.– №5.– P.562–566.*
4. *KM Raghvendra, Sravanthi L. Fabrication Techniques of Micro / Nano Fibres based Nonwoven Composites: A Review // Mod. Chem. Appl., 2017.– Vol.5.– №1.– P.1–11.*
5. *Valizadeh A., Farkhani S.M. Electrospinning and electrospun nanofibres // IET Nanobiotechnology, 2015.– № October.– P.1–10.*

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИКОЛИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ

Е.Я. Полетыкина, А.Е. Лукьянов
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eyp11@tpu.ru

Полигликолид является биорезорбируемым полимером и широко используется для производства шовных нитей и других медицинских изделий [1]. Основным сырьем для производства полигликолида и его сополимеров является гликолид, который в свою очередь может быть получен из гликолевой или монохлоруксусной кислоты [2].

Примеси в гликолиде сильно влияют на молекулярную массу и качество получаемого полигликолида. Основными примесями в гликолиде являются гликолевая кислота (ГК), вода, а также олигомеры гликолевой кислоты. При полимеризации гликолида с повышенной концентрацией ГК полигликолид получается жёлтым, а молекулярная масса полимера уменьшатся [3]. Определить кислоту в гликолиде можно с помощью физических и химических методов анализа.

Известно, что лактид и гликолид являются нестабильными веществами при хранении [4]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние температуры на качество очищенного гликолида при хранении.

С этой целью в данной работе определяли изменение концентрации ГК в образцах гликолида при хранении, методом неводного кислотного-основного титрования в растворе метанола

гидроксидом натрия.

Для работы были получен гликолид с температурой плавления 82–84 °С, в котором также было определено содержание ГК. Полученный гликолид далее был разделен на нужное количество образцов. Образцы помещались в ампулы, продувались аргоном и плотно закрывались. Часть ампул с гликолидом хранились при комнатной температуре, часть в холодильнике при 4,1 °С, а остальные в морозильной камере при минус 13,5 °С. Через одну неделю были отобраны ампула для определения содержания ГК в гликолиде. Через две недели была проведена аналогичная работа.

Полученные данные об изменении содержания ГК в гликолиде при хранении в различных условиях представлены в таблице 1.

Полученные данные показывают, что при хранении гликолида даже в инертной атмосфере и при пониженной температуре происходит увеличение содержания ГК в образцах, что при дальнейшей полимеризации гликолида может приводить к снижению молекулярной массы полимера. Также надо отметить, что при хранении гликолида при пониженной температуре изменение его свойств уменьшается, особенно при хранении при минус 13,5 °С в морозильной камере.

Таблица 1. Концентрация гликолевой кислоты в гликолиде

	Условия хранения*	Концентрация кислоты в растворе гликолида, ммоль/л
Гликолид перед хранением	–	0,18
1-ая неделя хранения гликолида	1	1,30
	2	0,65
	3	0,21
2-ая неделя хранения гликолида	1	1,40
	2	1,30
	3	0,86

** где температура хранения образцов гликолида в ампулах при следующих условиях: 1– 20 °С; 2 – 4,1 °С; 3 – минус 13,5 °С*

Например, для увеличения стабильности лактида при хранении, рекомендуют лактид подвергать стадии формования для образования частиц (пастилки, хлопья, гранулы и т.д.), имеющих соотношение поверхность/объем менее 3000 $м^{-1}$ [5].

Список литературы

1. *Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, Химия и жизнь – XXI век, 2005.*
2. *Pinkus A.G., Subramanyam R. New high-yield, one-step synthesis of polyglycolide from haloacetic acids // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1984.– Vol.22.– №5.– P.1131–1140.*
3. *К.В. Алексеев, С.А. Кедик, Е.В. Блынская, Е.Е. Лазарева, Н.А. Уваров, В.К. Алексеев, Н.В. Тихонова. Фармацевтическая технология. Твердые лекарственные формы.– М.: Изд-воЗАОИФТ, 2011.*
4. *V.N. Glotova, M.K. Zamanova, A.V. Yarkova, D.S. Krutas, T.N. Izhenbina, V.T. Novikov. Influence of Storage Conditions on the Stability of Lactide. Procedia Chemistry, 2014.– Vol.10.– P.252–257.*
5. *Де Вос Сикко. Стабильные частицы лактида. Патент RU 2451695.*

НИТРОВАНИЕ ТЕМНОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ И РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ БИТУМНО-СМОЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К.С. Прокопчук

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, surprised1@mail.ru

Тяжелая пиролизная смола является побочным продуктом, получаемым в результате пиролизной переработки нефтегазового сырья. Тяжелая пиролизная смола – это вязкая жидкость со специфическим запахом, содержащая углеводороды C_{10} и выше, такие как нафталин, α- и β-метилнафталин, алкилнафталины, бифенил, метилбифенил, аценафтен, флоурен, фенантрен,

Таблица 1. Физико-механические характеристики покрытий на основе битума, исходной, нитрованной ТПС и БСК

Исследуемое свойство	Содержание ТПС в БСК, %									
	Исходная ТПС				ТПС нитрованная азотной кислотой			ТПС нитрованная нитрующей смесью		
	0	3	15	100	3	15	100	3	15	100
Прочность при изгибе, мм	<1	<1	<1	20	<1	<1	20	<1	<1	20
Прочность при ударе, см	10	50	40	<1	45	35	<1	65	40	<1
Адгезия, МПа	0,09	0,08	0,16	0,05	0,13	0,11	0,08	0,12	0,14	0,1

антрацен, а также пленкообразующие смолистые продукты [1].

В данной работе пленкообразующие смолистые продукты, названные темной пиролизной смолой (ТПС), являются объектом исследования. ТПС выделяли из тяжелой пиролизной смолы отгонкой низкомолекулярных компонентов при температуре 200 °С и пониженном давлении.

Использование пленкообразующих смолистых продуктов позволяет решить вопрос рационального использования и утилизации отходов нефтехимических производств [2].

Для нанесения защитных покрытий часто используют битум в сочетании с различными модификаторами. Модификаторами могут быть добавки, которые химически не взаимодействуют с битумом, но способны изменить его свойства, растворяясь или диспергируясь в нем [3].

В настоящее время разработка технологий и рецептур получения битумно-смоляных покрытий, обладающих антикоррозионными свойствами, является актуальной.

Целью данной работы является нитрование темной пиролизной смолы и использование исходных и модифицированных продуктов для разработки состава антикоррозионных битумно-смоляных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами.

Модификацию ТПС проводили двумя способами: нитрование азотной кислотой и нитрование нитрующей смесью (азотная и серная кислоты) при температуре 60 °С в течение 2 часов.

Для получения битумно-смоляной композиции (БСК) был использован метод смешения. Количество смолы в композиции составляло 3 и 15% массовых. Покрытия получали методом полива композиции на металлические и алюминиевые пластинки.

Результаты исследования физико-механических свойств покрытий, получаемых на основе битума, исходной, нитрованной ТПС и битумно-смоляных композиций представлены в таблице 1. Все испытания проводились согласно стандартным методикам.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что введение полярных групп в состав темной пиролизной смолы повышает адгезионные свойства. Также следует отметить, что использование исходной и нитрованных ТПС в качестве самостоятельного покрытия неэффективно, поскольку смоляные покрытия обладают очень низкой прочностью при ударе и низкой прочностью при изгибе.

Использование исходных и модифицированных ТПС в составе битумно-смоляных композиций увеличивает адгезию, прочность при ударе.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности получения битумно-смоляных композиций, включающих как исходные, так и модифицированные смолы, и способных заменить дорогие природные компоненты, используемые в лакокрасочной промышленности.

Список литературы

1. *Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы.– М.: Химия, 1988.– 168с.*
2. *Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Y. and Bratychak M. Polymer Modified Bitumen: review // Lviv Polytechnic National University, 2016.– Vol.10.– №4.– P.631–636.*
3. *Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Закирова Л.Ю., Хусаннов А.Д., Макаров Д.Б., Хозин В.Г. Модификация битумов, как способ повышения их эксплуатационных свойств // Вестник технологического университета, 2016.– Т.19.– №17.– С.29–33.*

СИНТЕЗ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИИМИДА-N-ЭТИЛАЦЕТА И ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В.А. Пылев, А.А. Молчанова, И.С. Аладышев
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pylev.vadim@gmail.com

Одним из современных способов при получении полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Особое внимание уделяется полимерам на основе норборнена.

Кислородсодержащие мономеры на основе норборнена, в частности, 5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и их производные, играют значимую роль в качестве промежуточных соединений при получении биологически активных и веществ фармацевтических [1, 2]. Большое внимание уделяется их метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, что ведёт к сохранению функциональных кислородсодержащих групп, а следовательно, и к различным областям применения полимерных материалов.

В последние годы растёт интерес к использованию в качестве мономеров на основе норборнена N-замещенных норборнендикарбоксимидов [3].

Для получения мономеров на основе норборнендикарбоновых кислот используется побочный продукт пиролиза нефтяных фракций – дициклопентадиен, – что ведёт к удешевлению производства полимеров.

Настоящая работа посвящена получению мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата трёхстадийным синтезом, где на первой стадии получают эндиковый ангидрид из дициклопентадиена и малеинового ангидрида. Из синтезированного мономера, в результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, будет получен полимер, ожидаемыми свойствами которого являются механическая прочность, твёрдость, термостойкость, стойкость к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению.

Синтез эндикового ангидрида проводили по методике, описанной в работе [4]. Полученный продукт перекристаллизовали из кипящего хлорбензола. Получили белые мелкие кристаллы. Выход полученного продукта составил 63 % от теоретически возможного. Его структура была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии.

Далее, в результате химического взаимодействия между аминоуксусной кислотой и этиловым спиртом был получен гидрохлорид этилового эфира аминоуксусной кислоты. Выход полученного продукта составил 82 % от теоретически возможного.

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата на основе эндикового ангидрида и гидрохлорида этилового эфира аминоуксусной кислоты проводили в присутствии триэтиламина в растворе толуола. Для этого реагенты выдерживали в течение 15 часов при кипении. По окончании реакции смесь охлаждали, промывали соляной кислотой и водой и отгоняли растворитель под вакуумом. Выход полученного продукта составил 64 % от теоретически возможного.

Структура полученного продукта была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектре полосы поглощения в области 2900 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей С–Н; в области 1400–1410 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям связей С–Н; в области 1700 $см^{-1}$ – валентным колебаниям связей С=О.

Химические сдвиги двух олефиновых протонов на ЯМР ^{1}Н-спектре эквивалентны, сигнал наблюдается при 6,3 м.д. Сигнал метиленовой группы наблюдается в виде мультиплета в областях 1,6 и 1,8 м.д. Алифатические протоны, находящиеся ближе к кислороду, попадают под его электронно-акцепторное влияние и становятся более дезэкранированными, их сигнал смещается в область слабых полей (4,3 м.д.). Сигналы С–Н групп дают два сигнала при химических сдвигах 2,8 и 3,4 м.д. Протоны метильной группы дают один интенсивный сигнал с химическим сдвигом 1,3 м.д.

Список литературы

1. *Adekunle O., Tanner S., Wolfgang H.B. Synthesis and crossover reaction of TEMPO containing block copolymer via ROMP // Beilstein J. Org. Chem., 2010.– Vol.6.– №59.– P.1–11.*
2. *Karabulut S. et al. Ruthenium-initated ring opening metathesis polymerization of O- containing norbornene derivatives // J. Biol. Chem., 2012.– Vol.40.– №1.– P.75–84.*
3. *Cetinkaya S., Ozker T., Bayram R. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides // Appl. Catal. A: General, 2011.– Vol.393.– №1–2.– P.24–28.*
4. *Vargas J. et al. Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups // Macromolecules, 2007.– Vol.40.– №3.– P.563–570.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-МЕТИЛ АЦЕТАТА

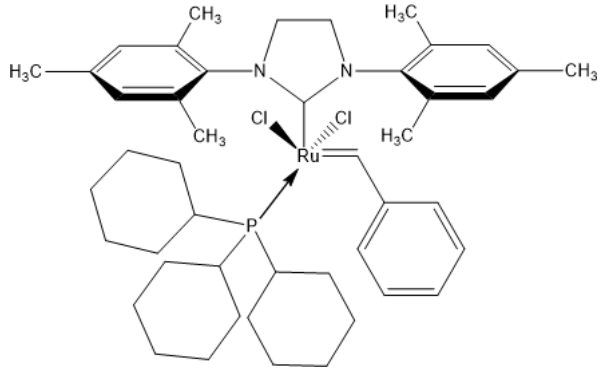
А.И. Савоськин, Н.А. Смирнова, И.А. Шерстобитов

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

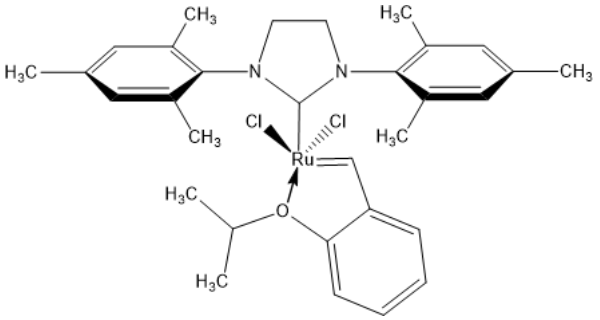
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zilotars@rambler.ru

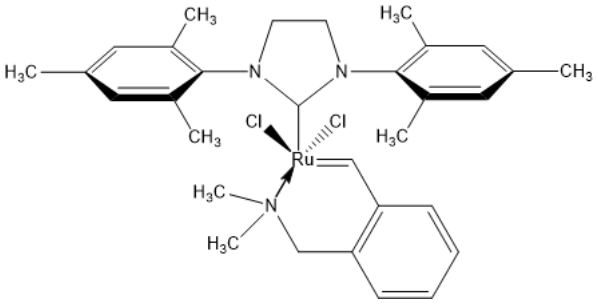
Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) производных норборнена приводит к получению полимеров с различными характеристиками, которые могут быть адаптированы к функциональным группам, замещенным в основной цепи. Развитие катализаторов, содержащих комплексы рутения, толерантные к полярным группам, позволило синтезировать биологические полимеры, содержащие аминокислоты, пептиды и сахариды методом ROMP.



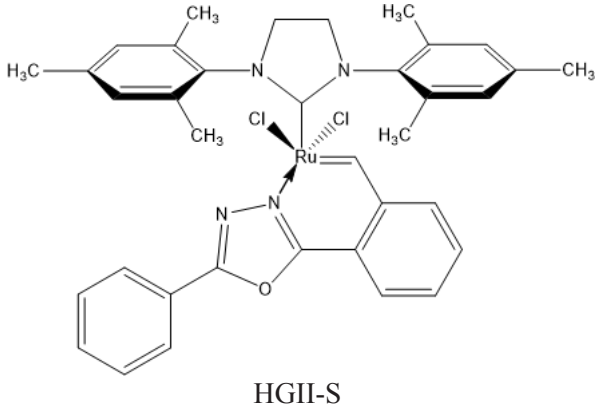
GII



HGII-O



HGII-N



HGII-S

Рис. 1. *Структурные формулы катализаторов*

Эти полимеры применимы к системам контролируемой доставки лекарств, клеточно-адгезивным материалам и материалам для хирального распознавания [1].

Благодаря разработке оптимальных каталитических систем на основе рутения, метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) циклических олефинов стала мощным инструментом для получения синтетических макромолекул с узкой полидисперсностью и регулярной структурой [2], позволяя варьировать их свойства [3].

В большинстве литературных публикаций основное внимание уделяется стереохимии двойной связи в полимерах ROM (выраженной соотношением цис/транс-изомеров), но часто упускаются из виду более сложные микроструктурные особенности (среди которых расщепление мезо- (*изотактической, iso*) и рацемической (*синдиотактической, sin*) диады). Тем не менее, определение и толкование тактичности являются ключевыми шагами для окончательного контроля основной массы и, следовательно, практической и коммерческой ценности многих полимерных материалов [2].

В настоящее время наиболее точным методом исследования тактичности производных норборнена в ROMP процессах является метод ЯМР.

Объектом исследования данной работы является процесс полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетата методом ROMP с использованием четырех различных катализаторов. Структурные формулы используемых катализаторов приведены на рис. 1.

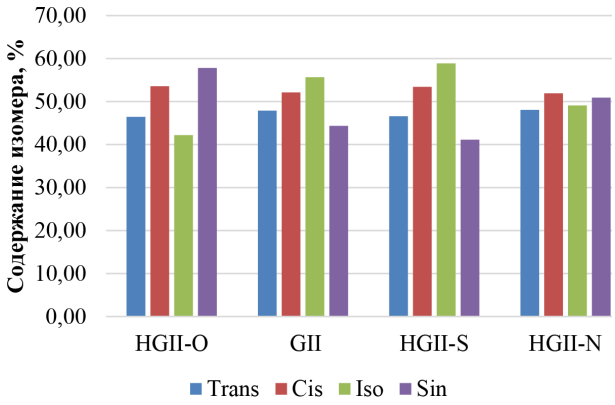


Рис. 2. *Содержание стерических изомеров и тактических диад в полимерах 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата, полученных при участии разных катализаторов*

На основании результатов, полученных методом ЯМР-спектроскопии было определено содержание цис- и транс-изомеров, а также изо- и синдио-тактических диад в полученных полимерах. Полученные данные приведены на рисунке 2.

Из рис. 2 становится очевидным, что ни один из испытуемых катализаторов (рис. 1) не обладает выраженной селективностью, то есть содержание каждого вида изомеров находится приблизительно на одном уровне и близко к 50 %.

Список литературы

1. *S. Sutthasupa, F. Sanda, T. Masuda // ROMP of Norbornene Monomers Carrying Nonprotected Amino Groups with Ruthenium Catalyst. Macromolecules, 2009.– Vol.42.– №5.– P.1519–1525.*
2. *L. Delaude, A. Demonceau, A.F. Noels. // Probing the Stereoselectivity of the Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene and Norbornadiene Diesters. Macromolecules, 2003.– Vol.36.– №5.– P.1446–1456.*
3. *S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato, H. Yasuda. // Stereospecific Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cycloolefins. Macromolecules, 2003.– Vol.36.– №20.– P.7422–7431.*

АЦИЛИРОВАНИЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

И.Н. Сбитнев, Д.М. Носков
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 431562@gmail.com

Неполноценность химической и надмолекулярной структуры, обусловленная неоднозначным протеканием процесса полимеризации пропилена, в результате которого возникает нарушение регулярности структуры полимера: ненасыщенные группы, разветвле-

Таблица 1. Взаимодействие АПП с уксусным ангидридом и уксусной кислотой в присутствии ($AlCl_3$) и без катализатора

Исследуемые величины	АПП (уксусная кислота)		АПП (уксусный ангидрид)	
	С катализатором	Без катализатора	С катализатором	Без катализатора
$t_{пл}$, °С	120	120	110	110
КЧ	4,32	1,5	14,03	2,58
Х, %	0,035	0,012	0,11	0,021
Mr	–	6000	12000	11000
Выход, % масс.	78,1	64,5	70,55	58,14

ния, соответствующие образованию атактического полипропилена. Необходимость модификации атактического полипропилена связана с пространственной неоднородностью его структуры, которая оказывает негативное влияние на комплекс свойств полимера.

Подбор и внедрение альтернативных катализаторов полимеризации пропилена позволили повысить эффективность технологических процессов.

На данный момент, для промышленного получения полипропилена используют титан-магниевые катализаторы, которые имеют следующий вид: $TiCl_4/D_1/MgCl_2 – AlR_3/D_2$, где D_1 и D_2 – стереорегулирующие добавки: D_1 – внутренний донор; D_2 – внешний донор. Большая часть мирового производства полипропилена (≈80%) реализуется на катализаторах, применяющих в качестве D_1 – фталаты. В качестве D_2 используют алкоксисиланы.

Эти катализаторы имеют более высокую стабильность в процессе полимеризации, а так же высокую стереоспецифичность (≈96%).

Однако, независимо от используемого катализатора атактический полипропилен (АПП) является побочным продуктом при производстве товарного полипропилена. Количество АПП колеблется в зависимости от применяемого донора [1–3].

Химическая структура макромолекулы АПП, содержащая до 15% двойных связей, позволяет осуществлять химическую, модификацию полимера [1, 2], превратив тем самым отход производства в один из видов сырья.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 1.

По ИК-спектрам видно, что полосы поглощения 1375,95, 1375,47, 1374,5 $см^{-1}$ соответствуют диапазону поглощения групп $–CH_2$; 1457,94, 1456,97 $см^{-1}$ – диапазон поглощения групп $–CH_3$; 2920,69, 2917,73, 2911,05 $см^{-1}$ – диапазон поглощения групп –CH [4]. Эти полосы поглощения являются характеристическими для атактического полипропилена.

Полосы поглощения 1650,85, 1650,37, 1647,95 $см^{-1}$ говорят о наличии в структуре МАПП двойных связей, из чего можно сделать вывод, что взаимодействие АПП с уксусной кислотой и уксусным ангидридом не протекало по кратным связям.

Для МАПП, полученного при взаимодействии АПП с уксусным ангидридом характерно образование простых эфирных связей –C–O–C (1046,07, 1029,19 $см^{-1}$), а также групп –C=O (1699,08, 1685,09 $см^{-1}$) [4].

Для МАПП, полученного при взаимодействии АПП с уксусной кислотой характерно образование групп –C=O (1698,11 $см^{-1}$) [4]. Образование простых эфирных связей не наблюдается.

Список литературы

1. *Карасёва С.Я. Химические реакции полимеров: учеб. пособие / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина.– Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012.– 125с.: ил.*
2. *Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных.– Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990.– 180с.*
3. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации.– М.: Наука, 1985.– 534с.*
4. *Таблица характеристических частот в инфракрасной спектроскопии [Электронный ресурс].– Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Таблица_характеристических_частот_в_инфракрасной_спектроскопии.*

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИКОЛИДА С РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

М.Е. Сидельцев, А.Е. Лукьянов
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sideltsev.max@yandex.ru

Биоразлагаемые алифатические полиэфиры, такие как полилактид и полигликолид, являются одними из наиболее часто используемых биорезорбируемых полимеров, т.к. данные соединения и их сополимеры, находят широкое применение в медицине для изготовления штифтов, матриксов, скаффолдов, имплантатов, шовных материалов с контролируемым сроком резорбции, а также носителей лекарственных средств [1–3].

Второй областью применения биоразлагаемых полимеров является изготовления экологической упаковки и тары. Так как изделия из большинства промышленных полимеров, имеют очень длительный период (десятки и сотни лет) разложения в природных условиях. На их фоне выгодно отличаются биоразлагаемые полимеры, способные к быстрой деградации (компостированию) в условиях окружающей среды [2].

Один из основных способов получения полигликолида (ПГК) является полимеризация гликолида с раскрытием цикла в присутствии различных катализаторов (рис. 1) [4].

Поэтому представляло интерес исследовать активность некоторых катализаторов в этой реакции.

Гликолид был синтезирован деполимеризацией олигомера гликолевой кислоты в вакууме при высокой температуре. В свою очередь этот олигомер был получен поликонденсацией водного раствора гликолевой кислоты.

В данной работе синтез полигликолида проводился путём полимеризации гликолида с различными катализаторами (таблица 1). Предварительно очищенный гликолид методом перекристаллизации, сушился под вакуумом и помещался в ампулу с катализатором (0,2 %масс), которую продували аргоном и после вакуумирования запаивали. Затем ампулы с образцами нагревались в течение 2 часов при температуре 190 °C и еще 30 минут при 230 °C, после синтеза ампулы охлаждали до комнатной температуры, содержимое ампул извлекали и анализировали.

В результате синтеза были получены образцы полигликолида тёмно-коричневого цвета. Для определения температур плавления и стеклования полигликолида была использована дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), результаты которой приведены в таблице 1.

Данные табл. 1 свидетельствуют, при использовании катализатора zsm-5/Cu получается полигликолид с более высокой $T_{пл}$, и следовательно этот полимер имеет более высокую молекулярную массу. Кроме того, надо отметить, что ДСК полимеров ($SnCl_2$ и Sb_2O_3) не показывают наличие остаточного гликолида.

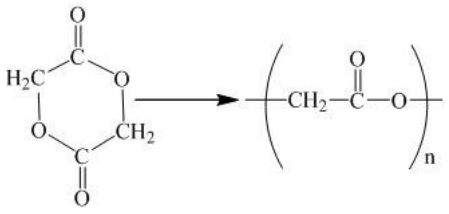


Рис. 1. *Реакция полимеризации гликолида*

Таблица 1. Результаты ДСК ПГК, полученных с различными катализаторами

Используемый катализатор	$T_{пл}$ ПГК, °C	$T_{крист}$ ПГК , °C
$SnCl_2$	223,5	169,1
Sb_2O_3	223,9	169,4
zsm-5/Cu	236,7	172,7

Список литературы

1. *S.J. Holland, B.J. Tighe. Biodegradable polymers / Advances in Pharmaceutical Science.– L.: Academic Press, 1992.– Vol.6.– P.101–164.*
2. *Кедик С.А. и др. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // Разработка и регистрация лекарственных*

средств, 2013.– Т.3.– №2.– С.18–32.

3. *Nureddin Ashammakhi, Pentti Rokkanen. Absorbable polyglycolide devices in trauma and bone surgery. Biomaterials, 1997.– Vol.18.– P.3–9.*
4. *Kohn F.E., Van Ommen J.G., Feijen J. The mechanism of the ring-opening polymerization of lactide and glycolide // European polymer journal, 1983.– Vol.19.– №12.– P.1081–1088.*

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ(МЕТ)АКРИЛОВЫХ СМОЛ

С.А. Тимерханов, А.А. Паламарчук, А.Д. Агеенков, П.Б. Дьяченко
Научный руководитель – к.т.н., м.н.с. П.Б. Дьяченко

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, RHTUPOL@mail.ru

Для цементо- и асфальтобетонных дорожных и аэродромных покрытий, находящихся под совместным воздействием многократно повторяющихся транспортных нагрузок, природно-климатических и других факторов, характерным является быстрое разрушение верхнего слоя покрытия в виде шелушения различной глубины, раковин, выбоин, сколов и других дефектов, являющихся центрами дальнейшего стремительного распространения разрушений.

Ремонт таких дефектов необходимо проводить с использованием мелкозернистых композитов, при этом применение традиционных сухих цементных смесей для аварийных и плановых работ сильно ограничено из-за узкого температурного интервала применения (как правило, не ниже +5 °С) и низких скоростей набора прочности.

Наибольший интерес для разработки отвечающих современным требованиям ремонтных материалов представляют холоднотвердеющие высоконаполненные (более 80 мас.%) акриловые композиты, отверждающиеся под действием редокс-систем пероксид бензоила (ПБ) – N,N-диметиланилин (ДМА) в широком диапазоне температур [1, 2].

Коллективом авторов РХТУ им. Д.И. Менделеева успешно выполнен цикл исследований, посвященных разработке быстротвердеющих композитов для так называемого «ямочного» ремонта на основе мономерных акриловых связующих (метилметакрилата и продуктов его модификации) и смеси минеральных наполнителей, включающих зерна размером 5–10 мм [1, 2]. Однако увеличение содержания связующего в реакционной системе при уменьшении размера наполнителей (с 8–10 до 15–20 мас.%) и значительный экзотермический эффект, сопровождающий полимеризацию акриловых мономеров, приводят к большим термическим напряжениям (температура реакционной смеси при отверждении достигает 100 °С и более), обуславливающим появление микро- и макротрещин, которые отрицательно сказываются на физико-механических свойствах и долговечности отвержденных мелкозернистых материалов.

Одним из способов решения поставленной задачи является использование вместо мономерных акриловых связующих эпокси(мет)акриловых смол (ЭПМА) с реакционноспособными концевыми (мет)акриловыми группами.

Цель настоящей работы исследование влияния температуры (от минус 25 до +25 °С) и состава связующего на набор прочности высоконаполненными мелкозернистыми композитами на основе ЭПМА в присутствии инициирующей системы ПБ-ДМА. Прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) определяли по ГОСТ 10180 (пресс С040N Matest) и по ГОСТ 22690 (склерометр ОНИКС-2.4), сопоставление данных по градуировочным зависимостям [1, 2].

Понижение температуры отверждения приводит к закономерному увеличению времени потери текучести (начала схватывания) с 26 до 47 мин., при этом предельная σсж повышается более, чем на 30% с 8,6 до 11,4 МПа. Однако при повышении температуры образца до +25 °С, величина $\sigma_{сж}$ приобретает значения, характерные для этой температуры.

Такая сильная температурная зависимость прочности на сжатие в исследованном интервале температур может быть обусловлена низкой температурой стеклования эпокси(мет)акриловой полимерной матрицы, формирующейся в присутствии ПБ-ДМА. В этом случае введение в состав связующего метилметакрилата (ММА),

температура стеклования атактических гомополимеров которого превышает 100 °С [3], позволит нивелировать влияние температуры на физико-механические свойства высоконаполненных композитов.

Установлено, что повышение содержания ММА в связующем до 40 мас.% приводит к увеличению σсж и эффективной константы скорости набора прочности более, чем в 3,5 раза, однако при этом наблюдается и нежелательное увеличение времени потери текучести. С точки зрения сочетания высоких технологических и эксплуатационных свойств оптимальным является следующий состав акрилового связующего (мас.%): ММА – ЭПМА = (20÷35) – (65÷80).

Важно, что для всех исследованных составов мономер-олигомерного связующего прочность на сжатие, близкая к предельной (≥80%), достигается в сжатые (1–3 часа) сроки при любых температурах отверждения от минус 25 до +25 °С.

Список литературы

1. *Рыбалко В.П. и др. // Журн. прикл. химии, 2014.– Т.87.– №9.– С.1362–1367.*
2. *Дьяченко П.Б. Дисс. ... к.т.н.– Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.– 269с.*
3. *Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: Справочник.– М.: АНО «Химия», «КолосС», 2003.– 208с.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА НОРБОРНЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Ю.А. Тренина, А.В. Сальникова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Anna.salnikova.98@mail.ru

Полимеры и сополимеры на основе цикло- и дициклопентадиена обладают повышенными прочностными характеристиками, устойчивостью к агрессивным средам. Их получение основано на метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, в том числе и карбоксил-функционализированных мономеров. Сшивка линейных молекул при полимеризации норборненов может повысить эксплуатационные характеристики полимеров, полученных на их основе [1–3].

Исследование полимеризации функционально разнообразных мономеров позволяет улучшить важные свойства и характеристики полимера. Целью данной работы является синтез и полимеризация диэтилового эфира норборнендикарбоновой кислоты и исследование свойств полученных веществ.

Для получения мономера – диэтилового эфира норборнендикарбоновой кислоты (4) использовали реакцию Дильса-Альдера в отсутствии растворителя, в которой циклопентадиен (2) синтезировался in situ. В качестве диенофила использовали диэтилмалеат (3) (схема 1).

Диэтилмалеат (3) (75 ммоль) и дициклопентадиен (1) (32,5 ммоль) нагревали на масляной

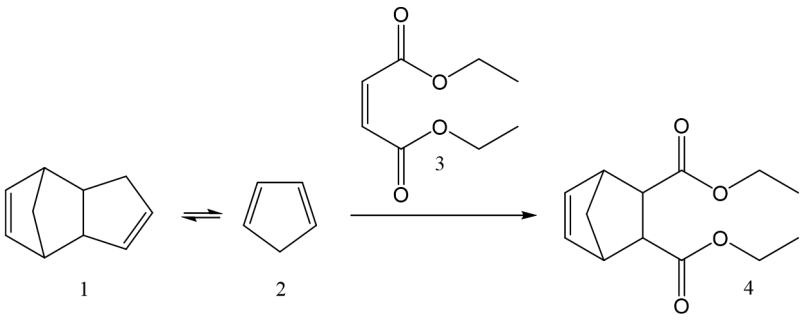


Схема 1.

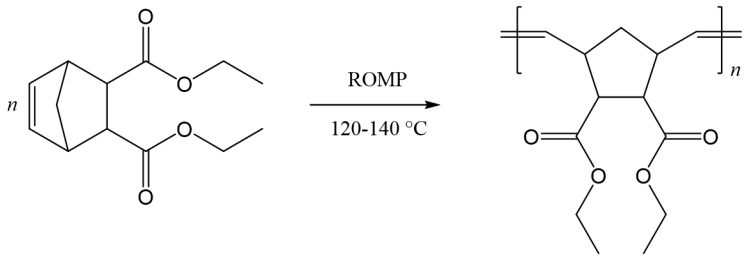


Схема 2.

бане с обратным холодильником при 160 °С в течение двух часов под атмосферным давлением. Выход мономера составил 79 %. Соотношение Эндо, эндо- и экзо, экзо-эфирных форм обнаруженных методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором и составляют 81 % и 19 % соответственно.

Полимеризацию диэтилэндиката (4) осуществляли при температуре 120–140 °С в присутствии катализатора – 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден) дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен) рутения (массовое соотношение катализатор/мономер = 1/15000) (схема 2).

Продолжительность полимеризации составляла 1,5 ч. Параметры полимеризации были постоянными во время реакции. Все операции проводились в условиях инертной атмосферы. Полученный полимер растворяли в хлороформе и переосаждали в этиловый спирт, после чего анализировали методом ИК-спектроскопии, термогравиметрическими и дифференциально-термическими методами анализа.

Список литературы

1. *G.S. Bozhenkova, A.P. Samochernova, R.V. Ashirov, A.A. Lyapkov // Current Organic Synthesis, 2017.– Vol.14.– P.1–6.*
2. *D. Huertas, M. Florsche, V. Dragojlovic // GreenChemistry, 2009.– Vol.11.– P.91–95.*
3. *B. Loupy, F. Maurel and A. Sabatie-Gogova, Tetrahedron, 2004.– Vol.60.– P.1683–1691.*

СИНТЕЗ ЛАКТИДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

А.О. Удовик, А.Д. Шутова, А.Л. Зиновьев
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aou6@tpu.ru

Полилактид нашел широкое применение для изготовления пленок и контейнеров для пищевых продуктов, а также медицинских изделий благодаря таким свойствам, как биоразлагаемость и биорезорбируемость [1–2]. Для производства полилактида и его сополимеров в качестве сырья обычно используют лактид, в свою очередь получаемый из олигомера молочной кислоты [3].

В данной работе было исследовано влияние органических кислот на выход продукта и степень его чистоты в однореакторном процессе получения лактида. Органическая кислота взаимодействует с концевой карбоксильной группой олигомера молочной кислоты (рис. 1), таким образом ограничивая рост его молекулярной массы, и упрощая тем самым процесс дальнейшей деполимеризации олигомера.

В процессе синтеза использовалась молочная кислота с концентрацией 80 % (Purac), в которую сразу (до концентрирования) добавлялись катализатор (крупнозернистый силикагель (SORBIS GROUP) и органическая кислота. Весь процесс получения лактида-сырца длится 5 часов на установке для прямой перегонки. Первая стадия – концентрированиераствора молочной кислоты и ее поликонденсация. Для этого проводился отгон воды из реакционной массы 2,5–3 часа при снижении давления от 1000 до 5 мбар в инертной среде аргона в температурном диапа-

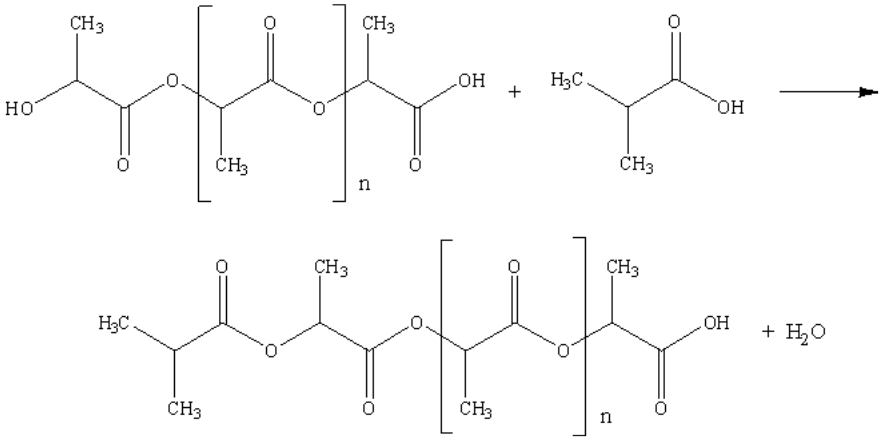


Рис. 1. *Механизм взаимодействия олигомера молочной кислоты с изомасляной кислотой*

зоне 125–200 °С, при этом параллельно концентрированию МК шел процесс поликонденсации кислоты до олигомера МК. Следующая стадия – деполимеризация олигомера до лактида проводилась в вакууме (3–5 мбар) в температурном диапазоне 200–215 °С в инертной среде аргона.

Анализ полученных образцов лактида-сырца проводился методом газовой хроматографии на хроматографе HROMOS.

Модификация концевых групп олигомера органическими кислотами была доказана методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

При использовании в качестве модификаторов олигомера МК алифатических карбоновых и дикарбоновых кислот наибольший выход лактида наблюдается (табл. 1) при использовании изомасляной кислоты.

Также исследовалась зависимость выхода лактида от концентрации изомасляной кислоты

Таблица 1. Данные по выходам лактида-сырца

Кислота	$m_{лак}$, г	Выход лактида теор., г	Выход лактида практ., %
Винная (3 %)	16,7	25,9	65
Масляная (3 %)	15,4	25,3	61
Изомасляная (3 %)	21,0	26,8	78

(0,5; 1; 1,5; 3; 10 мас. %). Оптимальная концентрация изомасляной кислоты для этого процесса при выбранных условиях равна 3 % мас.

Полученные данные показывают, что при деполимеризации олигомера с модифицированными изомасляной кислотой концевыми группами фактический выход лактида достигает 78 %. Выход лактида в этом случае значительно повышается по сравнению с синтезом без органической кислоты [4].

Список литературы

1. *Jasim Ahmed, Sunil K. Varshney. Polylactides–Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. International Journal of Food Properties.– 14:1.– P.37–58.– DOI:10.1080/10942910903125284.*
2. *Ganesh Narayanan, Varadraj N. Vernekar, Emmanuel L. Kuyinu, Cato T. Laurencin. Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopaedic regenerative engineering. Advanced Drug Delivery Reviews 107 (2016).– P.247–276.*
3. *Yoo D.K., KimD., LeeD.S. // Macromolecular Research, 2006.– Vol.14.– №5.– P.510–516.*
4. *А.В. Яркова, А.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев, В.Т. Новиков // Вестник ТГУ. Химия, 2015.– №1.– С.65–71.*

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Л.Р. Хаялиева
Научный руководитель – к.х.н, доцент Л.И. Бондалетова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liliya.khayalieva@mail.ru

В настоящее время особое внимание уделяют проблемам переработки углеводородного сырья и вопросам его рационального использования. Синтез нефтеполимерных смол (НПС) является наиболее квалифициронным использованием побочных продуктов переработки углеводородного сырья, а именно жидких продуктов пиролиза. Это в целом способствует углублению переработки нефтяного сырья [1].

В связи с ограниченностью применения НПС в качестве самостоятельного пленкообразующего возникает необходимость их функционализации, которая расширяет области их использования и позволяет улучшить физико-химические свойства. Модификация НПС может быть достигнута за счет введения функциональных групп в структуру НПС. Модифицированные НПС, как правило, имею повышенную адгезию и эластичность. Актуальность работы определяет необходимость решения вопросов, связанных с получением новых модифицированных НПС.

Одним из перспективных продуктов, является фракция C_5, полученная при переработке углеводородного сырья и содержащая значительное количество непредельных углеводородов. Полимеризацией непредельных соединений указанной фракции под действием каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_2Cl$, получена нефтеполимерная смола ($НПС_{C5}$), которая является объектом исследования в данной работе [1].

Широко применяемым материалом для получения защитных покрытий является битум. Однако температурный диапазон битумных покрытий недостаточно широк, невысокая ударная прочность и повышенное влагопоглощение покрытий на его основе ограничивает области его применения. Одним из методов модификации битумов является добавление нефтеполимерных смол.

В данной работе исследованы свойства битумно-смоляных композиций различного состава на основе битума и модифицированных нитрованием нефтеполимерных смол на основе фракции C_5.

Модификацию осуществляли по стандартной методике с использованием концентрированной азотной кислоты в количестве 30% от массы смолы. Процесс проводили в растворе хлороформа при температуре 70 °С в течение 3 часов. Полученную реакционную массу промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили полученную смолу ($N\text{-}НПС_{C5}$). Битумно-смоляные композиции получали смешением 40%-ных растворов битума и смолы в сольвенте при температуре 20–25 °С [2]. Количество смолы в битумно-смоляной композиции варьируется от 0 до 15% (1, 3, 7, 10, 15%). Покрытия наносили методом полива на предварительно подготовленные согласно ГОСТ 21631-76 металлические пластины.

Технические характеристики покрытий битумно-смоляных композиций на основе нитрованной и исходной нефтеполимерной смолы при различных содержаниях компонентов в композиции представлены в таблице 1.

Основываясь на табличных данных, можно утверждать, что использование модифицированных НПС, с полярными группами в структуре смолы, в композиции с битумом обладают более

Таблица 1. Технические характеристики битумно-смоляных композиций

Исследуемое свойство	Содержание $НПС_{C5}$ в композиции, %						Содержание $N\text{-}НПС_{C5}$ в композиции, %					
	0	1	3	7	10	15	0	1	3	7	10	15
Толщина, мкм	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
Адгезия, кг/см^2	8	9	10	12	13	12	11	11	12	12	15	14
Адгезия, балл	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	4
Прочность при ударе, см	35	36	36	39	44	44	34	37	39	40	42	46

высокими показателями по сравнению с исходными. Увеличение содержание смолы до 10% приводит к увеличению к увеличению адгезии и прочности при ударе. Выше 10% не рекомендуется, так как при этом уменьшается прочность при изгибе.

Список литературы

1. *Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья. Автореферат. к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2011.– 22с.*
2. *Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие.– Омск.: СибАДИ, 2009.– 228с.*

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.А. Черниговская, Е.А. Малахова, Н.А. Гоненко

Научный руководитель – д.х.н. Т.В. Раскулова

Ангарский государственный технический университет

665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского 60, pm888@mail.ru

Одной из задач при разработке твердополимерных топливных элементов является подбор протонообменной мембраны. Она должна характеризоваться значительной протонной проводимостью и обменной емкостью, высокой устойчивостью к механическим, термическим и химическим воздействиям, по возможности, иметь низкую стоимость. Требуемого сочетания свойств можно добиться путем совмещения в составе материала мембраны органического полимера и неорганической матрицы.

Ранее нами был синтезирован широкий ряд новых гибридных композиционных материалов на основе сополимеров стирола и винил-хлорида с 1-(винилоксиэтокси)-пропиленоксидом-2,3 (ВГЭ), 1-(аллилокси)-пропиленоксидом-2,3 (АГЭ) и кремнийорганическими карбофункциональными прекурсорами – N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамидом (БТМ), 2-([3-триэтоксисилилпропил]амино)пиридином (ТЭАП), тетраэтоксисиланом (ТЭОС) [1–3].

Полученные композиты имеют вид коричневых порошкообразных продуктов, нерастворимых в соляной и серной кислотах, ароматических углеводородах и полярных растворителях. По данным ДТА температура начала разложения композитов составляет от 225 до 250 °С, что свидетельствует об их значительной термической устойчивости.

При исследовании протонпроводящих свойств полученных материалов мембраны на основе сополимеров винилхлорида и прекурсоров БТМ и ТЭАП предварительно допировали 9 М ортофосфорной кислотой. Мембраны на основе ТЭОС и сополимеров стирола подвергались сульфированию 98%-ной серной кислотой.

Согласно проведенным исследованиям, удельная электропроводность композицион-

Таблица 1. Характеристики гибридных композиционных мембран

Мембрана		ВГЭ-ВХ/БТМ	ВГЭ-ВХ/ТЭАП	Ст-АГЭ/ТЭОС	Nafion 115	МФ-4 СК
Удельная электропроводность, См/см при температуре, °С	30	0,00352	0,00119	0,0135	0,0167	0,0080
	40	0,00374	0,00156	0,0204	0,0225	0,0140
	50	0,00392	0,00173	0,0293	0,0300	–
	60	0,00402	0,00204	0,0379	0,0375	0,0290
	70	0,00446	0,00252	0,0421	0,0450	–
	80	0,00448	0,00289	–	–	0,0430
Ионообменная емкость, мг-экв/г		2,5–5,4	1,6–4,8	3,5	0,95	0,90–1,15
Энергия активации, Дж/моль		5,5	15,11	24,5	21,6	29,9

ных мембран в интервале температур от 30 до 80 °С линейно возрастает, составляя 0,00352 до 0,00488 См/см для образцов ВГЭ-ВХ/БТМ, от 0,00119 до 0,00289 См/см для образцов ВГЭ-ВХ /ТЭАП и от 0,0135 до 0,042 См/см для сульфированных мембран на основе сополимеров стирола и ТЭОС (см. таблицу 1).

Полученные мембраны также характеризуются высокой обменной емкостью и значениями энергии активации протонного переноса, сопоставимыми с соответствующими значениями наиболее распространенных коммерческих мембран Nafion 115 (изготовитель – «DuPont», США) и их российского аналога – мембраны МФ-4СК («Пластполимер», Россия).

Модуль упругости при растяжении для мембран при увеличении температуры сшивки от 60 до 120 °С возрастает соответственно от 17 до 322 МПа, а относительное удлинение при разрыве при этом снижается от 37 до 1 %, что свидетельствует об ухудшении эластических свойств получаемых композитов.

В целом, характеристики мембран ВГЭ-ВХ/БТМ, ВГЭ-ВХ/ТЭАП и Ст-АГЭ/ТЭОС позволяют рассматривать их в качестве перспектив-ных материалов для водородно-воздушных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-58-45011).

Список литературы

1. *Сипкина Е.И., Покровская М.А., Лебедева О.В. и др. // Пластические массы, 2013.– №9.– С.35–39.*
2. *Malahova E.A., Chernigovskaya M.A., Raskulova T.V. // Procedia Engineering, 2015.– Vol.113.– P.441–445.*
3. *Lebedeva O.V., Malahova E.A., Sipkina E.I. et al // Petroleum Chemistry, 2017.– Vol.57.– №9.– P.763–769.*

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.С. Шевченко
Научный руководитель – преподаватель С.И. Матерова
Сибирская пожарно-спасательная Академия Государственной противопожарной службы МЧС России
662972, Россия, Красноярский край, г. Железногорск, ул. Северная 1, materova53@mail.ru

В настоящее время с помощью методов термического анализа, а именно термогравиметрического, проводится проверка полимерных строительных материалов с целью определения скорости выгорания для пожарно-технической экспертизы при расследовании причин пожара.

Суть метода состоит в регистрации изменения массы испытуемого образца полимера при нагревании его до высокой температуры через определенные промежутки времени. Для проведения термогравиметрического анализа используется установка – вертикальная резистивная трубчатая печь, схема которой представлена на рисунке 1.

Константа скорости суммарной реакции и средняя массовая скорость выгорания образца вычисляется, исходя из кинетических уравнений:

$$\ln(m/m_0) = -k\tau$$

$$\upsilon_m = (m_0(1-e^{-k\tau})/F\tau)\ [г/м^2 \cdot мин],$$

где $\ln(m/m_0)$ – логарифм отношения конечной массы к исходной массе образца; k – константа скорости термической деструкции; τ – общее время деструкции образца, мин.; F – площадь поверхности образца, $м^2$. По результатам испы-

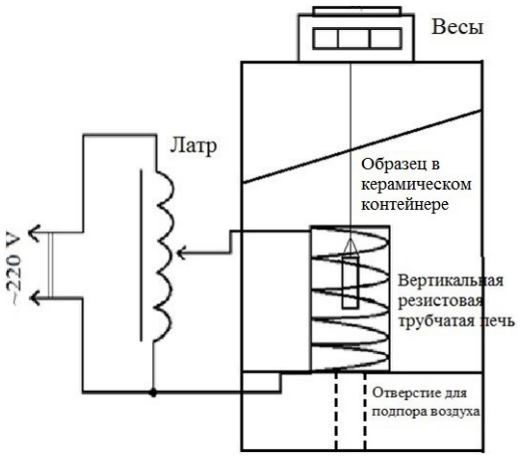


Рис. 1. *Схема установки «Вертикальная резистивная трубчатая печь»*

таний строится графики зависимости $\ln(m/m_0)$ от времени. Вычисляют k по tg угла наклона касательной, проведенной в любой точке к графику потери массы образцов:

$$k=a/b$$

На рисунке 2 приведен результат исследования термической деструкции линолеума марки «TRAVERINE»:

Средняя массовая скорость выгорания образца линолеума «TRAVERTINE» составила:

$$k=a/b=0{,}283 \text{ г/ мин.}$$

$$\upsilon_m=(m_0(1-e^{-k\tau})/F\tau)=42{,}191 \text{ [г/м}^2\bullet\text{мин.]}$$

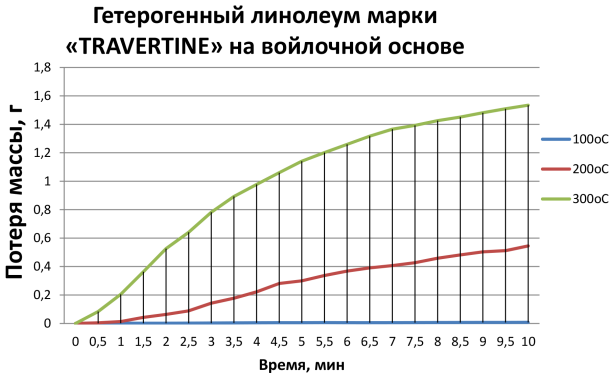


Рис. 2.

Заключение

Данный метод является простым и доступным, может применяться в пожарно-технической экспертизе при установлении очага и динамики развития пожара. Так же он позволяет с определенной точностью определить поведение твердых горючих полимерных материалов при нагревании до различных температур, дать количественную оценку степени термического поражения различных материалов и оценить скорость термической деструкции горючих полимерных материалов. Метод термогравиметрии можно использовать и в других целях.

Список литературы

1. *Андреева Е.Д., Принцева М.Ю., Кондратьев С.А., Чешко И.Д / под ред. Проф. И.Д. Чешко.– М.: ВНИИПО, 2013.– Применение термического анализа при исследовании и экспертизе пожаров: методические рекомендации.*
2. *Дудеров Н.Г. Применение термического анализа в расследовании причин возникновения пожаров.– М.: ВНИИПО, 1990.*
3. *Егунов В.П. Введение в термический анализ.– Самара: СамВен, 1996.– 270с.*

Секция 9 Химия и химическая технология (для школьников)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МАКРОПОРИСТЫМИ КРИОГЕЛЯМИ

Д.Е. Абдуахитов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Т. Динжуманова

Филиал «Назарбаев Интеллектуальная школа физико-математического направления города Семей» автономной организации образования «Назарбаев Интеллектуальные школы»
071400, Республика Казахстан, ВКО, Семей, мкр. Карагайлы 1, info@sm.nis.edu.kz

В последние годы постоянно возрастает интерес к полимерным криогелям не только как к объектам научного исследования, но и как к перспективным материалам для решения прикладных задач. Диапазон областей применения методов криотропного гелеобразования и получаемых при этом гелевых материалов весьма широк [1]. Макропористые полимерные материалы широко используются в биотехнологии и биомедицине [2]. Применение криогелевых сорбентов для очистки воды от красителей проведено в работах [3–4], в которых показана высокая эффективность данного вида материалов при очистке сточных вод от красителей. Макропористые амфотерные криогели отличаются наличием изоэлектрической точки – значения pH, при котором количество положительно заряженных групп входящих в полимерную цепь равно количеству отрицательно заряженных групп [5]. Целью работы было

определение количества сорбирующей способности макропористого амфотерного криогеля – диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ-МАК) по отношению к: 1) поверхностно-активным веществам (ПАВ) – цетилтриметиламмонию хлористому (ЦТМАХ) и додецилбензилсульфонату натрия (ДДБСNa); 2) красителям: метиловому оранжевому (МО) и метиленовому синему (МС). Задачами исследования были: определение изоэлектрической точки криогеля, методом измерения диаметра среза криогеля при различных значениях pH окружающего раствора, проведение сорбции МС и МО при разных значениях pH на криогеле, проведение десорбции связанного красителя при pHИЭТ.криогеля. Для проведения исследований были приготовлены растворы МС и МО с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в буферных растворах с pH 5,3 для МО и pH 9,5 для МС. В объеме 10 мл они были пропущены через криогель, который располагали в специальной установке. Сорбция красителей проводилась при таком значении pH, при котором криогель заряжался противоположно сорбируемому веществу. Десорбцию сорбированных веществ проводили путем пропускания буферного раствора. Соответствующего pHИЭТ криогеля при этом, происходило высвобождение ранее связанных молекул красителя криогелем, в результате так называемого изоэлектрического эффекта. Концентрацию красителей определяли спектрофотометрически на приборе Specord 210 plus, для МС при длине волны 668 нм, а для МО при $\lambda = 505$ нм. По разности концентраций красителя до и после контакта с сорбентом определяли удельную сорбцию красителей на криогеле по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_M \cdot M \cdot V \cdot 1000}{m}$$

где Γ – удельная адсорбция, мг/г; C_M – молярная концентрацияраствора красителя, моль/л; M – молярная масса красителя, г/моль; V – объем раствора красителя, прошедший через криогель, л; m – масса криогеля, г.

Десорбцию красителей производили путем пропускания через установку буферных растворов с рНИЭТ криогеля и рН сорбции.

Результаты исследований показали, что удельная сорбция красителей на криогеле невелика, однако десорбция в рНИЭТ криогеля составляет не менее 94%. Что позволяет легко осуществлять регенерацию криогелей и многократно применять их в качестве сорбентов красителей при очистке сточных вод.

Список литературы

1. *G.S. Tatykhanova, A.N. Klivenko, G.M. Kudaibergenova, S.E. Kudaibergenov, Macromol. Symp., 2016.– 363.– 1.*
2. *Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии, 2002.– №71.– С.559.*
3. *Sahiner N., Demirci S. PEI-based hydrogels with different morphology and sizes: Bulkgel, microgel, and cryogel for catalytic energy and environmental catalytic applications // European polymer journal, 2016.– Vol.76.– P.156–169.*
4. *Sahiner N., Yildiz S., Allohedan H. The resourcefulness of p(4-VP) cryogels as template for in situ nanoparticle preparation of various metals and their use in H-2 production, nitro compound reduction and dye degradation // Applied catalysis b-environmental, 2015.– Vol.166.– P.145–154.*
5. *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Рафиков С.Р. Свойства растворов и комплексообразование амфотерных полиэлектролитов // Успехи химии, 1991.– Т.60.– №4.– С.835–851.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЭФИРОВ НОРБОРНЕНОВЫХ КИСЛОТ

И.И. Аксенов[1], А.Г. Зайкова[2]

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Мананкова

[1]Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, ilyushka1817@yandex.ru

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

Получение полимеров – сложный процесс. Стоит ответственно подходить как к выбору методики, так и сырья. Естественно, для того чтобы полимер было бы выгодно производить в промышленных масштабах следует использовать доступное сырье. Примером такого сырья является дициклопентадиен (далее ДЦПД), который является побочным продуктом нефтепереработки. Побочные жидкие продукты пиролиза содержат до 50% ДЦПД. К тому же в настоящее время наблюдается повышенный интерес к ДЦПД, являющимся хорошим сырьем для метатезисной полимеризации, в результате которой получается полидициклопентадиен (полиДЦПД) – конструкционный материал, обладающий высокой прочностью [1, 2].Также перспективными материалами для получения новых полимерных материалов являются эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Полимеры на их основе обладают хорошими физико-механическими свойствами, устойчивостью к окислению, температурным воздействиям, являются нетоксичными материалами и имеют широкий спектр применения – от резины, до линз [3, 4]. Иссле-

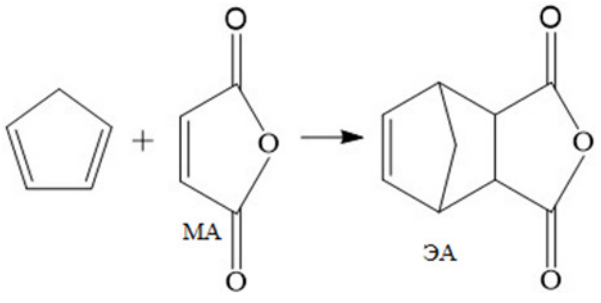


Рис. 1. *Реакция образования эндикового ангидрида*

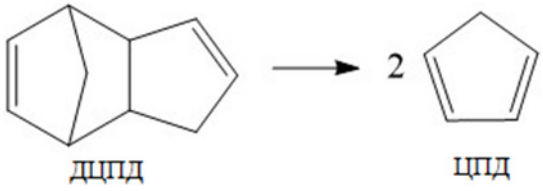


Рис. 2. *Реакция образования ЦПД*

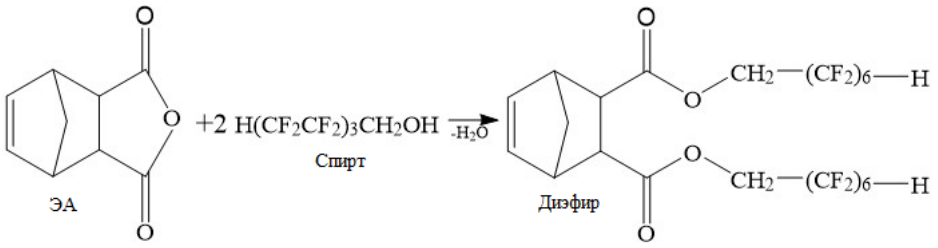


Рис. 3. *Реакция образования диэфира эндикового ангидрида*

дования по полимеризации данных мономеров дает возможность получать совершенно новые материалы с уникальными свойствами, что позволит разнообразить рынок полимеров.

Цель работы – отработать метод получения ангидрида 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и диэфиров на его основе.

Эндиковый ангидрид получали по реакции Дильса-Альдерапри взаимодействии циклопентадиена (ЦПД) и малеинового ангидрида (далее МА), (рисунок 1) [5]. МА и ЦПД являются относительно дешевым сырьем: МА получают окислением н-бутана (продукт нефтепереработки), а ЦПД обратной реакцией Дильса-Альдера из ДЦПД (рисунок 2). Структура ЭА подтверждена результатами ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии.

Далее проводили реакцию этерификации полученного ЭА с полифторированным спиртом $H(CF_2CF_2)_3CH_2OH$ при добавлении фосфорной кислоты в качестве катализатора (рисунок 3).

Получены кристаллы кремового цвета с температурой плавления 85 °С.

Список литературы

1. *Седова С.Н. Дисс. ... к.х.н.– Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2011.– 22с.*
2. *Лиакумович А.Г. и др. // Вестник Казанского технологического университета, 2012.– Т.15.– №20.– С.144–147.*
3. *Боженкова Г.С. Дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский национальный исследовательский политехнический университет, 2016.– 125с.*
4. *Крищик О.В. Дисс. ... к.х.н.– Днепропетровск: Днепропетровский национальный университет, 2002.– 220с.*
5. *Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера.– М.: Мир, 1968.– 134с.*

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ROMP ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Е.В. Ащеулова[1], В.Н. Петлина[1], В.А. Пылев[2], Н.А. Смирнова[2]
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

[1]Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, ash-lisetta@yandex.ru

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

Полимеры являются неотъемлемой частью жизни современного общества. Без полимеров не возможно развитие науки. Полимер – это общее название, данное широкому классу веществ, которые в свою очередь делятся на более узкие группы, подгруппы, типы, подтипы и т.д. в зависимости от строения и применения.

В современном обществе постоянно расширяется спрос на высокомолекулярные соединения как на уже активно используемые и получаемые в производстве, так и на совершенно новые, способные решать те или иные задачи. Особое значение приобретают полимеры обладающие хорошими термостойкими и механическими свойствами.

В качестве полимеров, используемых для создания конструкций с высокой температурой эксплуатации часто используют циклоцепные полимиды. В качестве мономеров для их получения часто используют циклические полифунк-

циональные кислоты, сложные эфиры и ангидриды соответствующих кислот, амины. В настоящее время существует достаточно узкий набор исходных мономеров вышеописанного вида. Поэтому получение новых перспективных мономеров и полимеров на их основе может расширить границы применения полиимидов [1].

Целью данной работы является синтез ряда полимеров методом ROMP из 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-алкилацетатов, которые содержат в своей структуре норборненовую, эфирную и имидную группы (рис. 1).

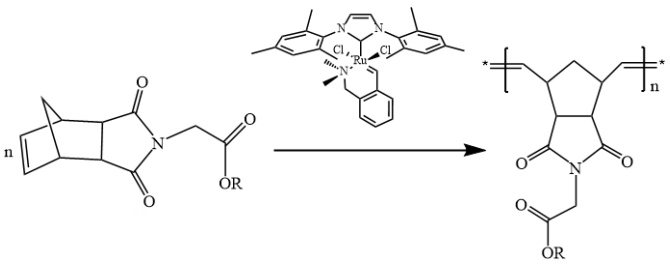


Рис. 1. *Реакция ROMP полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбосиимид-N-алкилацетатов катализатором R – CH_3, C_2H_5, C_3H_7, изо-C_3H_7, C_4H_9, изо-C_4H_9*

Полимеризацию проводят на масляной бане в инертной атмосфере азота (рис. 1). Для этого, определенное количество мономера растворяют в толуоле в таком количестве, чтобы получился 10% раствор. После этого добавляют раствор катализатора в толуоле такой концентрации, чтобы конечное отношение катализатор : мономер по массе составляло 1 : 5000. В качестве инициатора полимеризации использовали рутениевый катализатор Ховейды-Граббса второго поколения [2].

Далее реакционную массу при перемешивании нагревают до 60 °С и выдерживают в течении 30 минут. Затем температуру повышают до кипения растворителя (температура кипения толуола 110,7 °С) и выдерживают еще в течении двух часов. После окончания полимеризации реакционную массу охлаждают и высаживают полимер в 5-кратный избыток н-гексана. Полученный осадок полимера отфильтровывают и сушат. Далее взвешивают полимер и рассчитывают выход.

Следует отметить, что в данных условиях полимеризации, наибольший выход полимеров наблюдался с использованием 5-норборнен-2,3-дикарбосиимидов-N-бутилацетатов, как нормального, так и изо-строения. Наименьшее количество полимера получено при полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбосиимида-N-метилацетата.

Список литература

1. *Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.– СПб.: Профессия, 2006.– 624с.*
2. *Боженкова Г.С. Дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 125с.*

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НЕФТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ

М.С. Басалаева

Научные руководители – педагог дополнительного образования А.В. Егошина;
к.х.н., с.н.с. О.В. Ротарь

Муниципальное автономное образовательное учреждение дополнительного образования Центр дополнительного образования «Планирование карьеры» г. Томска
634028, Россия, г. Томск, ул. Смирнова 28, стр.1, cpcpk@mail.ru

Ликвидация последствий после аварийного разлива нефти, нефтепродуктов и органических веществ, можно отнести к наиболее проблемной задачи охраны окружающей среды. Основным способом, используемым для решения проблем, возникающих в связи с разливом нефти, является сорбция [1]. При выборе сорбента необходимо учитывать не только основные показатели как нефтепоглощение, адсорбция, плавучесть, но и способы утилизации использованного сорбента.

Эффективность сорбентов зависит от количества в материале целлюлозы, ее кристалличности, площади удельной поверхности и степени полимеризации. Наличие гидрофобных компонентов (лигнин, битумы, пектины, воски) при-

Таблица 1. Характеристики исходного и модифицированного сорбентов

Сорбент	Адсорбция, мг/г	Нефтеемкость, г/г	Плавучесть, ч.
Nature Corby	111	12,5	48
Sphagnum Dill (исходный)	90	3,7	72
Ацетилированный мох	114	13	220
Модифицированный соляной кислотой	100	4,7	96
Sphagnum Dill (250 °C)	115	8,5	196
Sphagnum Dill (–20 °C)	110	5,5	148

дает сорбентам водоотталкивающие свойства. В последнее время, для ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды, активно применяют так называемы нефтесорбенты.

Целью данного исследования является направленное модифицирование торфяного мха (*Sphagnum*) и изучению свойств полученного материала по трем показателям: адсорбционная способность, нефтеемкость и плавучесть.

В экспериментальной части проводились исследования различных свойств как исходных сорбентов, так и модифицированных.

Для оценки адсорбционной активности использовали стандартную методику [2], в которой за меру активности принимается количество метиленового голубого, поглощенного из раствора навеской сорбента.

Для увеличения плавучести сорбента, а также его нефтеемкости, была проведена гидрофобизация сорбента. По способу действия модификацию можно разделить на физическую (замораживание карбонизация) и химическую (обработка раствором уксусного ангидрида, обработка раствором соляной кислоты).

Из таблицы 1 видно, что наиболее эффективная модификация является обработка сорбента уксусным ангидридом. У сорбента, модифицированного уксусным ангидридом нефтеемкость увеличилась в 3,5 раза. Плавучесть такого сорбента возросла до 220 часов, что составляет 9 дней. Установлено, что, величина адсорбции модифицированного мха по сравнению с исходным увеличилась в 1,5 раза.

Список литературы

1. *Артемьев А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений.– М.: Вода: химия и экология, 2008.– С.19–25.*
2. *Архипов В.С. Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология первичной и глубокой переработки нефти и газа» специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.– 28с.*

СРАВНЕНИЕ МАРМЕЛАДА РАЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.И. Бебек
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Мы не представляем свою жизнь без сладостей. Для многих любимым видом сладкого является мармелад. В настоящее время в торговой сети реализуется огромное разнообразие мармелада.

Возникла проблема исследования: что представляет собой мармелад с химической точки зрения? Различен ли по составу мармелад разного производства?

Объект исследования: состав и свойства мармелада разного производства.

Предмет исследования: зависимость свойств мармелада от его состава.

Цель исследования: установить сходство и

различие в составе мармелада разного производства, выявить влияние состава мармелада на его свойства.

Задачи исследования:

1. Изучить научно – популярную литературу о составе и свойствах мармелада.
2. Изучить химический состав компонентов мармелада.
3. Провести эксперимент по изучению свойств мармелада: качественные реакции на компоненты, pH водной вытяжки мармелада, отношение к воде, нагреванию.
4. Выявить в процессе анкетирования популярность мармелада и знание его состава.
5. Получить консультацию у медицинских работников о вреде и пользе мармелада.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что мармелад разного производства незначительно отличается по химическому составу, так как приготовлен на основе одного желирующего компонента и сахара, отличия лишь в ароматических и вкусовых добавках.

Актуальность исследования состоит в том, что нужно уметь выбирать мармелад, разбираться в составе компонентов, указанных на упаковке для приобретения полезных продуктов питания.

В теоретической части работы была изучена история открытия мармелада, его получение, состав.

В экспериментальной части работы сравнили состав и свойства шести образцов мармелада разного производства. Были сравнены органолептические свойства изучаемых образцов: запах, цвет. Путем проведения дегустации мармелада сравнили вкусовые качества.

Проведен эксперимент на отношение к воде, на выявление красителей натуральных и синтетических, качественные реакции на крахмал, белок, углеводы, определено значение PH водной вытяжки мармелада.

Анкетирование показало, что школьники больше отдают предпочтение жевательному мармеладу, чем желейному, а взрослые – наоборот. Большинство школьников не обращают внимания на состав продукта, указанного на этикетке и не знают, из чего изготовлен мармелад. Медицинские работники не считают мармелад вредным, в нем нет жиров, а желирующие компоненты пектин и агар-агар имеют много полезных свойств для организма. Популярный у детей жевательный мармелад полезнее жевательной резинки.

Гипотеза исследования не подтвердилась. В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Состав мармелада разного производства значительно различается по ингредиентам.
2. Желирующий компонент мармелада не всегда одинаков, есть мармелад на основе агар-агара (углевод), пектина (белок), желатина (белок) и на основе смешанных компонентов.
3. В зависимости от сорта мармелада добавляют разные красители (натуральные и искусственные), ароматизаторы и регуляторы кислотности.
4. Состав и свойства мармелада значительно влияют на потребительские качества.
5. При покупке мармелада необходимо изучать состав продукта, делать выбор в пользу мармелада, который для конкретного человека будет более полезен.

Список литературы

1. *Агар.– http://www.xumuk.ru/encyklopedia/20.html.*
2. *Пектины.– http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3207.html.*
3. *Желатин.– https://sostavproduktov.ru/produkty/myasnye/subprodukty/zhelatin.*
4. *История появления мармелада.– http://ruspravda.info/Istoriya-poyavleniya-marmelada-28523.html.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ-ИОДИРОВАНИЯ

В.В. Бондарюк, М.Р. Батюк
Научные руководители – аспирант И.А. Миронова; учитель химии А.М. Рагимова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
Академический лицей имени Г.А. Псахье
634049, Россия, г. Томск ул. Вавилова 8

Актуальность работы

Соли иодбензолсульфокислот являются субстратами или исходными веществами для получения окислительных реагентов на основе поливалентного йода, которые используются для различных химических превращений: окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов соответственно.

Их перспективность заключается в том, что они будут проявлять наибольшую активность в реакциях окисления по сравнению с уже известными реагентами, такими как IBX и DMP, поскольку содержат в себе сильную электроноакцепторную группу (сульфо-группу).

Цель

Поиск оптимального метода получения солей 2-иодбензолсульфокислот на примере реакций диазотирования-иодирования.

Свое исследование мы провели на основе реакции диазотирования-иодирования, так как соли диазония, которые являются промежуточным продуктом реакции, считаются перспективными «строительными блоками» в области органического синтеза и через них намного проще получить необходимые иод-производные.

Диазотирование – взаимодействие ароматических аминов с HNO_2 с образованием ароматического диазосоединения.

Реакция замещения диазониевой группы анионом галогена (другой фуикциональной группой) с образованием замещенных аренов была открыта Т. Зандмейером в 1884 году.

Исследование основано на двух методиках:

1. С использованием п-толуолсульфокислоты, йодида калия, нитрита натрия.
2. С использованием нитрита натрия, йодида калия, соляной кислоты, а также гидрокарбоната натрия.

В ходе синтеза по обеим методикам получаем кристаллическое вещество, цвет которого варьируется от белового до светло-желтого. Более выгодной является первая методика, так как синтез занимает меньшее количество времени, а выход в среднем на 10% больше.

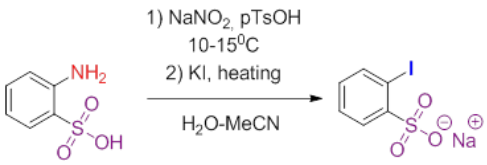


Схема 1.

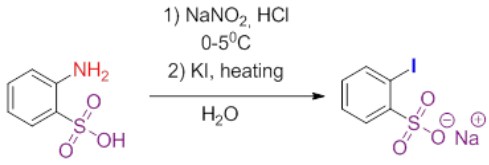


Схема 2.

Список литературы

1. *Frigerio, M. et al. // J. Org. Chem., 1999.– 64.– 4537−4538.*
2. *Krasnokutskaya E.A. et al. // SYNTN., 2007.– 1.– 81–84.*
3. *Ishihara K. et al. // JACS, 2009.– 131.– 251–262.*

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПЛАНШЕТ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ ПО ХИМИИ

И.А. Волгин[1], Н.Л. Килин[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока[2]

[1]Муниципальное автономное образовательное учреждение СОШ №43
634063, Россия, г. Томск, ул. Новосибирская 38, volgina_t@mail.ru

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

Химия является дисциплиной естественнонаучного цикла и входит в обязательную программу обучения средней школы. Большинство школьников относят эту дисциплину к разряду одной из самых сложных. Особенно трудны в понимании химические законы и закономерности, которые на уроках химии зачастую изучают только теоретически.

Практические занятия проводятся очень редко, ведь на химию в средней школе отводится всего 2 часа в неделю, поэтому закрепление теории на практике ограничивается лишь демонстрацией опытов, которые выполняет сам учитель химии. Но в этом случае не происходит приобретение учащимся навыков проведения эксперимента и анализа (или интерпретации) полученных данных. А для того, чтобы, имея в запасе всего 45 минут, учитель смог вовлечь в процесс обучения химии и привить ученикам навыки самостоятельного проведения эксперимента, необходимо специальное, мобильное, доступное и безопасное оборудование.

Поэтому идея создания современного многофункционального устройства для проведения опытов и экспериментов по химии является актуальной.

Данное устройство представляет собой лабораторный планшет, который разработан с использованием программного обеспечения фирмы Atmel. К планшету могут быть подключены различные датчики физических величин, замеряющих, например: водородный показатель (pH), концентрацию различных ионов, температуру среды, электропроводность, интенсивность окраски растворов и т.д.

Работа на планшете осуществляется посредством графического интерфейса, который имеет возможности выбора темы лабораторного или практического занятия, типа датчика, параметров ввода и вывода текущих результатов.

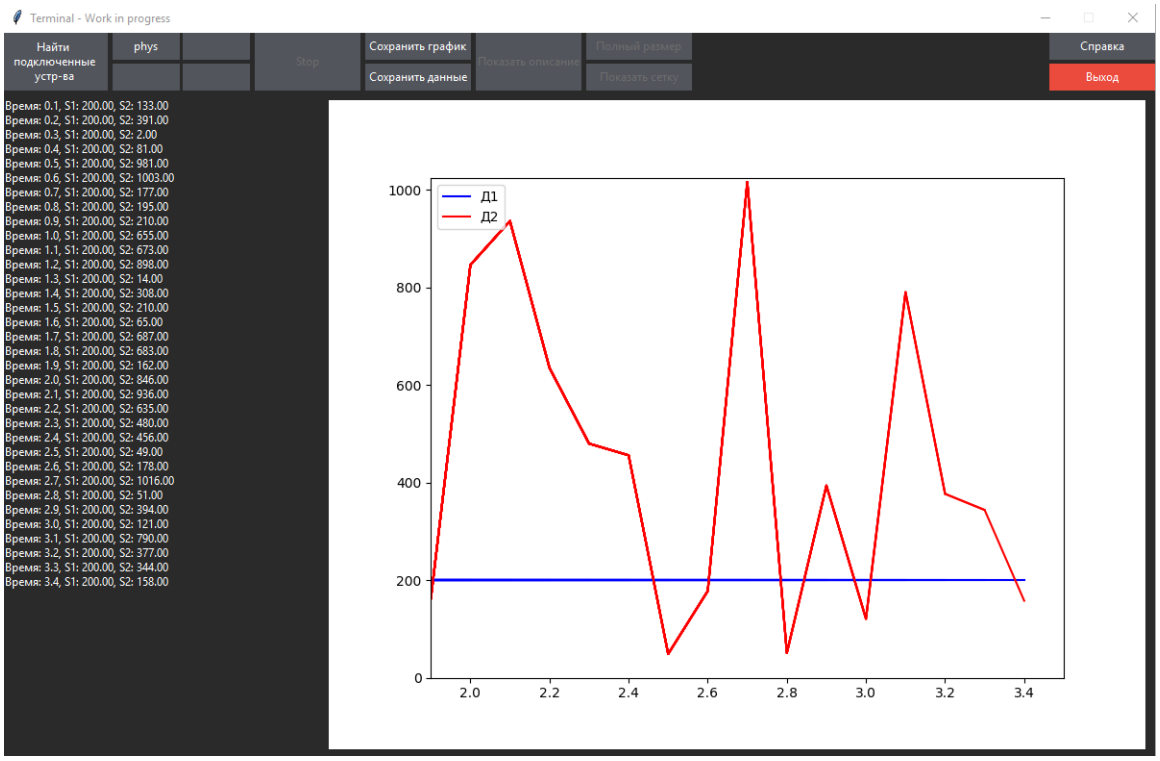


Рис. 1. *Результаты измерений в виде графика*

Итоговые результаты измерений могут выводиться на экран, либо в виде цифр, либо в виде графиков (рис. 1). Код данного интерфейса создан на языке программирования ‘C. При необходимости, накопившиеся результаты измерений могут быть сохранены на внешний носитель (например, SD-карту) и в дальнейшем обработаны на других цифровых устройствах: компьютере, смартфоне или планшете.

При помощи языка программирования Python, с использованием дополнительных библиотек, разработано программное обеспечение, позволяющее осуществлять более тонкие настройки проведения опытов (продолжительность, частота замера показателей, диапазон измерений и т.д.), получения и обработки экспериментальных данных. Это позволит также организовать связь (или общение) лабораторного планшета с компьютером.

Данный лабораторный планшет обладает следующими преимуществами:

1) многофункциональность – возможность параллельного подключения разнообразных датчиков физических величин;

2) автономность – наличие аккумуляторной батареи, позволяющей работать без подключения к сети достаточно продолжительное время;

3) комфортность – встроенный экран с простым и понятным в использование графическим интерфейсом;

4) малогабаритность – повышенная мобильность и доступность, позволяет проводить эксперименты не только в помещениях, но и в полевых условиях.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

СИНТЕЗ 1,2-(АЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНОВ ДВОЙНЫМ АЛКИЛИРОВАНИЕМ АЗОЛОВ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Е.Г. Гаранина

Научный руководитель – старший преподаватель В.В. Матвеевская

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

Томская обл., ЗАТО Северск, ул. Солнечная 21, кв.24, gardunja@gmail.com

Химия N-гетероциклических лигандов является одной из наиболее бурно развивающихся областей. Представителями таких соединений являются диазолилалканы и различные их функциональные производные.

Соединения, содержащие в своем составе азольные фрагменты, широко используются ввиду своей высокой биологической активности. В связи с этим особенно интересны соединения содержащие несколько таких азотсодержащих циклов. Кроме того, бис(азолил)алканы могут выступать в качестве активных хелатирующих агентов для получения широкого ряда координационных соединений. Координационные свойства таких соединений обусловлены наличием двух атомов азота, которые способны координировать атомы металлов бидентатно с образованием устойчивых комплексов.

Несмотря на перечисленные выше достоинства азолилалканов, методы их синтеза и химические свойства мало изучены, а практически все описанные в литературе методы синтеза сопряжены с использованием сухих растворителей, катализаторов межфазного переноса или гидридов металлов. В связи с этим, актуальной с научной и практической точки зрения является задача разработки простых и эффективных методов получения бис(азолил)алканов.

В данной работе рассмотрен синтез 1,2-(имидазол-1-ил)этана и 1,2-(индазол-1-ил) этана как представителей класса соединений азолсодержащих лигандов с гибкими углеводородными линкерами.

1,2-(имидазол-1-ил)этан был получен по реакции двойного алкилирования имидазола действием дибромэтана в суперосновной среде KOH/ДМСО. Нами был получен продукт замещения двух атомов брома на 2 имидазольных цикла. Выделение целевого продукта из реакционной смеси мы проводили выпариванием реакционной смеси с последующей экстракцией из твердой фазы этилацетатом.

Таким образом, нами был осуществлен успешный синтез 1,2-(имидазол-1-ил)этана по

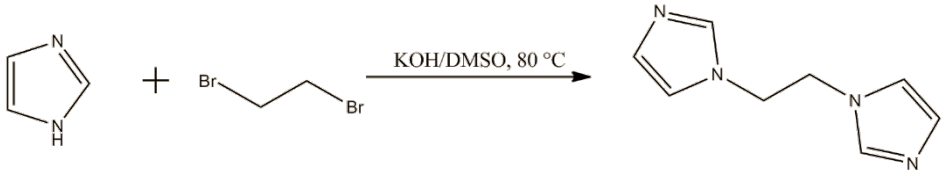


Схема 1. *Синтез 1,2-(имидазол-1-ил)этана*

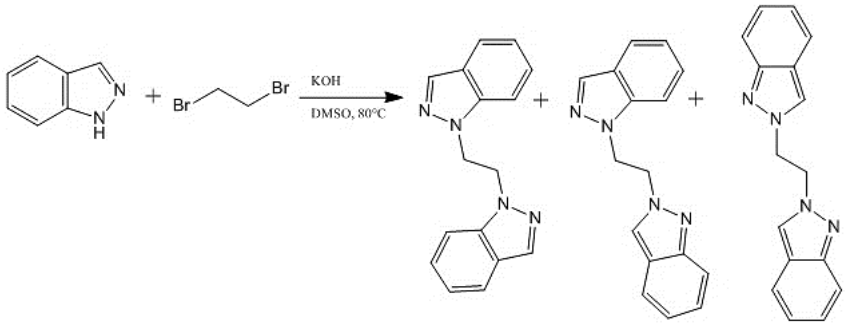


Схема 2. *Синтез 1,2-(индазол-1-ил)этана*

разработанной нами методике.

1,2-(индазол-1-ил)этан был получен по реакции двойного алкилирования индазола действием 1,2-дибромэтана в суперосновной среде КОН/ДМСО. Мы получили смесь изомеров 1,2-(индазолил)этанов. Такой результат объясняется тем, что индазол может существовать в виде двух таутомеров (1*H* и 2*H*).

Таким образом, нами была показана возможность применения метода двойного алкилирования в суперосновной среде для синтеза трех изомеров 1,2-(индазолил)этана и 1,2-(имидазолил)этана.

Список литературы

1. *Lopez M.C., Claramunt R.M., Ballesteros P.: J. Org. Chem., 1992.– 57.– 19.– P.5240–5243.*
2. *Pandey J., Vinod K. Tiwari, Shyam S. Verma, Vinita Chaturvedi, S. Bhatnagar, S. Sinha, A.N. Gaikwad, Rama P. Tripathi: Eur.J. Med.Chem., 2009.– 44(8).– P.3350–3355.*

ПРИМЕНЕНИЕ РЯСКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

А.О. Довгенко[1]
Научный руководитель – педагог дополнительного образования Л.Р. Хаялиева[2]
[1]МАОУ ООШ№ 27
634024, Россия, г. Томск, ул. 5-ой Армии 24
[2]Центр «Планирования карьеры»
634059, Россия, г. Томск, ул. Смирнова 28/1,iliya.khayalieva@mail.ru

Основным компонентом важнейших конструктивных материалов (сталь и чугун) является железо. Использование железа нашло применение во многих сферах промышленности и сельскохозяйственной деятельности, в приборостроении и в быту, что приводит к образованию стоков, где железо присутствует как в ионной форме, так и в виде сложных, трудно разрушаемых неорганических комплексов.

Железо и ее производные оказывают угнетающее действие на живые организмы, поэтому их предельно-допустимые концентрации (ПДК), например, в питьевой воде в водах рыбохозяйственного значения, жестко регламентируются (ПДК, мг/л): Fe^{2+} – 0,01, Fe_2O_3 – 0,5, $FeSO_3$ – 0,4 [1]. Также железо способствует возникновению аллергических реакции и кожных заболеваний.

В связи с этим, необходимо совершенствовать экономически эффективные и экологически безопасные методы очистки промышленных сточных вод от железа, которое помимо прочего

является еще и ценным ресурсом.

Одним из перспективных способов очистки стоков является использование различных макрофитов, способных аккумулировать в себе такие загрязнители как: биогенные элементы, тяжелые металлы, пестициды и др [2]. К макрофитам относят водные цветковые растения и ряд высших водорослей, которые погружаются в толщу воды или плавают на ее поверхности. Среди свободноплавающих растений наиболее распространенной является ряска малая (*Lemna minor L.*) – многолетнее растение [3], представляющее собой темно-зеленое листовидное тельце диаметром 3–5 мм от которого отходит одиночный корешок и обитающее в водоёмах со стоячей и медленно текущей водой практически во всех странах мира с умеренным климатом [4].

Целью данной работы являлось определение возможности использования ряски (*Lemna minor*), произрастающей на болотах Томского района, для очистки воды от ионов железа.

Исследования проводились следующим образом: в два полимерных прозрачных лотока с крышкой наливали водопроводную воду, заселяли ряску, которая закрывала около 50% водной поверхности. Первый лоток – контрольный (содержал только ряску), второй – помимо ряски, содержал железо с концентрацией 12 мг/л (в пересчете на Fe^{2+}). Эксперименты проводились в течение двух месяцев. Лотки находились в отапливаемом помещение при естественном освещении. За ходом эксперимента следили, фиксируя внешние изменения растительного покрова и определяя содержание ионов железа в воде методом спектрофотометрии. В результате определили, что ряска малая действительно является природным биоиндикатором чистоты любого водоема. Так как в течение нескольких дней наблюдали значительные внешние изменение состояния биомассы.

Во 2 лотке, где со временем с небольшой частью биомассы произошли необратимые процессы: постепенное исчезновение яркости окраски листа, утончение корня и как следствие отмирание, как подводной, так и надводной части растения. Однако у большей части растительного покрова во 2 лотке, несмотря на ухудшение состояния листа, увеличилась его корневая система, при этом содержание Fe^{2+} в воде уменьшилось. В контрольном лотке ряска также постепенно теряла первоначальную окраску и к концу эксперимента по большой части пожелтела и частично высохла. Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования *Lemna minor* для очистки (или доочистки) сточных вод от ионов железа.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

Список литературы

1. *Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. №20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.*
2. *Саксин Б.Г., Крупская Л.Т. Роль болотных систем в очистке стоков горных предприятий Дальнего Востока // Горный журнал, 2004.– №2.– С.76–78.*
3. *Арефьева А.А, Ольшанская Л.Н., Русских М.Л. // Вестник ХНАДУ, 2011.– №52.– С.64–68.*
4. *Валиев Р.Ш. Дисс.канд. биол. наук. Саратов: Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.– 216.– 145с.*

СОДЕРЖАНИЕ ВИТАМИНА С В СОКАХ И ФРУКТАХ

П.О. Доманова, К.Д. Шпиталенко
Научный руководитель – учитель химии Е.Н. Лысакова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
средняя общеобразовательная школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 10, domapolina@gmail.com

Витамин С является одним из биологически активных изомеров аскорбиновой кислоты. В организмах растений и большинства животных он синтезируется из гексоз (глюкозы, галактозы). Однако, организм человека не способен к синтезу витамина С, в связи с чем его поступление возможно только вместе с пищей.

Согласно литературным данным [1], данный витамин участвует в регулировании окислительно-восстановительных процессов, углеводного обмена, свертываемости крови, повышает устойчивость к инфекционным заболеваниям. Нормы потребления витамина С для детей и взрослых составляют от 30 до 90 мг/сутки, в зависимости от возраста [2].

Нам стало интересно, какие фрукты являются рекордсменами по содержанию данного витамина, и содержат ли его фруктовые соки, широко представленные на витринах супермаркетов.

Цель работы: исследование фруктов и фруктовых соков популярных торговых марок (ТМ) на содержание витамина «С».

Задачи исследования: провести экспериментальное исследование свежих фруктов и изготовленных из них фруктовых соков, продающихся на прилавках магазинов, на содержание витамина С, соотнести полученные данные с литературными; на основании проведённого исследования подготовить рекомендации по употреблению витамина С и продуктов его содержащих.

На первом этапе работы нами был проведен социологический опрос с использованием метода случайной выборки. По результатам анкетирования 50 школьников 8–11 класса были выявлены наиболее часто употребляемые фрукты и фруктовые соки: 19,6% опрошенных отметили, что предпочитают цитрусовые, 37% регулярно употребляют свежевыжатый апельсиновый сок; 18,1% респондентов выделили яблоки, а 23,9% – яблочный сок.

Среди соков промышленного производства большинство опрошенных отметили сок «Добрый» (25,5%) и «Фруктовый сад» (21,3%). Данные фрукты и фруктовые соки были выбраны нами для дальнейшего экспериментального исследования. Существует распространенное мнение, что одним из богатых витамином С фруктов, является киви. Несмотря на то, что данный фрукт практически не встречался в ответах школьников, мы решили добавить его к объектам исследования.

Для количественного определения содержания витамина С в указанных объектах был выбран метод йодометрического титрования, основанный на восстановительных свойствах аскорбиновой кислоты.

Как видно из полученных результатов (табл. 1), лидером нашего исследования по содержанию витамина С оказался свежевыжатый апельсиновый сок: он содержит 61,7 мг витамина С на 100 г продукта, что составляет 68% от суточной нормы человека.

Апельсиновые соки промышленного производства по содержанию витамина С уступают свежевыжатому почти в 3 раза.

Вопреки ожиданиям, в свежевыжатом соке киви содержание витамина С значительно ниже указанного в литературных данных (180 мг на 100 г продукта), что, вероятно, свидетельствует о том, что данный фрукт «залежался» на витринах магазина.

Таблица 1. Результаты исследования на содержание витамина С (г/л) в соках и фруктах

Свежевыжатый сок			Пакетированный сок					
			ТМ «Добрый»			ТМ «Фруктовый сад»		
яблоко	апельсин	киви	яблоко	апельсин	мультифрукт	яблоко	апельсин	мультифрукт
0,123	0,617	0,346	0,123	0,209	0,123	0,111	0,214	0,185

Следует отметить, что свежевыжатый и приобретенные в магазине яблочные соки незначительно отличаются по содержанию витамина С, а, значит, могут в равной мере служить источником данного витамина для человека.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

Список литературы

1. *Крохалева С.И., Шабанов Д.С. Количественное определение и анализ содержания витамина С в продуктах питания / Вестник ДВГСГА. Естественнонаучные знания, 2010.– №2(6).– С.64–71.*
2. *Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. Методические рекомендации. МР 2.3.1.2432-08.*

СРАВНЕНИЕ НЕФТИ С МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОЛЕЙНИКОВСКОЕ, ПРИРАЗЛОМНОЕ И ИМ. В. ФИЛАНОВСКОГО ПО СОСТАВУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

В.Д. Кожущенко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.А. Очередко

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение СОШ №36
Россия, г. Астрахань, ул. 1-я Первозная 94, vlad.kozhushchenko@mail.ru

Актуальность

Работа посвящена ценности нефти. Она несет как теоретическую, так и практическую значимость. Нефть – это «черное золото». Это выражение известно всем – от малого до старого. Сейчас невозможно представить жизнь без нефти, и, можно утверждать, что мы полностью от нее зависим. Ведь практически все, что мы видим вокруг, сделано именно из нее. На протяжении XX века и в XXI веке нефть является одним из важнейших для человечества полезных ископаемых. Нефть является источником многих вещей, применяемых в быту – это пластмасс, медикаменты, бензин и много другое. Нефть была, есть, и, скорей всего, будет считаться основным источником энергии [1].

Цель работы

Провести сравнительный анализ состава и свойств нефти с различных месторождений.

Задачи

Выбрать и исследовать нефть с месторождений, расположенных в различных регионах, по следующим показателям: плотность, вязкость, фракционный состав, содержание хлористых солей. Сравнить нефти по исследуемым показателям.

Гипотеза исследования

Если месторождения будут расположены в различных районах, то нефти будут иметь разные состав и свойства, а если нефти, месторождения которых расположены в одном районе, будут иметь сходные свойства и состав.

Объекты исследования

Нефть с месторождений им. В. Филановского, Олейниковского и Приразломного.

Предметы исследования

Плотность, вязкость, фракционный состав, содержание хлористых солей.

Методика эксперимента

Основными физическими свойствами нефти являются плотность и вязкость. Плотность нефти определяли пикнометром и ареометром по ГОСТ 3900-85 [2]. Вязкость определяли вискозиметром Пинкевича ВНЖ с диаметром капилляра 1,41 мм по ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94) [3].

Одним из показателей компонентного состава нефти является содержание в ней хлористых солей, обладающих коррозионной активностью. Содержание хлористых солей в нефти определяли вымыванием их из образца нефти

Таблица 1.

Месторождения нефти	Плотность, г/см^3	Вязкость, Ст	Содержание хлористых солей, мг/дм^3	Фракционный состав, % об.			
				До 100, °С	100–140, °С	140–180, °С	180–230, °С
Приразломное	0,93	66,8	0	1	1	1	5
Филановское	0,825	10,46	1,2	8	10	9,5	11,5
Олейниковское	0,85	6,4	18	6	9	7	11

водой с последующим количественным определением солей титрованием водной вытяжки по ГОСТ 21534-76 [4].

Фракционный состав является определяющей характеристикой при установлении области применения нефти. Фракционный состав нефти определяли перегонкой по ГОСТ 2177-99 [5].

Результаты эксперимента

Значения плотности, вязкости, содержания хлористых солей и фракционного состава, полученные в результате эксперимента, представлены в таблице 1.

Выводы

Таким образом, из полученных результатов видно, что нефть с месторождений Олейниковское и Филановское, расположенных в одном районе (вблизи г. Астрахань), имеют сходный фракционный состав, плотность, вязкость, содержание хлористых солей. А нефть с месторождения Приразломного, расположенного в Арктическом районе, сильно отличаются по составу и свойствам от нефти с месторождений Олейниковское и Филановское.

Список литературы

1. *https://nauchforum.ru/studconf/tech/v/1524.*
2. *ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.– Введен 1987-01-01.– М.: Стандартинформ, 2006.– 36с.*
3. *ГОСТ 33-2000(ИСО 3104-94). Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.– Введен 2002-01-01.– М.: Стандартинформ, 2008.– 20с.*
4. *ГОСТ 21534-76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей.– Введен 1977-01-01.– М.: Издательство стандартов, 2003.– 12с.*
5. *ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.– Введен 2001-01-01.– М: Стандартинформ, 2006.– 28с.*

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ УДОБРЕНИЙ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ РАСТЕНИЙ В КОНТЕЙНЕРАХ

Д.С. Копорова
Научный руководитель – к.биол.н., с.н.с. Л.В. Уфимцева

Южно-Уральский научно-исследовательский институт садоводства и картофелеводства филиал Уральский федеральный аграрный научно-исследовательский центр УрО РАН 620142, Россия, г. Екатеринбург, ул. Белинского 112а, uyniisk@mail.ru

Удобрения контролируемого выделения широко применяются для обеспечения сбалансированного питания газонных трав, саженцев декоративных культур при выращивании в контейнерах. К плюсам их применения относятся легкость в применении и минимизация потерь элементов минерального питания и, как следствие, снижение риска загрязнения экосистем. Минусом является более высокая по сравнению с обычными удобрениями стоимость [1, 2].

Изучение принципа действия и эффективности удобрения контролируемого выделения Базакот проведено в ЮУНИИСК – филиале ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН в рамках выпол-

Таблица 1. Диапазон содержания элементов питания в почвогрунтах весной перед посадкой растений, мг/кг почвогрунта

Состав почвогрунта	$N–NO_3$	$N–NH_4$	P_2O_5	K_2O
Почва (80%) : торф (20%)	29–49	7–10	16–30	27–38
Почва (79,5%) : торф (20%) : Базакот (0,5%)	65–107	28–47	24–49	35–37

Таблица 2. Влияние состава почвогрунта на биометрические показатели сажен-цев в контейнерах

Состав почвогрунта	Длина прироста, см	Диаметр штамба, мм
Почва (80%) : торф (20%)	60–76	5,1–6,5
Почва (79,5%) : торф (20%) : Базакот (0,5%)	81–100	6,7–8,3

Таблица 3. Распределение саженцев абрикоса по высоте, %

Состав почвогрунта	Высота, см				
	0–19	20–39	40–59	60–79	≥80
почва (80%) : торф (20%)	11,2	22,2	33,3	33,3	–
почва (79,5%) : торф (20%) : Базакот (0,5%)	–	14,3	17,9	32,1	35,7

нения государственного задания НИР по пункту Х10.4., тема №0773-2018-0007 в 2016–2018 гг. В опытах испытано удобрение Basacote 6 M (16(N)–8(P_2O_5)–12(K_2O) (+2(MgO)+5(S))+B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) в виде гранул, покрытых полимерной мембраной, норма внесения 5 г на 1 л субстрата. Удобрение допущено к использованию на территории РФ (свидетельство государственной регистрации №2526 от 20.02.2013 г) [3, 4]. Механизм действия удобрения заключается в постепенном выделении растворенного комплекса питательных веществ в зону расположения корневой системы растений в течение определенного периода. Проникновение через мембрану молекул воды из внешней среды обеспечивает протекание процесса растворения. В условиях ограниченного объема субстрата на фоне интенсивного полива наблюдается вымывание нитратного азота. Введение удобрений контролируемого выделения позволяет предотвратить данный процесс, обеспечивая бездефицитный баланс мине-рального азота.

Почвогрунты формировались перед посадкой растений абрикоса, имели нейтральную или слабокислую реакцию среды (5,4–6,5 единиц pH). Содержание макроэлементов питания растений варьировало в зависимости от их содержания в почве и торфе (таблица 1).

Базакот не оказал существенного влияния на приживаемость, но в высокой степени определял характер развития растений (таблица 2).

Следует обращать внимание не только на средние показатели высоты саженцев, но и на распределение по высоте (таблица 3).

Доля товарных саженцев на фоне применения удобрения Базакот увеличилась с 33,3% до 67,8%, что связано с обеспечением сбалансированного минерального питания в течение всего вегетационного периода.

Рекомендуем использовать в качестве источника минерального питания удобрение контролируемого выделения Базакот в норме 5 г/л субстрата.

Список литературы

1. *Цепляев А.Н. Особенности контейнерного выращивания растений в условиях Центрально-Черноземного региона // Питомники России: инновации и импортозамещение: Сборник докладов IX ежегодной конференции Ассоциации производителей посадочного материала.– М.: АППМ, 2016.– С.67–70.*
2. *Глаз Н.В., Уфимцева Л.В. Перспективы применения удобрения пролонгируемого действия Basacote при выращивании посадочного материала в контейнерах // Агрохимический вестник, 2018.– №3.– С.12–14.*
3. *Trenkel M.E. Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture.– Paris: IFA, 2010.– 160p.*
4. *Сертификаты на удобрения COMPO.– URL: https:// www.agbina-compo.ru/info/613/ (дата обращения 03.08.2018).*

КАКОЕ МЫЛО ВЫБРАТЬ: ТВЕРДОЕ ИЛИ ЖИДКОЕ?

Д.В. Костюкова
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

На полках магазинов мы видим огромное разнообразие моющих средств, из которых самым распространенным и используемым является мыло. Возникла проблема исследования: какому мылу отдать предпочтение – твердому или жидкому?

В источниках сети интернет есть много информации о разных видах мыла. В школьном учебнике «Химия-10» есть информация о составе жидкого и твердого мыла. Мыло твердое это натриевые соли высших карбоновых кислот, а жидкое мыло – калиевые соли высших карбоновых кислот. Оказывается, что жидкое мыло обладает большей моющей способностью [2].

Объект исследования: состав и свойства твердого и жидкого мыла.

Предмет исследования: влияние состава и свойств мыла на его потребительские качества.

Цель исследования: выяснить, какое мыло твердое или жидкое обладает наилучшими потребительскими качествами.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что наилучшими потребительскими качествами обладает жидкое мыло, следует отдавать предпочтение такому мылу.

Методы исследования:

1. Теоретический метод познания. Изучение литературных источников о составе и свойствах мыла.
2. Экспериментальный метод. Проведение экспериментов по сравнению свойств твердого и жидкого мыла.
3. Метод сравнения свойств исследуемых образцов мыла.
4. Метод анкетирования при выяснении предпочтений применения мыла.

Актуальность исследования состоит в том, что среди большого многообразия моющих средств нужно уметь различать, понимать их состав и свойства, т.е. развивать бытовую химическую грамотность. Практическая значимость, заключается в том, что полученные при выполнении работы знания позволят грамотно выбирать средства гигиены.

В теоретической части работы был изучен состав мыла, его получение, свойства.

Анкетирование школьников выявило, что используют дома чаще твердое мыло, так как оно дешевле, быстро смывается, можно использовать в разных условиях. Но и отмечены недостатки: сушит кожу, «раскисает». Жидкое мыло используется реже, оно дороже, но у него есть преимущества: меньше сушит кожу, благодаря дозатору более гигиенично и удобно.

В экспериментальной части проведено сравнение наиболее часто используемых сортов твердого мыла и жидкого.

1. Проведены эксперименты по сравнению пенообразования мыла в воде разной жесткости (дистиллированной, водопроводной, колодезной, очень жесткой (с добавлением солей магния и кальция).
2. С помощью датчика цифровой лаборатории PROlog определено значение pH жидкого и твердого мыла.
3. Проведен эксперимент по вытеснению серной кислотой высших нерастворимых карбоновых кислот из мыльных растворов.
4. Проведен пламенный анализ по определению ионов калия и натрия в мылах.
5. Сравнено поверхностное натяжение воды и мыльных растворов.
6. Оценена моющая способность исследуемых образцов.

Выдвинутая гипотеза исследования подтвердилась частично. В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Жидкое и твердое мыло является солью высших карбоновых кислот.
2. И жидкое, и твердое мыло имеет щелочную реакцию среды.
3. Жидкое и твердое мыло обладает примерно одинаковыми моющими способностями.
4. Каждый вид мыла имеет свои недостатки и преимущества.
5. Человек сам может выбрать, каким мылом пользоваться, исходя из ситуации и предпочтений.

Список литературы

1. *Афанасьев А.Г., Григорьев Е.С. Химия на службе быта.– М.: Знание, 1986.*
2. *Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия 10.– М.: Просвещение, 2017.– 224.*
3. *Интернет–ресурсы. Состав, технология изготовления, классификация и показатели качества хозяйственного мыла.– Источник: https://znaytovar.ru/s/Sostav-texnologiya-izgotovleni.html.*
4. *Состав, строение и свойства туалетного мыла.– Источник: https://studbooks.net/849892/marketing/sostav_stroenie_svoystva_tualetnogo_myla.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОЧВ ТОМСКОГО РАЙОНА

М.Ю. Краева[1], А.Е. Гурина[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Петуховская СОШ»
634570, Россия, Томская область, Томский район, с. Петухово, ул. Рабочая 20

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, volgina_t@mail.ru

Почвой называется рыхлый поверхностный слой земной коры, обладающий плодородными свойствами. В современном мире плодородная почва – главное богатство любого государства, ведь именно с ее помощью и производится около 90% пищевых ресурсов.

Почвенный покров Томской области очень разнообразен благодаря природным условиям. Например, земли Томского района, расположенные в юго-восточной части области, включают подзолистые, серые лесные и черноземные почвы.

Дерново-подзолистые почвы являются наиболее плодородными, в них содержание гумуса составляет 6–7%, в серых лесных – 2,5–7%, черноземы в среднем содержат около 7%. Серые лесные почвы, как правило, имеют слабокислую реакцию, чернозем верхних и нижних горизонтов – нейтральную и щелочную соответственно.

Физический и химический состав почв значительно влияет на качество и ассортимент не только природной растительности, но и культурной.

Поэтому целью данной работы было изучить физико-химический состав почв с разных географических точек Томского района.

Пробоотбор почв проводился на приусадебных участках жителей Томского района: с. Петухово, с. Белоусово, с. Корнилово, п. Восход и п. Ягодное. Глубина отбора составила – 20–30 см.

Испытание образцов проводили на водных вытяжках почв по следующим показателям: влажность, мутность, pH, содержание хлорид- и нитрат-ионов.

Для анализа использовали комплектующие цифровой лаборатории по направлению «Химия» компании Releon – Российского производителя цифровых лабораторий, программного обеспечения и учебно-лабораторного оборудования: цифровой мультидатчик Хим-1, датчик мутности, датчики pH, электрод для определения ионов хлора, электрод для определения нитрат-ионов, электрод сравнения.

Существенным фактором, влияющим на плодородие почв, является кислотность. Результаты показывают (табл. 1), что величина активной кислотности, определенной в водных вытяжках почв, для всех анализируемых образцов лежит в диапазоне pH = 6–8. Это позволяет отнести их к категории нейтральных почв, за исключением образца, взятого с садового участка п. Ягодное (pH = 7,75 – слабощелочная).

Нейтральная среда благоприятна для деятельности полезных микроорганизмов, обогащающих плодородный слой почв азотом. А вот при избыточной щелочности (pH > 7,5) необходимые для роста растений микроэлементы переходят в нерастворимые соединения и становятся недоступными для питания, что негативно сказывается на росте культурных растений.

Показатель мутности свидетельствует о наличии полезных органических соединений, представляющих собой комплекс растительных и животных остатков и гумуса.

Содержание хлоридов и нитратов не превышает пороговых значений, а в ряде случаев эти показатели даже на порядок ниже нормативных, что не всегда положительно отражается на рас-

Таблица 1. Физико-химические показатели почв

Место отбора проб	Определяемый показатель			
	Мутность	Хлориды, г/л	Нитраты, г/л	pH
п. Ягодное	141,8	0,213	0	7,55
с. Петухово	102,7	0,0213	0,0496	6,50
с. Белоусово	97,1	0,0213	0,0496	6,95
п. Восход	114,5	0,0142	0,124	6,65
с. Корнилово	105	0,0142	0,0124	6,95
ПДК	–	0,560	0,130	–

тительности. Ведь дефицит хлоридов приводит к уменьшению корневой системы, появление крапчатости на листьях и их увяданию.

Нитраты – соли азотной кислоты, которые попадают в почву с азотными удобрениями. Азот является одним из главных элементов, необходимый для жизни растения. В почвах он входит в состав органических веществ гумуса. Но такой азот не всегда доступен растениям для питания, поэтому для повышения урожайности на приусадебном участке рекомендуется добавлять азотные удобрения (основное внесение – 0,6–0,9 кг/100 м^2, при подкормке – 0,2–0,3 кг/100 м^2). Например, средние нормы внесения азотных удобрений под овощные культуры (картофель, томат, лук, морковь, капуста, огурец) должны составлять 120–200 кг/га.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРЕНЫХ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА

С.Е. Луговская

Научный руководитель – учитель химии Е.Н. Лысакова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
средняя общеобразовательная школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 10

В настоящее время такой продукт как «семечки подсолнечника жаренные» является очень популярным среди россиян, и активно скупается людьми разных возрастов наравне с чипсами, сухариками и попкорном.

Семечки представляют собой вызревшие семена подсолнечника, растения семейства Астровые. В Россию подсолнечник был завезен еще XVII веке Петром I, однако долго выращивался как декоративное растение. Только в начале XIX века из его семян было получено подсолнечное масло, которое вскоре стало самым популярным среди жителей России.

Ввиду того, что семечки подсолнечника богаты маслами, это очень калорийный и полезный продукт. Семечки являются источником жирорастворимых витаминов (A, E, D), содержат большое количество минеральных веществ, белки и пищевые волокна. Однако, при термической обработке биологическая ценность продукта снижается, а содержащиеся в семечках масла при неправильном хранении легко окисляются.

Пытаясь разобраться, не представляют ли продающиеся в магазинах семечки подсолнечника опасность для здоровья человека, нами была поставлена цель исследования – оценить качество пищевого продукта «семечки подсолнечника жаренные» разных торговых марок.

Задачи исследования включали: ознакомление с документами, регламентирующими качество данного продукта; лабораторное исследование нескольких образцов разных торговых марок; сравнение полученных экспериментальных данных с литературными.

Познакомившись с нормативными документами [1, 2], мы остановились на следующих направлениях исследования: определение органолептических свойств и физико-химических показателей, в том числе перекисного и кислотного чисел. Показатель кислотного числа позволит сделать вывод о соблюдении гарантийных сроков хранения семечек, так как при наруше-

Таблица 1. Результаты определения кислотного (**К.ч.**) и перекисного числа (**П.ч.**) для выделенного подсолнечника масла

К.ч., мг(KOH)/г		П.ч., ммоль активного О/кг	
Эксперимен-тальные данные	ГОСТ 1129–2013	Эксперимен-тальные данные	ГОСТ 1129–2013
1,315	не более 1,5–6,0	11,415	не более 7–10

нии условий происходит гидролиз масел, в ходе которого в семечках появляются свободные жирные кислоты, ухудшающие вкус и запах продукта. Перекисное число показывает количество перекисей и гидроперекисей, образовавшихся при хранении жира [2]. Перекисные соединения – первичные продукты окисления жиров и высших жирных кислот (в том числе и непредельных), которые не влияют на вкус и запах жиров, но они инициируют скорость их окисления до альдегидов и кислот, в результате чего продукт приобретает прогорклый вкус.

Выделение растительного масла из жареных семян подсолнечника одной из торговых марок производилось путем экстракции летучим растворителем (диэтиловый эфир, гексаном) в аппарате Сокслета. Содержание кислот и перекисных соединений оценивали титриметрическим методом.

Внешний осмотр продукта показал, что маркировка соответствует заявленному наименованию. Образец имеет хороший показатель крупности семян, соответствует требованиям безопасности. По органолептическим показателям и показателям «сорная примесь», «масличная примесь» и «содержание масла на сухой остаток», образец удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к семенам подсолнечника согласно ГОСТ 22391-2015 [3].

Полученные показатели кислотного числа (табл. 1) находятся в пределах нормы и не превышают значение 1,5 мг(KOH)/г, что позволяет отнести полученное нерафинированное масло к категории «высший сорт» [3].

Однако по перекисному числу нами зафиксировано значительное превышение допустимого значения (15–30 %), что говорит о нарушении условий хранения семян до их термической обработки и сказывается на эффективности пищевого продукта с точки зрения его биологической ценности.

Список литературы

1. *ГОСТ 1129–2013 [Электронный ресурс]. Масло подсолнечное. Технические условия. Режим доступа: http://docs.cntd.ru/document/1200105924.*
2. *ГОСТ 22391-89 [Электронный ресурс]. Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках. Режим доступа: http://docs.cntd.ru/document/1200024548.*
3. *ГОСТ 22391-2015 [Электронный ресурс]. Подсолнечник. Технические условия. Режим доступа: http://docs.cntd.ru/document/1200122907.*

ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ КАК СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

У.В. Максимова[1], Ю.С. Инкина[2]
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

[1]Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyceum@tpu.ru

Большинство предметов, которые окружают нас в жизни, сделаны из пластика. Рано или поздно этот пластик отправляется на свалку. Объем промышленных и бытовых отходов в виде изделий из полимеров огромен и растет вместе с производством и потреблением различных пластмасс. В России на одного человека приходится около 80 кг отходов общественно-бытового потребления [1]. Они образуют свалки, где не поддаются гниению или саморазрушению,

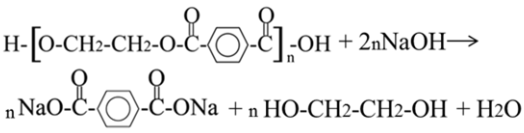
занимают значительные территории вблизи населенных пунктов, загрязняют окружающую среду. Таким образом, отходы полимерных изделий представляют экологическую опасность. Страшно представить, во что может превратиться планета, если мы не будем уделять внимания вопросам использования вторичного сырья.

Основным отходом, как промышленным, так и бытовым является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), известный нам в виде пластиковых бутылок. ПЭТФ обладает достаточно стабильными механическими свойствами, поэтому вторичный материал на его основе легко поддается переработке [2]. В настоящее время разрабатываются различные технологии рециклинга полимерных материалов. Существует несколько направлений:

- Энергетический способ – сжигание с целью получения теплоты. Теплотворная способность 2 тонн пластиковых отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 тонне нефти (теплотворная способность ПЭТФ – 22700 кДж/кг, нефти 46600 кДж/кг). Способ распространен во многих странах, однако имеет значительный недостаток: возможность попадания опасных газов в атмосферу, а потому необходимость в использовании дорогостоящих фильтров [3].
- Механический способ – регрануляция, а именно переработка пленок, лент, волокон, пустотелых изделий в однородный с хорошей сыпучестью регранулят.
- Химический способ – гидролиз, обработка в кислой или щелочной среде с выходом терефталефой кислоты (ТФК) и этиленгликоля.

Не смотря на то, что химическая переработка – процесс экономически невыгодный, она является наиболее перспективным направлением [3].

1 стадия



2 стадия

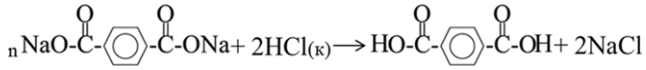


Рис. 1. *Схема реакции щелочного гидролиза ПЭТФ*

Целью работы является исследование процесса гидролиза вторичного полиэтилентерефталата с выделением целевых продуктов терефталевой кислоты и этиленгликоля.

В качестве объекта исследования использовали ПЭТФ-бутылки, из которых получали флексы размером 1–3 мм. Щелочной гидролиз отходов ПЭТФ (рисунок) включал обработку полиэфира с помощью водного раствора гидроксида натрия, при температурах от 100 до 150 °С в течение нескольких часов. Для чего в реактор снабженный мешалкой и обратным холодильником загружали 5 г ПЭТФ-флексов, 20 мл воды и 4 г гидроксида натрия. В процессе гидролиза образовывалась натриевая соль терефталевой кислоты, и ТФК извлекали из раствора в виде осадка при добавлении минеральных кислот (соляной, серной). После осаждения ТФК промывали, сушили и анализировали выход. О степени чистоты ТФК судили по температуре плавления, которая соответствовала справочным данным.

В настоящее время изучается влияние различных факторов (продолжительность гидролиза, концентрация раствора гидроксида натрия, температура и влияние катализатора) на скорость гидролиза ПЭТФ и выход основных продуктов.

Список литературы

1. *ООО «ИНФОМАЙН» – Обзор рынка вторичного ПЭТ в России, 2 изд.– М., 2015.– С.27.*
2. *Va1kili M.H. World Applied Sciences Journal, 2010.– Vol.8.– P.839–846.*
3. *Масленников А.Ю., НП «ВторРесурс» – Способы переработки отходов ПЭТ, www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=324.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА С РАЗНЫХ АВТОЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ

В.И. Марченко[1], А.А. Кох[1]
Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1]; инженер К.Б. Кривцова[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение средняя общеобразовательная школа №49 634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elonkarpov@mail.ru

Сегодня у каждой семьи имеется автомобиль. Любой автолюбитель заинтересован в том, чтобы покупать качественное топливо для своего автомобиля. В России самым популярным среди автовладельцев является жидкое автомобильное топливо (бензин).

Бензин выделяют из нефти с помощью атмосферно-вакуумной перегонки. Он является самой ценной низкокипящей фракцией (температура кипения от 20 до 200 °С), и представляет собой смесь углеводородов от C_5 до C_{11} [1].

Одним из основных показателей качества бензина является его детонационная стойкость. Детонацией называется особый характер сгорания топлива в двигателе, при котором создаются резкие перепады давления и возникают ударные детонационные волны, приводящие к износу двигателя и возникновению аварийных последствий. Таким образом, детонационная стойкость топлива характеризует его способность противостоять самопроизвольному возгоранию и взрыву в камере сгорания двигателя при сжатии поршнем [2].

Для оценки детонационной стойкости автомобильного топлива используют метод сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив, одним из которых является эталонный изооктан (2,2,4-триметилпентан). Мерой детонационной стойкости является октановое число, указывающее на процентное содержание изооктана в его смеси с нормальным гептаном, эквивалентное по детонационной стойкости испытуемому топливу [3]. Один из методов определения октановых чисел является исследовательский, что определяет выпуск бензинов с маркировкой АИ. Цифра, указываемая рядом с данной маркировкой, указывает на октановое число (например, АИ-92, АИ-95).

Анализ литературы [2, 3] показал, что основным фактором, от которого зависит возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива. Это определило направление нашего дальнейшего исследования.

Цель: сравнительный анализ жидкого топлива (бензина) с одинаковыми маркировками с разных автомобильных заправочных станций (АЗС).

В настоящий момент нами совершен отбор проб автомобильного топлива АИ-92 с нескольких АЗС для последующего исследования с помощью октанометра и проведения хроматографического анализа (газожидкостной хроматографии ГЖХ) на базе отделения химической инженерии инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ. Использование октанометра позволит определить истинное октановое число автомобильных бензинов и соотнести его с заявленным. Выбор в качестве основного метода исследования газожидкостной хроматографии обусловлен ее высокой разделяющей способностью, позволяющей достаточно быстро проанализировать компонентный состав бензиновых фракций и получить данные об индивидуальном составе отдельных групп углеводородов. Использование указанных методов в совокупности позволит нам сделать вывод о качестве автомобильного топлива на разных АЗС.

Список литературы

1. *Костин А. Популярная нефтехимия: увлекательный мир химических процессов [Электронный ресурс].– М.: Эксмо, 2011.– 105с.– Режим доступа: http://bookfi.net/g/нефтехимия.*
2. *Магеррамов А.М. Нефтехимия и нефтепереработка [Электронный ресурс]: учебник для высших учебных заведений / Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова.– Баку: Изд-во «Баки Университети», 2009.– 660с.– Электрон. версия печ. публ.– Режим доступа: http://elibrary.bsu.az/kitablar/972.pdf.*

3. *Чаудури У.Р. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграции.– СПб.: Изд-во «Профессия», 2014.– 432с.*

СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИА

Д.С. Меняйлов
Научный руководитель – к.т.н. С.А. Резвов
СОШ №23
Россия, г. Новосибирск, ул. Народная 67

Широкое применение литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) предполагает активный поиск инноваций в их изготовлении. Активные материалы для катода, анода и электролита в ЛИА определяют его характеристики. Проблема заключается в том, что накопленные наукой разработки на уровне образцов пока не внедрены в отечественное производство. Автором предложено обеспечить эффективность разрабатываемых технологий синтеза катодных материалов путем их целевой интеграции с действующими технологиями химических производств отечественных предприятий.

В рамках школьного проекта в сентябре 2018 г. – феврале 2019 г. автором была проведена исследовательская работа с целью подбора технологии производства катодных материалов с интеграцией ее в действующее литиевое производство ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ПАО «НЗХК», предприятие ГК «РОСАТОМ»). Автору были заданы следующие требования к технологии синтеза перспективных катодных материалов на площадке ПАО «НЗХК»:

- литиевое сырье для синтеза катодных материалов должно быть тем же, что и для действующего в ПАО «НЗХК» производства металлического лития (это хлорид/гидроксид лития);
- технология должна быть нацелена (в перспективе) на выпуск инновационного (перспективного) катодного материала в виде литированного оксида переходных металлов с высоким потенциалом роста характеристик ЛИА на его основе;
- технология должна позволять уже на данном этапе синтезировать катодный материал, востребованный на рынке, с характеристиками не ниже уровня конкурентов;
- все литиевые обороты должны быть возвращены в действующее производство ПАО «НЗХК».

С учетом этого задачами исследования стали: подбор технологии синтеза, наработка образцов, разработка лабораторного регламента. Эксперименты проведены в период декабрь 2018 г. – февраль 2019 г. в лаборатории Новосибирского химико-технологического колледжа им. Д.И. Менделеева.

В результате исследования автором разработана и апробирована в лаборатории технология для ПАО «НЗХК», которая позволяет:

1. В качестве целевого (перспективного) катодного материала выпускать обогащенный по литию и марганцу сложный литированный оксид никеля, кобальта, марганца. Формула материала: $xLi_2MnO_3–(1–x)LiMO_2$ (где M = Mn, Ni, Co). В качестве товарного катодного материала уже сейчас выпускать сложный литированный оксид никеля, кобальта, марганца $LiNi_aMn_bCo_cO_2$ (NMC).

2. Синтез вести методом соосаждения с использованием солей металлов (хлоридов никеля, кобальта и марганца) и гидроксида лития в качестве осадителя:

$$aNiCl_2 + bMnCl_2 + cCoCl_2 + LiOH + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Ni_aMn_bCo_c(OH)_2 + LiCl + H_2O$$
$$Ni_aMn_bCo_c(OH)_2 + LiOH + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow LiNi_aMn_bCo_cO_2 + H_2O$$

Этот способ синтеза позволяет обеспечивать гомогенность состава конечного продукта и, применительно к ПАО «НЗХК», использовать жидкие отходы производства в виде маточных растворов хлорида лития в производстве металлического лития.

3. Для гибкости данной технологии под запросы с рынка обогащение по марганцу осуществлять двумя альтернативными способами: первый – через добавление хлорида марганца

на этапе растворения, второй – через получение гидроксида марганца и добавление его в смесь гидроксидов перед термосинтезом. Так, первый способ оказался менее энергоемкий за счет исключения получения гидроксида марганца, но требует большего избытка щелочи на этапе соосаждения. Относительное преимущество второго способа том, что он позволяет в качестве прекурсора получать $Ni_aMn_bCo_c(OH)_2$, который может быть направлен на выпуск «обычного» (т.е. необогащенного) NMC.

Синтезированы три образца (по 100 г) катодных материалов:

- сложный литированный оксид никеля, кобальта, марганца (NMC) с соотношением этих металлов 1 : 1 : 1 ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$);
- обогащенный по литию и марганцу NMC($Li_{1,18}Ni_{0,15}Mn_{0,52}Co_{0,15}O_2$) с обогащением марганцем на этапе растворения (LMR-NMC-1);
- итакойжематериал($Li_{1,18}Ni_{0,15}Mn_{0,52}Co_{0,15}O_2$), но с обогащением марганцем на этапе подготовки к термосинтезу (LMR-NMC-2).

Результаты проведенного в ПАО «НЗХК» ренгенофазового анализа подтвердили соответствие химического состава образцов расчетным значениям. Следовательно, предложенная автором лабораторная технология соответствует заданным требованиям.

Проект участвует в конкурсе Большие вызовы программы СИРИУС. Начата работа по проектированию лабораторной установки.

ОЦЕНКА ЗАПЫЛЕННОСТИ ВОЗДУХА ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА ПРИШКОЛЬНОЙ ТЕРРИТОРИИ И БЛИЗЛЕЖАЩИХ ТЕРРИТОРИЙ КИРОВСКОГО И СОВЕТСКОГО РАЙОНОВ г. ТОМСКА

А.А. Меркулова[1], Д.А. Никшина[1]
Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1];
к.г.-м.н., доцент А.В. Таловская[2], к.х.н., ассистент К.В. Дёрина[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
средняя общеобразовательная школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alinmerk94@gmail.com

Школа 49 расположена в микрорайоне «Мокрушинский» Кировского района г. Томска. В последние годы главная улица микрорайона – ул. Мокрушина – стала очень оживленной: здесь наблюдается постоянный поток машин, часто бывают автомобильные заторы, связанные с движением маневровых поездов, составов и электричек через расположенный неподалеку железнодорожный переезд. Перечисленные выше особенности расположения учебного заведения определили выбор направления исследования.

Исследование проводилось в зимний период (декабрь 2018 года).

Цель: оценка экологического состояния воздуха на пришкольной территории и близлежащих территориях Кировского и Советского районов по данным изучения снежного покрова.

Задачи исследования: оценить среднесуточное поступление пыли на пришкольной территории и для сравнения на близлежащих территориях Кировского и Советского районов г.Томска; изучить вещественный состав твердого осадка снега, выявить основные источники загрязнения.

Для проведения исследования было отобрано и проанализировано 5 проб снега: проба 1 – мкр. «Южные ворота» (ул. Королева), проба 2 – пришкольная территория (ул. Мокрушина), проба 3 – дендрологический парк Сибирского Ботанического сада (мкр. «Мокрушинский»), проба 4 – зона воздействия ГРЭС-2 (ул. Шевченко), проба 5 – ЖК «Нефтяной» (ул. Нефтяная). Отбор проб производился методом шурфа на всю глубину снежного покрова, за исключением 5 см слоя над почвой, для избежание загрязнения проб почвой [1], на расстоянии не менее 25 м от дороги, с ориентиром на ровную поверхность снежного покрова [2]. Полученные после таяния и высушивания пробы твердого осадка снега взвешивались. Масса пыли в снеговой пробе служила основой для расчета среднесуточной пылевой нагрузки *Pn*, мг/м$_2$ в сут. Расчет

производился по формуле: $Pn = P_o/(S \cdot x \cdot t)$,где P_o – масса пыли в пробе (мг); S – площадь шурфа (м^2); t – время от начала снегостава (количество суток) [2, 3].

Результаты исследования говорят о том, что наименее запыленной является исследуемая территория в ЖК «Нефтяной» (проба 5), так как среднесуточная пылевая нагрузка максимально приближена к фоновой (региональный фон – 7 мг/м^2 в сут. по данным работы [3]). Величина пылевой нагрузки превышает региональный фон в 10,7 раз в пункте отбора проб в зоне воздействия ГРЭС-2 (проба 4). Превышение в 1,7–3,4 раза наблюдается и на других территориях (согласно данным изучения проб 1–3).

Далее проводилась идентификация природных и техногенных частиц в составе проб снега при рассмотрении их в бинокулярный микроскоп, и определение их происхождения [2, 3]. По результатам исследования в каждой пробе снега были обнаружены частицы природного и техногенного происхождения, на долю которых приходится 70–90 % и 10–30 % соответственно. Несмотря на то, что все пробы снега были взяты на расстоянии не менее чем 25 м от дороги, твердый осадок снега в большом количестве (30–70 %) содержит кварц, источником которого является песко-соляная смесь, использующаяся для проведения антигололедных мероприятий. В пробе 4 (ГРЭС-2) содержится до 15 % угольной пыли и сажи, источником которых являются выбросы от сжигания угля и природного газа. Во всех пробах (кроме пробы 2 – пришкольная территория) присутствует до 5 % шлака. В целом, наибольшее количество частиц техногенного происхождения (30 %) содержится в пробах 1 (мкр. «Южные ворота») и 4 (ГРЭС-2), что указывает на повышенное загрязнение воздуха по сравнению с остальными исследуемыми территориями.

Список литературы

1. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды.– М.: Недра, 1990.– 335с.– [Электронный документ].– Режим доступа: http://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-292484.pdf.*
2. *Таловская А.В. Оценка эколого-геохимического состояния районов г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей // Автореферат диссертации.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008.*
3. *Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 264с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЕ В ОТСУТСТВИИ КИСЛОТ

В.Д. Мещанова, П.Р. Чекурова, А.Н. Санжиев

Научный руководитель – инженер А.Н. Санжиев

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, valia.meshanova@yandex.ru

Соли диазония – одни из более обширно применяемых строительных блоков в органическом синтезе, представитель ароматических диазосоединений, приобретенные взаимодействием первичных ароматических аминов с азотистой кислотой при невысоких температурах в пребывании кислот (реакция диазотирования) [1].

Препаративный смысл солей диазония настолько велик, что некоторые химики именуют их «реагентами Гриньяра» в химии ароматических соединений.

Не обращая внимания на успехи синтезов на базе солей диазония, у большинства имеется существенный недочёт – взрывоопасность и нестабильность, собственно, что всякий раз сдерживало их обширное промышленное использование.

Установлено, что ароматические соли диазония вступают во всевозможные типы реакций, что определяет их широкое использование в роли синтонов в органическом синтезе. Своеобразностью гетероциклических производных, имеющих в собственной структуре диазофункцию, считается способность фигурировать в превращениях, свойственным ароматическим солям диазония.

Куда большим синтетическим потенциалом обладают гетероароматические соли диазония, в частности пиридины. Этот потенциал обусловлен возможностью конструирования на их основе самых разнообразных гетероциклических систем с биологической активностью.

Из чего следует, что получение новых стабильных солей диазония даёт немалую заинтересованность для органического синтеза и технологий органических веществ. Например, существуют примеры диазотирования без присутствия кислот [2, 3]. Авторы статьи проводят борирования анилинов и проводят возможный механизм реакции, в котором присутствует соль диазония (схема 1).

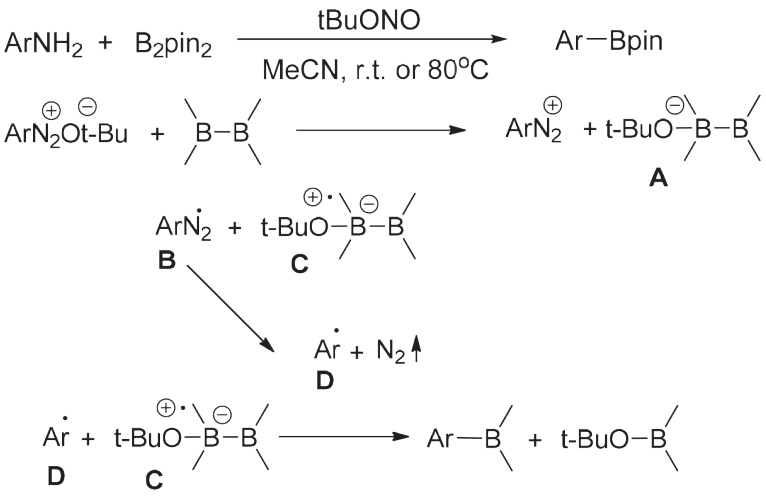


Схема 1.

Целью данного исследовать является изучение реакции диазотирования анилинов и аминопиридинов без присутствия кислот.

Мы впервые показали, что 2-аминопиридин и 3-аминопиридин диазотируются в системе t-BuONO/KI с выходом 2- и 3-иодпиридинов 10% и 71% (схема 2), что соответствует литературным данным о диазотировании-иодировании в присутствии сульфокислот [4].

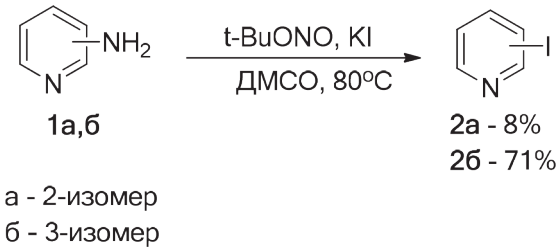


Схема 2.

Таким образом, на примере двух изомерных аминопиридинах (1а,б) мы исследовали и показали, возможность диазотирования в отсутствии кислот и первые полученные данные совпадают с диазотированием в присутствии кислот.

Список литературы

1. *Zollinger H. Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds.– VCH: Weinheim, 1994.– 453p.*
2. *Qiu D., Zhang Y., Wang J. Direct synthesis of arylboronic pinacol esters from arylamines // Org. Chem. Front, 2014.– Vol.1.– №4.– P.422–425.*
3. *Qiu D. et al. Synthesis of pinacol arylboronates from aromatic amines: A metal-free transformation // J. Org. Chem., 2013.– Vol.78.– №5.– P.1923–1933.*
4. *Krasnokutskaya E.A. et al. A new, one-step, effective protocol for the iodination of aromatic and heterocyclic compounds via aprotic diazotization of amines // Synthesis (Stuttg), 2007.– №1.– P.81–84.*

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.И. Назарова
Научный руководитель – педагог дополнительного образования А.В. Егошина;
к.х.н., с.н.с. О.В. Ротарь

Муниципальное автономное образовательное учреждение дополнительного образования
Центр дополнительного образования «Планирование карьеры» г. Томска
634028, Россия, г. Томск, ул. Смирнова 28, стр.1, cpcpk@mail.ru

В последние годы остро встала проблема, связанная с загрязнением водных объектов. Сточные воды многих промышленных городов содержат соли тяжелых металлов в концентрациях, значительно превышающих допустимые. Известно, что токсичность тяжелых металлов, в основном, определяется их ингибирующим действием на ферментативную активность. Поэтому подобные стоки должны проходить очистку на локальных очистных сооружениях.

Извлечение металлов с помощью сорбентов является одним из эффективных методов доочистки стоков. В зависимости от природы сорбента можно удалять до 80–95% загрязнителя. Для извлечения ионов металлов из водных источников большое применение находят сорбенты природного происхождения.

Целью данного исследования является изучение и модифицирование скорлупы кедрового ореха и последующее применение полученного материала в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов меди.

В экспериментальной части определение сорбционной способности исходного и полученного материала проводилось с использованием схемы, разработанной для исследования древесного активированного угля [1].

Для увеличения количества кислородсодержащих групп были проведены следующие химические модификации перекисью водорода и разбавленным раствором азотной кислоты. Помимо химических модификаций увеличение адсорбционной емкости может происходить с помощью физических. Основная цель такой модификации заключается в увеличении пористости сорбента. Поэтому в работе были проведены эксперименты по воздействию на сорбент повышенных и пониженных температур. Значения эффективности сорбентов по отношению к ионам меди (II) приведены в таблице 1.

Из экспериментальных данных следует, что лучшими адсорбционными свойствами обладает скорлупа кедрового ореха, подвергнутая обработке перекисью водорода. При окислении перекись водорода воздействует на гликолевую группировку у второго и третьего углеродных атомов, которая при этом окисляется до двух альдегидных групп, сопровождающееся разрывом пиранового цикла элементарного звена. Результатом процесса служит образование на поверхности скорлупы кислородсодержащих групп, что придает сорбенту ионообменные свойства и увеличивает адсорбционную способность.

Полученный сорбенты имеет высокие сорбционные характеристики по отношению к ионам меди. Использование такого природного сорбента в промышленности может в несколько раз снизить расходы на оснащение установок для очистки природных вод. Немаловажным экономическим фактором является и то, что сырьем, используемым для таких перспективных адсорбентов, служат растительные отходы лесотехнических производств.

Таблица 1. Сорбционная активность исходного и модифицированных сорбентов по отношению к ионам меди (II)

№ п/п	Скорлупа кедрового ореха	Эффективность сорбции, %
1	Исходная	86,9
2	Окисленная (раствор перекиси водорода 30%)	97,0
3	Подвергнутая обработке раствором азотной кислоты	92,1
4	Термообработка (150 °C)	64,9
5	Физическая модификация (вымораживание)	88,4

Список литературы

1. *Архипов В.С. Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология первичной и глубокой переработки нефти и газа» специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.– 28с.*

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОНОВОГО И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА, ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Д.С. Новикова

Научный руководитель – учитель химии и биологии Т.М. Нурмаметова

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
средняя общеобразовательная школа
с углубленным изучением предметов художественно-эстетического цикла №58 г. Томска
634062, Россия, г. Томск, ул. Бирюкова 22

Нашу современную жизнь сложно представить без каучука и резины. Изделия из этих материалов используются в различных отраслях жизни, таких как: промышленность, машиностроение, роботостроение, сельское хозяйство, быт. Из резины изготавливают различные вещи: шины, соски, резиновую обувь, мячи, игрушки и многое другое.

Из-за того, что резина пользуется большим спросом, я решила сделать исследовательскую работу на данную тему.

Данной темой я заинтересовалась, узнав об удивительных свойствах каучука. Я решила узнать его историю и получить силиконовый и натуральный каучук на практике, а так же проверить каучуки на наличии кратных связей и проверить их физические свойства.

Цель работы: исследовать свойства каучука

Задачи:

1. Изучить историю открытия натурального и синтетического каучука.
2. Узнать о свойствах каучука.
3. Узнать о способах получение каучука в промышленности.
4. Исследовать свойства силиконового каучука.
5. Узнать какой каучук выгоднее, силиконовый или натуральный.

Гипотеза: силиконовый каучук обладает теми же свойствами, что и натуральный каучук. Синтетический каучук намного выгоднее и легче в производстве, чем натуральный каучук

Объект исследования: силиконовый и натуральный каучук

Предмет исследования: получение силиконового каучука из жидкого стекла и этилового спирта, получение натурального каучука из млечного сока молочая

Методы исследования: эксперимент, наблюдение, сравнение, анализ, изучение литературы.

Изучив литературу, проведя эксперимент, я поняла, что выгоднее и проще всего производить синтетический каучук, так как натуральный очень сложно достать из-за того, что он содержится в млечном соке растений, произрастающих южных странах. Синтетический каучук обладает теми же свойствами, что и натуральный каучук.

Список литературы

1. *Артеменко А.И. Удивительный мир органической химии.– М.: Дрофа, 2005.– 256с.*
2. *Статья «Каучук и его свойства. Вулканизация каучука» https://www.e-reading.club/chapter.php/88413/25/Titarenko_-_Shpargalka_po_organicheskoii_himii.html.*
3. *Статья «Природный каучук» http://tdhim.ru/ruber/.*
4. *Статья из энциклопедии «Кругосвет» https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/KAUCHUK.html.*
5. *Статья о приготовлении силикона в домашних условиях http://www.remotvet.ru/questions/11677-kak-sdelat-silikon-v-domashnih-uslovijah.html.*

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ЗИМНЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА АЗС ГОРОДА ОМСКА

М.Е. Пенькова
Научный руководитель – учитель начальных классов Ю.Б. Фризен
БОУ города Омска «Лицей №25»
Россия, г. Омск, ул Олимпийская 7А, mou025_omsk@mail.ru

От качества топлива зависит не только техническое состояние автомобиля, но и количество и качество вредных выбросов, которые загрязняют окружающую среду, тем самым создавая угрозу здоровью людей.

Проблема: Загрязнение окружающей среды при использовании некачественного дизельного топлива, уменьшение срока службы автомобиля.

Гипотеза: качество дизельного топлива на различных АЗС отличается.

Цель исследования: исследовать качество зимнего дизельного топлива на различных АЗС в бытовых условиях.

Методы исследования: библиографический анализ, эксперимент, опыт, сравнение, обобщение.

Результаты теоретического исследования

Дизельное топливо – жидкое топливо, которое получают из нефти и используют в дизельном двигателе внутреннего сгорания.

Каждый производитель дизельного топлива предоставляет специальный паспорт качества. В паспорте указаны все ключевые характеристики и показатели качества дизельного топлива.

В случае использования некачественного топлива концентрация токсических веществ в отработанных газах увеличивается. Все это ведет к загрязнению окружающей среды.

Существует несколько простых методов, с помощью которых можно определить некоторые характеристики: визуальный осмотр, отстаивание, тест марганцовкой, фильтрование, охлаждение.

Результаты практического исследования

Для эксперимента взяли 5 образцов дизельного топлива с разных АЗС г. Омска: «Газпромнефть», «Лукойл», «Топлайн», «Октан», «Транссиб». На всех АЗС паспорт качества был предоставлен, кроме АЗС «Транссиб».

Визуальный осмотр топлива показал, что все образцы топлива прозрачные, посторонние частицы невооруженным взглядом не определяются, но отличается по цвету. У образца с АЗС «Октан» цвет коричневый, цвет мог измениться в результате длительного хранения или использования на АЗС добавок.

При отстаивании топливо на фракции не разделилось, на дне слоя воды не обнаружили. Тест марганцовкой так же показал отсутствие воды в образцах топлива. После фильтрования на фильтрах пятна были светлые, фильтры не окрасились, твердых частиц на фильтрах не обнаружили.

Выводы

1. Не всегда топливо соответствует данным заявленным в паспорте качества.
2. При использовании некачественного дизельного топлива с выхлопными газами в окружающую среду попадает повышенное содержание вредных веществ, а также уменьшается срок службы автомобильного двигателя.
3. Существуют простые методы, с помощью которых можно определить наличие воды, твердых частиц и температуру помутнения дизельного топлива.
4. Качество дизельного топлива отличается на разных АЗС, так же качество может отличать-

Таблица 1. Температура помутнения дизельного топлива

АЗС	Производитель топлива	Температура помутнения	
		паспорт, °С	факт, °С
Газпромнефть	Газпромнефть – ОНПЗ	–33	–31
Топлайн	Газпромнефть – ОНПЗ	–33	–30
Октан	Газпромнефть – ОНПЗ	–32	–25
Лукойл	Лукойл – Пермнефтеоргсинтез	–41	–36
Транссиб	данных нет	данных нет	–15

ся даже у одного производителя.

В результате данного исследования цель работы была достигнута, гипотеза подтвердилась, качество дизельного топлива отличается на разных АЗС.

Список литературы

1. *Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение.– М.: Техинформ, 1999.– 596с.*
2. *ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.– Москва.: Стандартинформ, 2014.*
3. *Кузнецов А.В. Практикум по топливу и смазочным материалам.– М.: Агропромиздат, 1987.– 224с.*
4. *Виноградов О.В., Карелина А.С. // Молодой ученый, 2016.– №8.– С.194.*
5. *Елисеева Т.П., Ежова И.М., Лакирбая И.Д. // Инженерный вестник Дона, 2014.– №2.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ROMP ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.Н. Петлина[1], Е.В. Ащеулова[1], В.А. Пылев[2], Н.А. Смирнова[2]

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

[1]Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, petlina02@mail.ru

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

В современном мире постоянно требуется совершенствование полимеров для развития базы полимерных материалов. Изучение различных свойств новых полимеров, в том числе и при нагреве, является актуальным и необходимым процессом научного развития в области высокомолекулярных соединений, так как предопределяет дальнейшие их использование. Например, при нагревании полимерных материалов формоустойчивость, в том числе и деформационная, зависит от теплостойкости. Температура фазового перехода $T_{пл}$ и релаксационного перехода T_c, которые зависят от гибкости макромолекул и межмолекулярного взаимодействия, характеризую теплостойкость полимеров [1], и зачастую определяют область из использования.

Целью данной работы является исследование ряда полимеров (рис. 1), полученных методом ROMP из 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-алкилацетататов, с использованием методов термического анализа.

Полимеризацию проводили на масляной бане в инертной атмосфере азота.

В круглодонную колбу помещали раствор соответствующего мономера (10 % масс.) в толуоле. Далее добавляли инициатор полимеризации в таком количестве, чтобы конечное отношение катализатор : мономер по массе составляло 1 : 5000. В качестве инициатора полимеризации использовали рутениевый катализатор Ховейды-Граббса второго поколения [2].

После окончания полимеризации реакционную массу охлаждают и высаживают полимер в 5-кратный избыток н-гексана. Полученный осадок полимера отфильтровывают и сушат. Далее полученные полимеры при необходимости дополнительно очищали. Для этого навеску полимера растворяли в хлороформе до полного растворения (в некотором случае с подогревом) и полученный раствор полимера осаждали в н-гексан при перемешивании. Выпавший осадок полимера отфильтровывали и высушивали. Далее были сняты спектры полимеров с исполь-

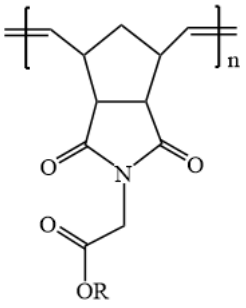


Рис. 1. *Структура полимеров полученных методом ROMP полимеризации: R – CH_3, C_2H_5, C_3H_7, изо-C_3H_7, C_4H_9, изо-C_4H_9*

зованием метода ИК-спектроскопии.

В полученных спектрах полимеров, при сравнении с соответствующими спектрами мономеров, наблюдается смещение и изменение частоты полос поглощения, относящихся к двойным связям. Это происходит за счет изменения окружения у двойной связи в процессе полимеризации.

После этого образцы подвергали термическому анализу, с использованием методов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

По данным термогравиметрического анализа полученные полимеры являются устойчивыми и не подвергаются разложению до высоких температур. Методом ДСК определены температуры стеклования полимеров в токе аргона.

Список литература

1. *Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии, 2008.– http://www.polymerbranch.com/magazine/archive/viewdoc/2005/7/89.html (дата обращения: 15.02.2019).*
2. *Киселев С.А. Дисс. ... к.х.н.– Томск: Томский государственный университет, 2015.– 132с.*

СИНТЕЗ, ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ 1,3-БИС(БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ)АДАМАНТАНА

В.П. Петюкевич, Л.Д. Лисина
Научный руководитель – инженер Р.Д. Марченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pchelkabzz75@gmail.com

В настоящее время большой интерес для координационной химии, фармацевтической химии и материаловедения представляют полифункциональные производные адамантана. В фармакологии производные адамантана используются как противопаркинсонические, противовирусные, противовоспалительные препараты, адаптогены [1].

Соединения, включающие азольный цикл, используются в нейробиологии и медицине, применяются как нейролептики, антибактериальные вещества [2], лиганды в металлоорганических комплексах, ингибиторы коррозии, отбеливатели, катализаторы. В данной работе получено соединение сочетающее в себе свойства бензотриазола и адамантанового каркаса.

Нами было проведено сплавление 1,3-дибромадамантана и 1,2,3-бензотриазола при участии органического основания – триэтиламина. Перед нагреванием смесь реагентов была продута азотом и поставлена в термостат при температуре 180 °C на 24 часа. Мольное соотношение реагентов составило 1 : 3 : 3 1,3-дибромадамантана, бензотриазола и триэтиламина соответственно.

В результате синтеза получена реакционная масса смолообразной консистенции.

Препарат для газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) подготовлен путём очистки реакционной массы от нерастворимых примесей и смол. Пробоподготовка осуществлена фильтрацией раствора продуктов в хлороформе через тонкий слой силикагеля.

С помощью метода ГХ/МС установлено, что в результате реакции образуется 3 основных продукта, а также в небольших количествах – нескольких побочных. Для выделения бис(бензотриазолил)адамантанов из сложной смеси были использованы колоночная хроматография, комплексообразование и перекристаллизация.

Хроматография проводилась в условиях избыточного давления и с элюентом этилацетат:гексан 2 : 3, собрано 24 фракции, продукты реакции зафиксированы в 19 из них методом тонкослойной хроматографии. Однако вследствие большого количества побочных продуктов чистые лиганды выделить не удалось. Разделение комплексообразованием проводилось с хлористой медью (II) в ацетоне. В результате в пробирках с лигандами выпали прозрачные кристаллы жёлто-коричневого цвета правильной формы. При рассмотрении кристаллов вы-

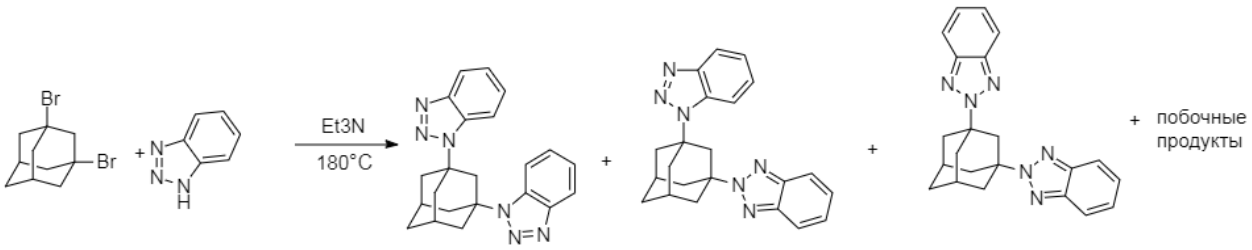


Схема 1.

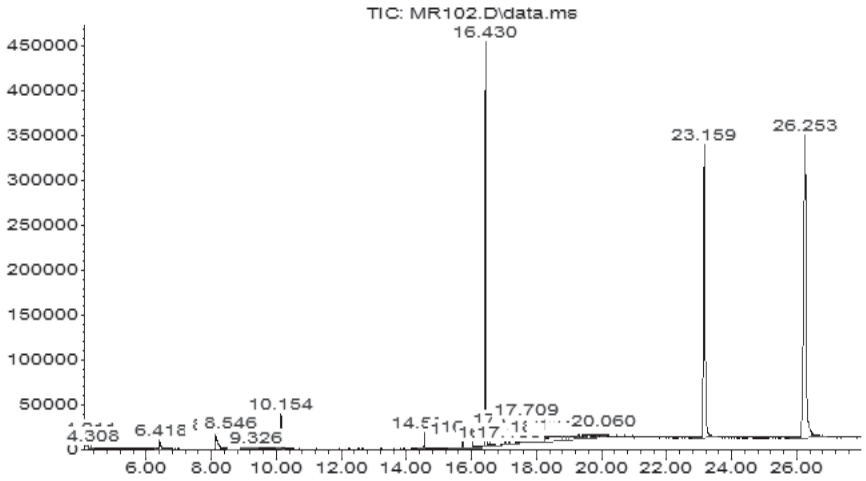


Рис. 1.

яснилось, что это кристаллы неорганического медьсодержащего соединения, и комплекс не образовался. Очистка методом перекристаллизации в гептане позволила выделить чистый 1-(бензотриазол-1-ил)-3-(бензотриазол-2-ил) адамантан. Выход продукта составил 30% от теоретически возможного.

Температура плавления продукта определена на медном блоке и в капилляре и составила 98–101 °С. Структура соединения подтверждена методами ГХ/МС и ЯМР ^{1}H и ^{13}C.

Список литературы

1. *Литвин Е.А., Колыванов Г.Б., Жердев В.П. // Фармакокинетика и фармакодинамика, 2012.– №1.– С.18–24.*
2. *Xie, X.J., Yang, G.S., Cheng, L. // HuaxueShiji, 2000.– Vol.22.– P.222–223.*

ЖЕЛЕЗНАЯ РУДА. ЕЁ ПРОСТЫЕ СВОЙСТВА И ВЛИЯНИЕ НА ЖИВУЮ ПРИРОДУ

М.А. Ренькас
Научные руководители – студент магистратуры А.А. Удалов; студентка Е.В. Удалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение Гимназия №6 города Томска
634029, Россия, г. Томск, ул. Герцена 7

Железная руда – это сырье, из которого получают железо. Его называют главным металлом нашего времени. Предметы из этого металла мы постоянно используем в повседневной жизни [4]. Кроме того, железо играет важную роль в жизни всего живого на земле [5].

Ученые полагают, что первое железо, попавшее в руки человека, было метеоритного происхождения. Его так и называли – небесный металл. Оно было очень редким и очень дорогим [5].

Железо – это металл. В природе он не встречается в чистом виде, а только в составе руд. Железная руда образуется на дне морей и океанов,

в трещинах гор после извержений вулканов в течение многих миллионов лет [1].

В середине XX века в Томской области при разработке нефтегазового месторождения около поселка Бакчар было открыто крупнейшее в мире месторождение сидерита – шпатового железняка [2].

Объект исследования – железная руда Бакчарского месторождения.

Цель исследования – определить простые физико-химические свойства железной руды, выяснить влияние железа на живые организмы.

Были изучены простые физико-химические свойства железной руды, сходные со свойствами железа – это магнетизм и образование ржавчины [5].

При изучении литературы выяснилось, что если содержание железа в почве превышено более на 2%, то это может отрицательно сказаться на росте и развитии растений. В ходе проверки этих сведений, были дважды сделаны опытные посадки семян бобовых.

В первом случае семена были высажены в две емкости с садовым грунтов, в одну из которых была добавлена железная руда в количестве 5% от массы грунта. Во втором случае в одну из емкостей добавили хелата железа – доступная для растений форма железа, в количестве 2% от массы грунта.

Одним из заболеваний, вызванных недостатком железа в питании растений, является железный хлороз.

Исследования были проведены на опытных образцах растений, которые в течение 4-х недель с периодичностью 1 раз в неделю обрабатывались удобрением «Феровит» по специальной схеме:

- образец №1 поливался и опрыскивался просто водой;
- образец №2 обрабатывался с передозировкой в пропорции 1,5 мл/0,5 л;
- образец №3 обрабатывался по инструкции 1,5 мл/1,5 л.

Наблюдения показали, что растение, которое получало рекомендованную дозу удобрения, через 4 недели признаки хлороза стали исчезать, а у растения, которое обрабатывалось увеличенной дозой препарата, появились признаки переизбытка железа.

Выводы: т.к. железная руда содержит железо, она обладает простыми физико-химическим свойствами самого железа – это магнетизм и окисление. Так же удалось подтвердить сведения о том, что железо влияет на рост и развитие растений только в том случае, если в почве оно содержится в доступной для растений форме – в виде органических соединений.

Кроме того, опытным путем получено подтверждение, что избыток в почве железа в доступной для растений форме, угнетает нормальный рост и развитие растений.

Список литературы

1. *Ананьева Е.П., Миронов С.С. Земля. Полная энциклопедия.– Москва, Эксмо, 2013.– С.62–63.– С.66–67.*
2. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление.– Москва, РГ-Информ, 2005.– С.16–20.*
3. *Спектор А.А. Увлекательная наука химия.– Москва, АСТ, 2016.– С.80–83.*
4. *Федотова О.Н., Окружающий мир, 3 класс: Хрестоматия.– Москва, Академкнига/Учебник, 2018.– С.40.*
5. *Энциклопедический словарь юного химика.– Москва, Педагогика, 1990.– С.91–94.– С.140.*
6. *Трейвас Л.Ю. Атлас-определитель. Болезни и вредители декоративных садовых растений.– Москва, Фитон XXI, 2012.– С.136.*

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИГАРЕТ

В.П. Селиванов

Научный руководитель – Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

Вредная привычка – «курение» – сопровождает человека с XV века, и люди никак не могут расстаться с ней, даже зная о негативных последствиях.

Особенно опасно это социальное явление для подростков, когда в организме происходит

формирование систем и органов.

Значительная часть курящих подростков возникает на основе курения в семье. Дети видят, что взрослые не придают значения опасности курения, дышат этим воздухом, становятся сначала пассивными курильщиками, а затем и – активными

Новые вещества, материалы и идеи в умах изобретателей привели к созданию электронных сигарет как альтернативы обычным сигаретам. При этом активно пропагандируется безвредность и безопасность электронных сигарет для здоровья.

Актуальность нашей работы состоит в выяснении влияния химического содержания сигарет (с точки зрения токсичности их воздействия на живые объекты) , и доведении данной информации до учащихся школы..

Объект исследования: сигареты (обычные и электронные).

Предмет исследования: табачный дым, состав сигарет.

Цель работы: изучить влияние табачных компонентов на развитие семян редиса и опытным путем доказать токсичность табачных компонентов

Задачи:

- изучить информацию о химическом составе сигарет и продуктов их горения;
- опытным путем доказать наличие в сигаретах производных фенолов, алкалоидов, непредельных соединений и других губительных для живых организмов веществ;
- провести биоиндикацию табачных компонентов с помощью семян редиса;
- провести анкетирование среди учащихся и выявить процент распространения вредной привычки.

Гипотеза: в состав сигарет входят губительные для организма вещества, а наличие фильтра полностью не защищает внутренние органы курильщика от вредоносных веществ.

Методика. Опыты проводились в вытяжном шкафу с использованием общеизвестных методик выявления фенолов, альдегидов, алкалоидов и др химических веществ [1]. Мы получали табачный дым с помощью самостоятельно сконструированных приборов и исследовали водный раствор табачного дыма, водную вытяжку настоя фильтра и ваты. Провели биоиндикацию продуктов табачных веществ с помощью семян редиса

Выводы:

1. Курящие подростки составляют 5,8 % от числа учащихся 5–11 классов нашей школы.

2. Качественные реакции позволили выявить в продуктах табакокурения

- кислой среды раствора
- наличие пирокахетинов и гидрохинона
- альдегиды обнаружили в вытяжке фильтра
- в водном растворе табачного дыма и вытяжки фильтра наблюдается небольшое обесцвечивание, свидетельствующее о наличии непредельных соединений
- в водном растворе табачного дыма и фильтра наличие никотина
- осадок AgCN, темнеющий на свету, свидетельствует о наличии циановодорода.

3. Опыт с проростками редиса показал, что в растворе табачного дыма и водного настоя фильтров наблюдается угнетение прорастания и развития семян редиса на 40–50 %, а вещества – наполнители электронных сигарет даже в водном растворе подавляют прорастание семян

Список литературы

1. *Химические опыты с сигаретами.– https://nsportal.ru/ap/library/drugoe/2014/10/11/khimicheskie-opyty-s-sigaretami.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАПИТКА ЧАЙНОГО ГРИБА НА ЕГО СВОЙСТВА

М.В. Суслова
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Многие знакомы с живым организмом, называемым в быту чайный гриб. В прошлом веке этот напиток был очень популярен, как говорят пожилые люди. Проблема исследования: как получают напиток из чайного гриба, какие условия оптимальны для приготовления более качественного напитка, какой его состав?

Объект исследования: состав и свойства напитка чайного гриба.

Предмет исследования: влияние условий приготовления на химический состав и свойства напитка чайного гриба.

Цель исследования: изучить влияние условий приготовления на состав и свойства напитка чайного гриба, выявить оптимальные условия для приготовления качественного напитка.

Задачи исследования:

1. Изучить научно – популярную литературу о приготовлении и свойствах напитка на основе чайного гриба.
2. Изучить химический состав напитка, провести реакции, подтверждающие наличие некоторых веществ.
3. Выявить оптимальные условия для приготовления качественного напитка (лучший запах, цвет, вкус, длительность хранения) чайного гриба.
4. Выявить в процессе анкетирования популярность напитка.
5. Получить консультацию у медицинских работников о вреде и пользе чайного гриба.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что условия (температура, количество сахара, чайная основа) приготовления чайного гриба сильно влияют на химический состав и, следовательно, качество напитка Предполагаем, что для приготовления качественного напитка будут оптимальными следующие условия: комнатная температура, основа – чай «каркаде», 50 г сахара на литр воды. Актуальность исследования состоит в том, чтобы после изучения состава и свойств напитка, принять решение, стоит ли употреблять напиток чайного гриба вместо прохладительных напитков, реализуемых в торговой сети.

В теоретической части работы была изучена информация о чайном грибе, способах его применения, о химическом составе получаемого напитка и свойствах.

В экспериментальной части работы были проведены опыты по получению напитка чайного гриба в разных условиях:

1. Приготовление напитков чайного гриба при одинаковой температуре и одинаковой концентрации сахара на основе разного чая (черный, зеленый, каркаде).
2. Приготовление напитка чайного гриба на разных чайных основах при разной концентрации сахара от 2,5 % до 7,5 %.
3. Приготовление напитка чайного гриба при разных температурах: комнатной, ниже средней комнатной, выше средней комнатной.
4. Хранение приготовленного напитка при разных температурах.

Во время приготовления напитка (7 дней) определялось ежедневно значение pH датчиком цифровой лаборатории PROlog, а также после хранения слитого напитка. Полученные образцы напитков сравнивались по органолептическим и вкусовым показателям, проводились реакции с содой пищевой на интенсивность выделения углекислого газа. Свежеприготовленный раствор дегустировали взрослые и выбирали наиболее вкусный напиток.

Среди взрослых и школьников было проведено анкетирование, которое показало, что всего около 5 % опрошенных употребляют иногда напиток чайного гриба, большинство не готовы использовать его вместо прохладительных напитков.

Гипотеза исследования подтвердилась частично. В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Условия приготовления (температура, количество сахара, чайная основа) очень сильно влияют на состав и свойства напитка.
2. Наиболее качественным (лучший запах, цвет, вкус, длительность хранения) оказался

напиток, приготовленный на основе черного чая при комнатной температуре с содержанием сахара 50 г на литр воды (около 5%). А также приятным напитком, но более кислым оказался напиток на основе каркаде. На основе зеленого чая напиток не привлек многих дегустаторов, отмечался горьковатый вкус.

3. Состав раствора значительно меняется в течение 7 дней, показатель pH от 7 до 4, идет интенсивное образование кислот. Наибольшая кислотность – на основе чая каркаде, наименьшая – на зеленом.

4. Готовый напиток чайного гриба можно хранить только в холодильнике не более двух месяцев.

5. При разумном подходе к применению напиток полезен содержащимися кислотами, ферментами и витаминами.

СОЗДАНИЕ В ДОМАШНИХ УСЛОВИЯХ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

И.А. Трипус
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Мне очень нравится изобретать, изучать что-то новое. Однажды я прочитал про водород, меня заинтересовал этот газ, и я решил получить его в домашних условиях. Ведь удивительно, что можно разложить воду и получить сразу 2 газа: водород и кислород. Для этого я решил создать самодельную установку по электролитическому разложению воды. Возникла проблема исследования: что использовать в качестве электродов? брать чистую воду или что-то добавлять?

В нашем школьном учебнике по химии для 7 класса «Введение в химию» совсем нет информации об электролизе, в учебнике «Химия-8» в теме «Водород» [1] говорится о способе получения водорода разложением воды под действием электрического тока, приводится уравнение реакции.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Самостоятельно изучил некоторые источники [2], которые помогли разобраться с процессом электролиза. Подобрал подручные средства, из которых собрал установку.

Объект исследования: электролитическое получение водорода в самодельной установке.

Предмет исследования: влияние природы электродов и раствора на интенсивность получения водорода.

Цель исследования: выяснить, какие электроды и растворы эффективнее использовать для получения водорода электролизом в самодельной установке.

Задачи исследования:

1. Изучить научно – популярную литературу об электролитическом разложении воды.
2. Создать установку из подручных средств для получения водорода.
3. Провести эксперимент по получению водорода с разными электродами и растворами.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что получение водорода в самодельной установке будет с наилучшим выходом при использовании железных электродов в нейтральном растворе.

Методы исследования:

1. Теоретический метод познания. Изучение литературных источников об электролитическом разложении воды.
2. Экспериментальный метод. Проведение экспериментов по созданию самодельной установки для электролиза и подбору электродов и раствора.
3. Метод сравнения получения водорода при разных условиях.

Для создания установки использовал следующие подручные материалы: капельница – 1 шт., пластиковые бутылки 0,5 л. и 1 л., провода 2 шт., палочка 1 шт. длиной 3 см. Так же был использован старый трансформатор.

Сравнил работу самодельного прибора с тремя видами электродов: железные и медные пластины, и пластины из нержавеющей стали. Для эксперимента брал водопроводную воду, дистиллированную воду, слабый раствор поваренной соли, очень слабый раствор серной кислоты. Сравнивал интенсивность выделения газов.

Собирал выделяющиеся газы в мерный ци-

линдр вытеснением воды. Для идентификации водорода заполнял небольшую пробирку газом, поджигал. Продувал газы в мыльную пену, наблюдал рост мыльных пузырей и их поднятие вверх.

Гипотеза исследования подтвердилась частично. Как показало исследование, наиболее интенсивный выход водорода происходит при использовании электродов из нержавеющей стали в слабом растворе серной кислоты. Медные и железные пластины разрушаются быстро, особенно при использовании кислоты. Добавление поваренной соли в воду при электролизе вызывает выделение хлор на аноде.

Практическая значимость исследования для меня состоит в том, что в процессе выполнения работы узнал много новой информации, выходящей за пределы школьной программы, удалось самостоятельно создать установку и подобрать условия для электролитического получения водорода. Изучил и соблюдал правила безопасного обращения с веществами и приборами.

Список литературы

1. *Рудзитис Г.Е. и др, Химия 8.– М.: Просвещение, 2017.– С.98.*
2. *Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия 11+CD.– М.: Просвещение, 2011.– С.80–83.*

СИНТЕЗ БИДЕНТАТНЫХ АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ С ГИБКИМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ МОСТИКАМИ

А. Трубачев
Научный руководитель – В.В. Матвеевская

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, trubachev.01@bk.ru

В последнее время синтез лигандов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений является одним из наиболее развивающихся направлений ввиду их высокого синтетического потенциала. К таким лигандам можно отнести бис(азол-1,1-ил)алканы и различные их производные [1].

Многие азолы обладают биологической активностью. Спектр её достаточно широк: антибактериальная, нейролептическая, гипотензивная и т.д. [2]. Эти данные дают основания предполагать подобные свойства и у бис(индазол-1,1-ил)алканов и у бис(имидазол-1-ил)алканов. Так же лиганды подобного рода способны образовывать координационные соединения со многими элементами, в том числе и с элементами платинового ряда [3]. Поэтому подобные лиганды представляют особый интерес для координационной химии.

Несмотря на это, в химии бис(азол-1,1-ил) алканов остаётся достаточно много пробелов. Известные методы их получения связаны с некоторыми экспериментальными трудностями. Поэтому, с научной точки зрения, актуальной является задача разработки и оптимизации удобных и эффективных способов получения бис(азол-1,1-ил)алканов, а также исследование их свойств.

Данная работа посвящена синтезу индазол- и имидазолсодержащих лигандов с гибкими углеводородными мостиками, в частности синтезу 1,3-бис(индазол-1-ил)пропана и 1,3-бис(имидазол-1-ил)пропана.

Бис(индазол-1,1-ил)пропан был получен

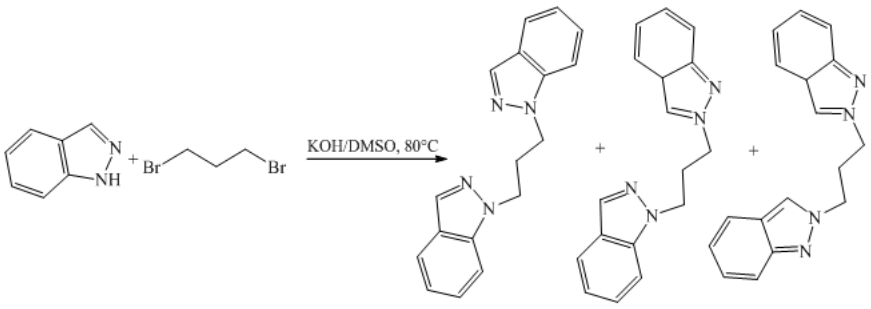


Схема 1. *Взаимодействие индазола с 1,3-дибромпропаном*



Схема 2. *Взаимодействие имидазола с 1,3-дибормпропаном*

по реакции двойного алкилирования индазола действием 1,3-дибромпропана в суперосновной среде КОН/ДМСО. Ввиду существования двух таутомерных форм индазола, по данным ГХ-МС нами были получены продукты замещения по положениям 1 и 2 индазольного цикла (схема 1). Разделение изомеров производили с помощью колоночной хроматографии, в качестве элюента выступала смесь хлористого метилена с метанолом в объёмном отношении 5 : 1.

Бис(имидазол-1-ил)пропан был получен в ходе реакции двойного алкилирования имидазола действием 1,3-дибромпропана в суперосновной среде КОН/ДМСО (схема 2).

В результате по данным ГХ-МС нами был получен единственный продукт.

Таким образом, нами был получен пример синтеза изомеров 1,3-бис(индазолил)пропана и бис(имидазолил)пропана, осуществлен подбор оптимальных условий проведения данных процессов.

Список литературы

1. *Lopez M.C., Claramunt R.M., Ballesteros P., J. Org. Chem., 1992.– 57.– 19.– P.5240–5243.*
2. *Иванкина Н.А.: Исследование противомикробной активности ди(азол-1-ил)алканов и их производных.– ТПУ – Томск, Россия, 2016.– 114с.*
3. *Goncharova T.V., Zatonskaya L.V., Potapov A.S.– TPU – Tomsk, Russia. Procedia Chemistry 10, 2014.– P.485–489.*

ЭМУЛЬГАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

А.М. Файзуллина[1], Д.Ю. Сладков[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина[2]

[1]Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Volgina_t@mail.ru

Эмульгаторы – органические соединения, выступающие в роли стабилизаторов, обеспечивающих создание устойчивой эмульсий из двух и более несмешивающихся жидкостей. Эмульсии могут быть I рода (или прямыми) – с каплями неполярной жидкости в полярной среде и II рода (или обратными), в которых дисперсионная среда представлена углеводородом, а дисперсная фаза – водой. В настоящее время прямые эмульсии чаще всего используют в пищевой и косметической промышленности, обратные эмульсии – «…в приготовление буровых растворов на углеводородной основе и создание эмульсионных взрывчатых веществ» [1]. Тип, получаемой эмульсии зависит главным образом от свойств эмульгатора. Гидрофобные эмульгаторы способствуют образованию эмульсии типа «вода в масле», гидрофильные – «масло в воде».

Целью настоящей работы является получение эмульгаторов обратных эмульсий на основе дистиллята таллового масла (ДТМ) и глицерина.

Синтез эмульгаторов проводили следующим образом: в круглодонную колбу объемом 100 см^3 заливали расчетное количество ДТМ и глицерина (в мольном соотношение 1–2 : 1), добавляли толуол (необходимый для отгонки, образующейся воды из реакционной массы), устанавливали насадку Дина-Старка, снабженную обратным холодильником. В качестве катализатора использовали фосфорную или серную кислоту в количестве 1 % (об.). Смесь реагнетов нагревали до температуры кипения растворителя и вели синтез до полного прекращения выделения воды из реакционной массы. Далее из реакционной массы отгоняли толуол (методом прямой перегонки) и выделяли катализатор (пу-

Таблица 1. Агрегативная устойчивость эмульсий

Эмульгаторы	Катализатор H_2SO_4				Катализатор H_3PO_4			
	МГ		ДГ		МГ		ДГ	
Время, сут.	1	6	1	6	1	6	1	6
Количество выделившегося масла, %об.	0	1	18	46	0	3	29	53

тем нейтрализацией раствором соды). Идентификацию полученных эмульгаторов проводили с помощью ИК-спектроскопии. Эффективность процесса оценивали, определяя кислотное и эфирное число, работоспособность эмульгаторов проверяли с помощью облегченных эмульсий, тип полученных эмульсий устанавливали путем смешения с избытком полярной или неполярной жидкости, окрашиванием водорастворимым красителем Судан, по смачиванию [2].

Талловое масло (ТМ) – побочный продукт лесопереработки, который образуется при разложении сульфатного мыла серной кислотой. ТМ состоит из смеси насыщенных (пальмитиновая, стеариновая) и ненасыщенных (олеиновая, линолевая, линоленовая) жирных кислот. При взаимодействие кислот с глицерином (трехатомным спиртом), по реакции этерификации, образуются сложные эфиры – моно-, ди- и триглицериды жирных кислот. Строение образующегося эфира зависит от исходного соотношения реагентов. Моноглицерид (МГ) образуется при взаимодействии 1 моля ДТМ и 1 моля спирта, соответственно диглицерид (ДГ) – из 2 моля ДТМ и 1 моля спирта. Данные ИК-спектроскопии показали, что полученные нами эмульгаторы имеют полосы поглощения, характеризующие наличие сложноэфирных групп. Лабораторные опыты подтвердили возможность их использования для получения эмульсий 2 рода (табл. 1).

Однако диглицериды кислот в качестве эмульгаторов, не зависимо от вида катализатора, оказались менее эффективными, так как эмульсии на их основе практически сразу же стали расслаиваться с выделением масляного слоя. Моноглицериды позволили сохранить агрегативную устойчивость эмульсий на протяжение 5 дней. Эмульсии на основе МГ и ДГ после перемешивания снова становились однородными.

Таким образом, МГ и ДГ могут быть использованы в качестве эмульгаторов для получения обратных эмульсий («вода в масле»), т.к. во всех образцах на протяжении всего периода исследований выделение водного слоя не наблюдалось.

Список литературы

1. *Яновский В.А., Чуркин Р.А., Андропов М.О., Косова Н.И. Синтез и исследование свойств производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов / Вестник Томского государственного университета, 2013.– №370.– С.194–199.*
2. *Эмульсии: получение, свойства, разрушение: Метод. указ. к лаб. работам / Самар.гос. техн.ун-т; сост. Л.В. Кольцов, М.А. Лосева.– Самара, 2017.– 18с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

Г.А. Фролов, Р.А. Шарипов, К.Е. Бурьянова́та,
А.М. Козлова, М.М. Байтемиров, С.А. Епифанцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.Ю. Курапова

Образовательный фонд «Талант и успех»
Россия, Адлерский район, г. Сочи, ул. Ленина 2, а/я 99

Благодаря малому удельному весу, относительно высокой химической и термической инертности, а также высокой прочности титан и его сплавы широко используются в медицине для производства различных типов имплантатов и протезов. Тем не менее, существует ряд нерешенных вопросов, связанных с необходимостью улучшения приживляемости имплантатов на основе титана. В настоящее время, для решения этой проблемы используются методы химической модификации поверхности, приводящие либо к изменению рельефа поверхности, либо к

созданию на поверхности различных покрытий, в том числе пленок различной толщины. В связи с вышесказанным целью настоящей работы явилось получение и исследование физико-химических свойств пленок диоксида титана на поверхности титана в зависимости от метода синтеза, а также термодинамический анализ процесса окисления титана с образованием двуокиси.

Для этого сравнивали два принципиально различных метода получения пленок диоксида титана – высокотемпературное окисление титановых пластин и золь-гель синтез. Первый способ получения TiO_2 заключается в нагревании титановых пластин заданной геометрии в муфельной печи по реакции (1):

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \qquad (1)$$

Окисление проводили при различных температурах – 773–1223 K в течение 1 часа. Для исследования кинетики роста пленок образцы выдерживали при постоянной температуре с шагом 100 K в течение различного времени (30–200 мин.). Второй способ заключается в нанесении оксидных пленок на титановую пластину с помощью метода золь-гель синтеза (проводимого с использованием смеси сульфата титанила, нитрата цирконила и нитрата иттрия, которую осаждали с помощью растворов гидроксида натрия и аммиака при разных температурах) и последующего нагревания пластины с покрытием в муфельной печи для удаления остатков воды.

Определение степени окисленности пластин (прирост массы оксида титана (IV) на единицу площади (S) от времени при различных температурах) проводили весовым методом. Полученные экспериментальные результаты сравнили с результатами термодинамических расчетов, которые проводили по справочным данным [1]. Была рассчитана зависимость энергии Гиббса образования диоксида титана по реакции (1) в зависимости от температуры, а также конкурентные реакции образования других оксидов титана из металлического титана. Для исследования микроструктуры пленок, полученных разными методами, на разных уровнях иерархии были получены данные оптической, сканирующей электронной (СЭМ, Hitachi S-3400N) и атомно-силовой микроскопии (nanoeducator, посмотреть модель на сайте сириуса). Для каждой из пластин были получены данные рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА, SHIMADZU XRD-6000).

В результате исследования, с помощью методов РФА и Рамановской спектроскопии, было подтверждено, что образование рутила (аллотропной модификации TiO_2) происходит при 1173 K с использованием метода высокотемпературного окисления. Также была рассчитана энергия активации для реакции (1) – 180±10 кДж/моль, что указывает на сравнительно высокий энергетический барьер реакции окисления. Стоит отметить, что при 1073–1173 K (800–900 °C) экспериментальные данные совпадают теоретическим расчетом, при более низкой температуре кинетический фактор является предопределяющим.

Благодарности. Исследования СЭМ проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Геомодель». Исследования методами Рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка Сириус.

Список литературы

1. *Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances: supplement.– Springer Science & Business Media, 2013.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СКАФФОЛДОВ ДЛЯ ПОСТОПЕРАЦИОННОЙ ТЕРАПИИ РАКА

Е.А. Цин-Дэ-Шань, Р.О. Гуляев, В.В. Матвеевская
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

Создание биодеградируемых полимерных скаффолдов с заданным архитектурным строением, является одним из наиболее важных стратегических направлений в современной регенеративной медицине, в качестве каркасов для роста и пролиферации клеток [1].

Поликапралактон (ПКЛ) является биодеградируемым полимером широкого спектра применения в современной медицине [1]. Благодаря таким свойствам, как биоразлагаемость и биосовместимость, материалы из ПКЛ широко используются в производстве широкого спектра биомедицинских изделий, а также в качестве контролируемой доставки лекарственных средств [2]. Однако ряд осложнений возникает из-за химической инертности и высокой гидрофобности материалов на основе ПКЛ [3]. Также проблемой трехмерных скаффолдов является невозможность их использования после удаления раковых опухолей, так как является каркасом для роста клеток, в том числе и раковых.

Создание композитных скаффолдов с внедренным противоопухолевым лекарственным средством может решить данные недостатки. В качестве полимера повышающего биосовместимость и гидрофильность скаффолдов была выбрана полиакриловая кислота (ПАК), так как она имеет одну карбоксильную группу на мономер, является биосовместимой и гидрофильной, поэтому обладает хороший потенциал для использования в качестве сшивающего агента [4].

Целью настоящей работы является разработка и исследование свойств композитных биодеградируемых скаффолдов с противоопухолевой активностью для постоперационной терапии рака.

Волокнистые скаффолды были изготовлены из 10% раствора (Мм ~70–90 кДа, Sigma-Aldrich, Германия) ПКЛ/ПАК (Мм ~1800 Sigma-Aldrich, Германия) с добавлением комплекса на основе рутения предположительно обладающим противоопухолевой активностью [5], растворенными в гексафторизопропаноле. При использовании установки NANON-01A® (MECC) со стальным барабанным коллектором 200×100 мм. Скорость вращения коллектора 50 об/мин, с иглой 18-го калибра. Расстояние между капилляром и коллектором 110 мм, скорость подачи с 6 мл/ч, а приложенное напряжение 23 кВ.

Комплекс получали реакцией лиганда оксима цимен-рутений (II) -11H-индено [1,2-b] хиноксалин-11-он с димером хлорида цимен-рутения (II) в метанольном растворе. Молекулярная структура комплекса показана на рисунке ниже. В качестве материала сравнения был выбран скаффолд из ПКЛ с добавлением комплекса на основе рутения. Молекулярная структура которого указана на рисунке 1.

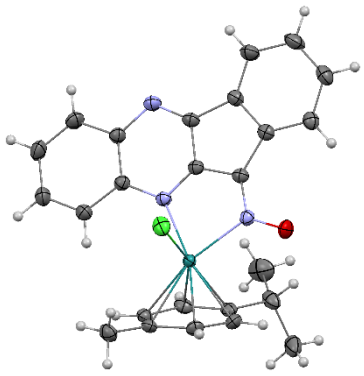


Рис. 1. *Молекулярная структура комплекса на основе рутения*

Морфология образцов полимерных скаффолдов исследовалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (15 kV, увеличение ×1000), сканирующий электронный микроскоп JCM-6000 (JEOL, Япония).

Определение среднего диаметра волокон, производилось с использованием программного обеспечения ImageJ (NH, США).

Угол контакта с водой измеряли методом «сидячей» капли с использованием прибора для измерения угла контакта EasyDrop (Krüss). Угол измеряли через 1 мин. после помещения капли деионизированной воды на образец. Для каждой группы материалов готовили по пять испытательных образцов, размерами 1×3 см. Образцы наклеивались на предметное стекло с помощью двусторонней клейкой ленты.

В результате исследований материалов было установлено, что полученные материалы обладали улучшенной гидрофильностью по сравнению с контрольными скаффолдами из чистого ПКЛ с добавлением рутения, также было установлено, что добавление ПАК никак не влияет

на морфологию волокон композитного материала, склейки, резки и других дефектов обнаружено не было.

Список литературы

1. *Кузнецова Д.С. // Современные технологии в медицине, 2014.– Vol.6.– №4.– P.201–212.*
2. *Uhrich K.E. // Biosynt. Polym. Med. Appli, 2016.– Vol.3.– №1.– P.63.*
3. *Frackowiak, J. // Compos Part B-Eng., 2016.– Vol.2.– №1.– P.92.*
4. *Steffens G.C.M. // Biomaterials, 2002.– Vol.23.– №16.– P.3523–3531.*
5. *Wang H.-Y. //Eur. J. Inorg. Chem., 2017.– Vol.4.– №5.– P.1792–1799.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Н.А. Чернышева
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

На уроке химии мы проводили опыт с веществом, которое есть дома в аптечке – пероксид водорода. В аптеке продается 3% раствор перекиси водорода, на упаковке указано: «Дезинфицирующее средство (кожный антисептик)». Возникла проблема исследования: какими свойствами обладает пероксид водорода, где его еще можно применять?

Актуальность темы состоит в том, что немногие знают полезные свойства и необычные применения знакомого вещества пероксида водорода.

Объект исследования: свойства пероксида водорода.

Предмет исследования: применение пероксида водорода на основе его свойств.

Цель исследования: изучить свойства пероксида водорода, выяснить его применение на основе свойств.

Гипотеза исследования: связана с предположением о том, что свойства пероксида водорода позволяют использовать его не только как привычное медицинское средство, но и для многих полезных малоизвестных применений.

В школьном курсе химии 8 класса упоминается пероксид водорода в теме «Кислород» как реактив, из которого можно получить газ кислород по уравнению: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ [2, 74]. О свойствах и применении пероксида водорода в курсах химии 8 и 9 классов больше нет никакой информации.

Изучили описание препарата «Перекись водорода 3%», реализуемого в аптечной сети без рецепта.

В экспериментальной части работы проведены опыты:

1. Изучение свойств пероксида водорода. Составление шаростержневой модели вещества. Разложение пероксида водорода при действии катализатора оксида марганца (IV). Хранение в закрытой и открытой таре.

2. Применение в медицине. Обработка раны.

3. Действие пероксида водорода на сырые и вареные фрукты, овощи, мясо.

4. Проверка эффективности некоторых советов по применению пероксида водорода: улучшение цвета ногтей; осветление волос; дезинфекция зубных щеток; приготовление зубной пасты, очищение зеркал; удаление пятен на ткани; замачивание семян растений, обработка срезанной зелени лука и салата для продления свежести.

5. Занимательные опыты с перекисью водорода: цветная пена, пенная змея, светящаяся жидкость.

Провела анкетирование обучающихся 7–8 классов с целью выяснения их знаний о свойствах и применении пероксида водорода. Опрошено 25 учеников 7–8 классов. Как показало анкетирование, перекись водорода широко не используется, немногие знают о ее разностороннем применении.

Поставленная в начале исследования про-

блема была решена: в условиях школьной лаборатории были изучены свойства пероксида водорода, выяснено его применение. Цель исследования достигнута, гипотеза полностью подтвердилась.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Перекись водорода – это 3 % водный раствор пероксида водорода H_2O_2.
2. По физическим свойствам это бесцветная жидкость без запаха. Необходимо хранить в плотно закрытом флаконе, т.к. постепенно разлагается.
3. В медицине широко используется как дезинфицирующее средство.
4. В быту можно эффективно использовать при стирке, при выведении пятен, для мытья стекол, для дезинфекции предметов быта, посуды, игрушек, чистки поверхностей и др.
5. Применяется в сельском хозяйстве для дезинфекции семян и улучшения роста корневой системы.
6. В лаборатории применяется как химический реактив.

Список литературы

1. *50 способов применения перекиси водорода. Дата обращения 22.11.2018.– https://p-i-f.livejournal.com/7477800.html.*
2. *Рудзитис Г.Е. и др, Химия 8.– М.: Просвещение, 2017.– 205с.*
3. *Рудзитис Г.Е. и др, Химия 9.– М.: Просвещение, 2017.– 208с.*

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

М.Д. Юрьева

Научные руководители – педагог дополнительного образования А.В. Егошина; к.х.н., с.н.с. О.В. Ротарь

Муниципальное автономное образовательное учреждение дополнительного образования Центр дополнительного образования «Планирование карьеры» г. Томска 634028, Россия, г. Томск, ул. Смирнова 28, стр.1, cpcpk@mail.ru

Современное экологическое состояние территории России можно назвать критическим. Несмотря на спад производств, которые негативно воздействуют на окружающую среду, продолжается ухудшение экологической обстановки.

Рассматривая цикл использования мебели из ДСП, все шкафы, тумбочки и т.д. после использования попадают на свалки, где хранятся долгие годы. Все отходы от производства и использования в виде плит ДСП складируются на обвалочных площадках. Они загрязняют окружающую среду выделяющимся свободным формальдегидом и продуктами неполного окисления древесины. Поэтому встает проблема утилизации отходов ДСП и уменьшения выбросов формальдегида.

В работе предлагается микробиологический метод переработки отходов ДСП с помощью различных микроорганизмов.

Учитывая круговорот углерода в природе, микроорганизмы в данной работе рассматриваются как объекты, способные использовать формальдегид и продукты деструкции образцов ДСП в качестве источника питания [1].

В экспериментальной части проводились исследования количественного определения выделившегося формальдегида под влиянием различных микроорганизмов.

В емкость помещали образцы ДСП, добавляли вещества, содержащие микроорганизмы и воду. Плотно закрывали, а затем выдерживали необходимое время. Время эксперимента составило 4 недели. Во все емкости с микроорганизмами добавили удобрения для подкормки микроорганизмов.

В работе для определения концентрации формалина (водного раствора формальдегида) использовался фотоколориметрический метод анализа. Он позволяет быстро определить основные компоненты в различных объектах с высокой точностью.

Из таблицы 1 видно, что молочнокислые бактерии, находящиеся в кефире, полностью поглотили выделившийся формальдегид. Хуже всего с задачей справились хлебопекарные дрожжи. Такие разные результаты можно объяснить различной природой микроорганизмов.

В результате сбраживания отходов ДСП

Таблица 1. Остаточное содержание формальдегида в опилках

Среда	Образцы ДСП в виде опилок		Образцы ДСП в виде плит	
	Количественное содержание, г/мл	Процентное содержание, %	Количественное содержание , г/мл	Процентное содержание, %
Вода	0,136	13,6	0,22	22
Пивоваренные дрожжи	0,06	6	0,044	4,4
Хлебопекарные дрожжи (сахаромицеты)	0,12	12	0,18	18
Молочные лактобактерии	0,024	2,4	0,08	0,8
Молочнокислые бактерии	0	0	0	0

получен материал, обладающей рассыпчатой структурой и богатый минеральными удобрениями, которые находятся, в основном, в растворенном состоянии. Таким образом, готовому продукту брожения легко найти практическое применение. Получившийся раствор, богатый микроэлементами и содержащий остаточный формальдегид, можно применять для полива земельных участков. Рыхлые отходы ДСП можно использовать в качестве агента для разрыхления и восстановления почв.

Список литературы

1. *Ротарь О.В., Максименко Г.В. Основы микробиологии и биотехнологии. Ч.1: Учебное пособие.– Томск: Изд. ТПУ, 2002.– С.56.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Н.В. Яковлева, А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nv1810@yandex.ru

Золотые наночастицы (НЧ Au) — одни из наиболее интенсивно изучаемых объектов, которые можно использовать для фундаментальных и прикладных исследований, для решения разнообразных биомедицинских, диагностических и терапевтических задач [1]. В применении НЧ Au для анализа реальных объектов есть ряд нерешенных вопросов. Реальные объекты, такие как пищевые продукты, биологические жидкости, объекты окружающей среды, могут содержать различные минеральные соли или органические вещества, способные вызывать коагуляцию наночастиц в отсутствии определяемых компонентов.

Целью работы являлось постановка способа синтеза НЧ Au по методу Френса [2], стабилизированных цитратом натрия, и исследование их агрегативной устойчивости в присутствии неорганических солей, органических соединений тиоловой природы и бычьего сывороточного альбумина (БСА).

В результате синтеза НЧ Au была получена суспензия рубинового цвета. НЧ Au имели сферическую форму со средним размером (24–26±2) нм, полоса плазмонного резонанса соответствовала $\lambda_{max} = 520$ нм [2]. В исследовании влияния различных соединений на агрегативную устойчивость НЧ Au использовали следующие вещества: сульфат натрия (Na_2SO_4), оксалат аммония ($(NH_4)_2C_2O_4$), нитрат аммония (NH_4NO_3), гидрокарбонат натрия ($NaHCO_3$), сульфит натрия (Na_2SO_3), хлорид калия (KCl); тиоловые соединения: глутатион, цистеин, цистамин. В работе для каждого соединения рассчитан «по-

Таблица 1. Результаты определения «порога быстрой коагуляции» соединений-коагуляторов для НЧ Au

Название	NH_4NO_3	$(NH_4)_2C_2O_4$	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	Na_2SO_3	NaCl	глутатион	цистеин	цистамин
С, моль/дм^3	0,025	0,02	ста-бильны	ста-бильны	0,004	0,005	ста-бильны	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

рог быстрой коагуляции» в отношении НЧ Au (С, моль/дм^3).

$$C = \frac{C_{соли} \cdot V_{соли}}{V} \quad (1)$$

где $C_{соли}$ – концентрация электролита , вызывающий коагуляцию, моль/дм^3; $V_{соли}$ – пороговый объем электролита, вызывающий коагуляцию НЧ Au, мл; V – объем золя золота, мл.

Результаты представлены в таблице 1.

Согласно данным, представленным в таблице 1, из компонентов тиоловой природы цистеин и цистамин вызывают «быструю коагуляцию» НЧ Au, тогда как глутатион не вызывает коагуляцию НЧ Au. Самыми агрессивными коагуляторами НЧ Au из выбранных неорганических солей являются Na_2SO_3 и NaCI, вызывающие коагуляцию НЧ Au при концентрациях 0,004 и 0,005 моль/дм^3. Однако в реальных объектах природного происхождения в качестве матричного компонента Na_2SO_3 встречается редко. Поэтому для оценки устойчивости биоконьюгатов на основе НЧ Au с БСА были выбраны соли NaCI и $(NH_4)_2C_2O_4$. Согласно литературным данным, БСА является надежным стабилизатором НЧ Au [2]. Для подбора минимальной концентрации БСА в отношении синтезированных в определенных условиях НЧ Au необходимо провести предварительное титрование 100 мкл раствора НЧ Au растворами БСА разных концентраций в присутствии NaCI в концентрации, увеличенной в 100 раз от «порога быстрой коагуляции» данного электролита (20 мкл раствора NaCI 5 моль/дм^3).

В ходе исследования выяснили, что в интервале концентраций БСА от 0,0001 до 5% белок защищает НЧ Au от коагуляции. Полученные данные характеризуют защитную способность БСА только в отношении НЧ Au, размер которых находится в диапазоне 24–26 нм.

Список литературы

1. *Daniel M.-C. and Astruc D. // Chemical Reviews, 2004.– 104.– С.293–346.*
2. *Архипова В.В. Дисс. «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения» к.х.н.– Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2015.– 156с.*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абакумов М.А. 305, 321
Абдраймова М.Р. 89
Абдуахитов Д.Е. 583
Абилхан А.Ж. 297
Абрамов А.А. 141
Абсаттаров А.И. 334
Аверкиев А.А. 30
Агдарбек А.А. 142
Агеенков А.Д. 575
Адильжанова Н.Л. 298
Азимова Г.Р. 31
Айнабаев А.А. 43
Айткулова А.У. 223
Акентьева О.А. 224, 451
Акимов А.А. 452
Акимов А.С. 528
Аксенов И.И. 584
Аксютин П.В. 407, 408
Аладышев И.С. 570
Алашева У.Р. 143
Алексеев Д.В. 33
Алексенко В.О. 536
Алоференко Р.В. 226
Алтынов А.А. 335, 347, 399
Амеличкин И.В. 411, 426
Ананян А.С. 457
Анашкина А.А. 34
Анимица И.Е. 44
Анисимова А.А. 529
Анохина И.А. 44
Антонкин Н.С. 144
Ануарбекова И.Н. 146
Ань Нгуен 542
Аписаров А.П. 446
Артемьева Ж.Н. 337
Архипов С.П. 446
Асанбаева Н.Б. 227
Асеева Н.В. 300
Астахова В.В. 188
Ахметгареева Е.Г. 483
Ахремкова Ю.С. 338
Ашихин А.С. 147
Ащеулова Е.В. 585, 611
Бабайцева И.В. 175
Багдасарян Г.С. 409
Багдасарян Н.С. 382
Багров Д.В. 566
Байкалова В.А. 224, 451
Байкова Н.А. 530
Байков С.В. 206
Байтемиров М.М. 620
Баклашкина К.А. 339
Бальжанова А.Т. 340
Баранов А.Ю. 148
Бархатова В.Н. 341
Барышников А.А. 35
Басалаева М.С. 586
Баскакова Е.А. 37
Бастрыгина О.А. 301
Батыршина Н.Х. 387
Батюк М.Р. 589
Бебек А.И. 587
Бедарева Е.К. 343
Беденко С.В. 427
Бежко Е.В. 411
Бейсенов Д. 531
Бекарева А.С. 412
Бекезина Т.П. 47
Белинская Н.С. 343, 376, 381, 393
Белков Д.А. 377
Белозерцева Н.Е. 340
Белопухов Е.А. 367
Беляева И.В. 38
Белякович С.А. 39
Белянин М.Л. 325
Бердникова А.А. 344, 378
Бирюков М. 302
Бобков А.Г. 533
Бобрикова Е.Н. 534
Богданова А.О. 413
Богданов Д.Ф. 346
Богданов И.А. 335, 340, 347, 382, 385
Боденко В.В. 197
Бойцова Е.Л. 447
Болгару К.А. 40
Бондаревич Е.А. 452
Бондаренко И.Д. 466
Бондарюк В.В. 589
Бордулев Ю.С. 487
Борисова А.В. 303
Борисов В.А. 406, 413
Боровой В.Ю. 42
Борсынбаев А.С. 43
Бочкарева С.А. 536
Братишко К.А. 304
Брикунова О.Я. 305
Брыль В.Д. 348
Буачидзе А.Р. 228, 235
Бузина А.Ф. 44
Буйко Е.Е. 304, 307

Букатов Г.Д. 563
Бунаев А.А. 349
Бурлуцкий Н.П. 149
Бурцева О.А. 46
Бурьяновата К.Е. 620
Буслович Д.Г. 536
Быков Р.А. 537
Бычкова И.А. 151
Вайсбеккер М.С. 47
Валиев Р.Р. 216
Ванеев А.Н. 305
Василевский С.Ф. 28
Васильева К.А. 152
Васильева Ю.З. 48
Васильев В.Д. 351
Ведягин А.А. 480
Верхотуров С.В. 352
Веснин Р.Л. 538
Виниченко Н.В. 366
Висурханова Я.А. 49
Вишенкова Д.А. 229, 300, 320
Власенко Д.А. 455
Власенко Ю.А. 153
Власова С.Г. 231
Волгин И.А. 590
Волокитин О.Г. 131
Вомпе Т.А. 51
Воробьев С.В. 154
Воткина Д.Е. 155
Вохмянин М.А. 538
Вымпина Ю.Н. 90
Вымятнин Е.К. 353
Вялый И.Е. 56, 69
Гаганов И.С. 230
Гагарин Р.А. 52
Газизова Н.Ж. 157
Галеев В.Р. 53
Галиев И.Р. 456
Галиев Р.Р. 231
Галяметдинов Ю.Г. 271, 464
Гамзатова С.И. 564
Ганина А.А. 354
Ганина М.Д. 233
Ганин А.С. 188
Гаранина Е.Г. 591
Гаркуль И.А. 55
Гарсия Серпас К.Э. 355
Гафаров Р.Е. 131
Гафиятуллина С.И. 539
Гашевская А.С. 234
Герасина Т.А. 401
Герман Д.Ю. 235, 237
Гилева К.О. 246
Гиль Т.А. 357
Гнеденков А.С. 56
Гоголишвили В.О. 236
Годунов Е.Б. 57
Голинский Д.В. 366
Головешкина Д.Ю. 271
Головин А.В. 457
Головина Е.Ю. 68
Головков Н.И. 414
Голосова А.С. 58
Гоненко Н.А. 580
Гонтарева А.Д. 529
Горбин С.И. 195
Горбулич Л.А. 413
Горбунова А.А. 235, 237
Гордеев Е.В. 415
Горюнов А.Д. 540
Готлиб Е.М. 542
Гоцко М.Д. 200
Громова М.А. 158
Громов В.О. 239
Грушевская А.А. 159
Губарев Ф.А. 30
Губочкина Д.В. 464
Гуков М.И. 60, 124
Гуляев Р.О. 622
Гурина А.Е. 599
Гурская Л.Ю. 139
Гусар А.О. 223, 250, 297, 276, 309
Гусева Д.В. 416
Гусельникова Т.Я. 241
Дагаева Е.В. 242
Даминов А.С. 61
Данг Суан Винь 377
Дарина Э. 193
Дедова А.П. 243
Демец О.В. 161
Денисенко Е.А. 435
Джалилова С.Н. 358
Дзюба М.Ю. 245
Дитц А.А. 95
Дмитриева Е.А. 458
Дмитриева К.С. 466
Дмитриева О.С. 377
Дмитриенко В.П. 428
Довгенко А.О. 592
Додонова А.Н. 62
Долганова И.О. 349, 380
Долганов И.М. 359, 362, 368, 380, 391, 392
Долгов И.Р. 360
Доманова П.О. 594
Доненов Б.К. 310
Донцов Ю.В. 536
Доржеева Б.М. 543
Дорожко Е.В. 291
Дорошенко А.С. 362
Драньков А.Н. 63
Дулатбаев А. 178
Дурбаева С.К. 417
Дыба А.Р. 65
Дьяконова Е.В. 66
Дьяченко П.Б. 575
Дьячкова С.Г. 337, 354

Дюндик А.С. 419
Евсеев Д.В. 420
Егамкулов М.Е. 68
Егоркин В.С. 69
Егоров Е.С. 70
Егошина А.В. 459
Едигарьев Р.С. 387
Елеуова И.А. 71
Елисеев А.А. 544
Епифанцев С.А. 620
Епишкин В.Е. 456
Еремкин С.М. 545, 558
Ерин К.Д. 162
Ефременко Е.А. 301
Жапарова Л.Ж. 142
Жаппасова Б. 193
Живетьева С.И. 139
Жидкова Е.А. 163
Жумагалиева Т.С. 157
Жумакова С.С. 164
Жусупов С. 165, 193
Заболотных С.А. 246
Загоруйко А.Н. 388
Зайкова А.Г. 547, 584
Зайцева А.С. 421
Замелин Д.А. 104
Занина И.О. 464
Захарова Ю.А. 422
Заякин И.А. 139
Звягинцева М.Е. 247
Зиновьев А.Л. 577
Злобина Г.Ю. 490
Золотарева А.В. 488
Зыкова М.В. 304
Зырянова П.И. 363
Иваненко А.Н. 423
Иванников С.И. 63
Иванова С.Н. 58
Иванчина Э.Д. 349
Игнатова А.М. 308, 73, 133, 135, 136
Изосимова К.М. 167
Изотов Н.В. 69
Ильина Е.А. 86
Ильющенко Д.В. 457
Инкина Ю.С. 482, 601
Ипокова А.М. 309
Исаева Е.А. 421
Исаева У.Б. 168
Исаков А.В. 446
Исаков Д.А. 327
Итыгина Д.Р. 425
Ишутина А.Е. 463
Кадочигова Е.Е. 364
Казакова О.А. 366
Кайдаш О.А. 307
Кайзер С.А. 548
Кайкенов Д.А. 43
Кайнарбаева Ж.Н. 310
Каиржанов А.А. 483
Калашников И.М. 367
Калетина П.М. 549
Калинин Р.Г. 65, 463
Камышная К.С. 66
Капрелев В.Е. 550
Карипова Г.Ж. 169
Картай А.М. 310
Карташов И.А. 170
Касаткина А.А. 294
Касьянова А.В. 248
Кашина Е.С. 464
Кенешова Ж.А. 426
Керн Р.Е. 552
Килин Н.Л. 590
Кимбаев К.М-Ж. 171
Ким В.В. 250
Киргина М.В. 335, 347
Клименко Н.Н. 58
Кнышев В.В. 427
Когай Н.В. 251
Коголев Д.А. 553
Кожамкулов Р.Е. 465
Кожущенко В.Д. 595
Козлова А.М. 620
Колесник Д.А. 173
Колесников Е.С. 74
Колобова Е.Н. 228, 235
Комаров В.В. 174
Кондракова Е.Ю. 175
Кондраков И.В. 175
Копорова Д.С. 596
Копычева У.Н. 368
Коржов А.Н. 466
Корнеев Д.С. 369
Королюк А.А. 554
Корчунов И.В. 75, 99
Костин В.С. 77
Костюкова Д.В. 598
Котлова А.А. 252, 387
Кох А.А. 603
Кошетова Ж.А. 164
Краева М.Ю. 599
Крайнюкова Е.А. 253
Крамаренко А.С. 428
Кревсун В.В. 555
Кривошеина А.А. 312
Кривцова К.Б. 363, 374, 394
Криницын Н.С. 436
Крюковский В.П. 313
Крючкова А.В. 78
Кузнецова А.А. 314
Кузнецов М.Т. 371
Куксёнок В.Ю. 202
Кулагина М.В. 141
Кульнева П.В. 176
Кунц М.К. 372
Курский И.А. 429

Куртукова О.С. 431
Кухарь Д.А. 106, 475
Кучумова Н.С. 471
Қалдыбаева А.Б. 178
Лазарев К.В. 555
Лалетина Т.С. 224, 451
Лаптев Р.С. 487
Ларин Е.В. 218
Легкодер В.К. 152
Лекомцева Е.Э. 52
Леонов А.А. 79
Леонова Л.А. 412
Леонов К.А. 296
Леонтьев В.В. 373
Летуев А.В. 81
Ли А.В. 159
Линь Ли 30
Липчанский Д.С. 556
Лисина Л.Д. 612
Лисица К.В. 82
Логачева Д.Н. 374
Логвинова Л.А. 304
Логинова А.А. 315
Логунова А.Н. 558
Ложкина Е.А. 559
Лоза С.А. 466
Лоскутова Л.Н. 316
Луговская С.Е. 600
Лукин А.А. 83
Лукина А.А. 255
Лукина Ю.С. 46
Лукьянов А.Е. 553, 567, 574
Лундовская О.В. 257
Лунёва Е.Е. 179
Луценко А.С. 376
Лысанова А.А. 423
Лычковский Л.А. 180
Львов О.В. 84
Любичев Д.А. 182
Лялин Е.Д. 86
Мадышев И.Н. 377
Маевский М.А. 183
Майлин М.В. 378, 396
Майоров В.Ю. 63
Макарова С.В. 87
Макашева Д.О. 164
Максатова А.М. 317
Максимова У.В. 601
Малахова Е.А. 580
Малецкий В.Ю. 380
Малин А.В. 427
Малмакова А.Е. 178
Малова М.А. 234
Мальбахова И.А. 88
Мальков Д.И. 457
Маматова А.М. 432
Манакова А.Ю. 560
Мананков А.В. 450
Маракаева А.В. 258
Марданов К.Э. 467
Мартемьянова И.В. 476
Мартемьянов Д.В. 106, 119, 435, 475, 476
Марупова К.Р. 184, 482
Марченко А.В. 561
Марченко В.И. 603
Марченко В.О. 411, 426
Марченко Р.Д. 185
Маслов Д.К. 563
Масютин Я.А. 457
Матаев М.М. 89
Матвеевская В.В. 622
Маужигунова Е.Н. 381
Машковцев М.А. 415
Машнич В.В. 344
Медведева Л.С. 275
Медведев Н.С. 257
Медведев Р.О. 96, 272
Мезенцева О.Л. 313, 331, 259
Меняйлов Д.С. 604
Меркулова А.А. 605
Мещанова В.Д. 606
Микликова Л. 468
Милославский Д.Г. 542
Минина Ю.С. 434
Минин О.Н. 47
Миронова И.А. 151, 186
Михеева Л.А. 564
Мишукова О.И. 435
Мищенко И.Б. 100
Миссарова А.Ф. 464
Моисеев В.П. 452
Молчанова А.А. 570
Морозова Я.П. 382
Морозов И.В. 37
Москалик М.Ю. 188
Моторнова М.С. 34
Мотурняк О.В. 384
Муратбекова А.А. 43
Мусалиев Н.Б. 189
Мусин Р.Р. 77
Набиев А.А. 260
Назарова Ю.И. 608
Нанзанов Д.А. 90
Насибуллин Р.Т. 216
Насырбаев А. 91, 101
Науменко В.А. 305
Нечаев К.В. 78
Низамов Т.Р. 305
Низамов Т.Р. 321
Никифорова К.А. 199
Николаева А.А. 261
Николаев А.В. 436
Никонова Н.П. 385
Никшина Д.А. 605
Новикова А.Л. 470
Новикова Д.С. 609

Новиченко Ю.А. 438
Новоселов И.Ю. 414, 445
Нольфин Н.А. 471
Норин В.В. 348
Носкова А.А. 477
Носков Д.М. 572
Нугуман Х.Б. 298
Нурпейис Е.Е. 319
Нямцу С.И. 92
Оберенко А.В. 262
Обернихина Е.С. 191
Обухова А.В. 472
Одинцов Д.С. 192
Олжабаева А.С. 165, 193
Омаров Х.Б. 43
Ондар С.А. 472
Опра Д.П. 94, 114, 115
Орехов А.С. 95
Орлова А.М. 386
Орлов В.В. 96
Останина Т.Н. 47
Остапенко М.С. 264
Очередко Ю.А. 387
Павлова Е.Р. 566
Павлов Д.И. 194
Павловский В.И. 138
Пайгин В.Д. 79
Пак А.Я. 48
Пакриева Е.Г. 228, 235
Паламарчук А.А. 575
Пантелеева Е.В. 139
Паньшина С.Ю. 195
Папынов Е.К. 63
Пастухов В.И. 265, 565
Пасынкова А.В. 388
Пасюкова М.А. 349, 392
Пашкевич М.К. 284
Пащенко Н.В. 97
Пентин М.А. 128
Пенькова М.Е. 610
Переверзева Н.И. 320
Передерин Ю.В. 109, 483
Перекуча Н.А. 321
Перепелицына С.Е. 75, 99
Перунова С.В. 566
Першина А.Г. 321
Першина С.В. 231, 245
Пестов А.В. 205
Петлина В.Н. 585, 611
Петрачкова Е.В. 490
Петренко С.В. 473
Петровская О.Д. 322
Петунин П.В. 155
Петухова Д.Е. 100
Петюкевич В.П. 612
Пивень А.О. 477
Пивовар В.А. 390
Пивоварова Е.А. 440
Пивоваров И.А. 439
Пилипец В.М. 266
Пинаева Е.А. 128
Плотников Е.В. 119, 302
Погорелова С.О. 91, 101
Подгорбунский А.Б. 94, 114, 115
Подрезова Е.В. 197
Полетыкина Е.Я. 567
Поликарпова К.В. 303
Пономарева М.Н. 267
Попова В.А. 312, 267, 269
Попова К.Е. 102
Попов М.В. 388
Попок Е.В. 390
Потаев Д.В. 104
Потапов А.С. 194
Прокопчук К.С. 568
Проскурина В.Е. 464
Простакишина Е.А. 324
Пудов А.М. 43
Пушнов Б.В. 391
Пылев В.А. 570, 585, 611
Рабцевич Е.С. 315
Райымкулова К.М. 325
Регер А.А. 40
Ренькас М.А. 613
Репкин Д.С. 270
Ровкина К.И. 307, 327, 328, 329
Рогова И.А. 105
Роговой М.И. 198
Рогожин А.Е. 351
Романенкова Н.А. 66
Романенко Е.В. 199
Ромашова М.Ю. 128
Рыбакова А.И. 271
Рыбаченко А.Ю. 106, 475
Рыбкин П.А. 351
Сабитова Ж. 272
Савельева А.Н. 329
Савоськин А.И. 571
Савченко А.Г. 566
Сагалаков С.А. 262
Садыкова Д.Ф. 542
Садырбеков Д.Т. 43
Салий И.В. 200
Салимгереева Ж.Ж. 297, 309
Салимжанова М.Н. 109
Салчак Ч.М. 202
Сальникова А.В. 576
Самочернова А.П. 273
Сандалов И.П. 441
Санжиев А.Н. 162, 189, 203, 606
Санникова В.А. 110
Сапожникова А.С. 330
Сарсембеков Т.К. 442
Саутина Н.В. 271
Сахаров Ю.Н. 107
Сбитнев И.Н. 572

Свентская Н.В. 46
Свиридова Е.В. 143, 274
Сеелев И.Н. 429
Сейтбекова К.Ж. 89
Селиванов В.П. 614
Семенова А.М. 205
Семенова В.И. 111
Семенова Е.А. 275
Семенова И.В. 276
Семёнов О.В. 204, 554
Семке А.П. 38
Семкина А.С. 305
Сидельцев М.Е. 574
Сиднева В.В. 206
Сидоров Н.В. 113
Сильченко А.Ю. 331
Синотова П.О. 52
Синько Н.С. 476
Сладков Д.Ю. 477, 619
Смирнова К.С. 208
Смирнова Н.А. 533, 571, 585, 611
Смирнов А.Ю. 183
Смороков А.А. 417, 444
Снегирев В.А. 478
Собенина Л.Н. 200
Соколов А.А. 56, 94, 114, 115
Соломоненко А.Н. 209
Солоненко М.А. 471
Солопова А.А. 349, 392
Соснина Д.В. 393
Сотников А.А. 210
Староверова О.В. 278
Степанов А.А. 28
Степанова А.А. 212
Степанова Е.В. 216
Стреляев А.Д. 363, 394
Строкова Я.А. 116
Струговцов Д.В. 118
Сукулова В.В. 559
Суслова М.В. 616
Сухих Т.С. 194
Сыдык Ж. 537
Сыромотина Е.С. 119
Сычева А.А. 396
Сютова Е.А. 279
Тажбаев Е.М. 142, 157
Тарасенко М.В. 206
Тарасова О.С. 397
Тарасов В.Е. 465
Тасмасыс Д.С. 120
Ташланов М.Ю. 480
Ташмухамедов Ф.Р. 213
Темирболат А.М. 399
Тен Ю.А. 139
Тимерханов С.А. 575
Титова Е.А. 280
Титов М.Н. 35
Титов Р.А. 113
Тихомиров Д.В. 429
Тихонов А.Е. 445
Токмина Т.В. 282
Толмачева Н.О. 481
Тренина Ю.А. 576
Третьяков Е.В. 139
Трипус И.А. 617
Трифонова Н.С. 283
Тришина А.В. 175
Трошкова Н.М. 139
Трубачев А. 618
Трусова М.Е. 155, 199
Турсинова Ж.И. 89
Тутов М.В. 220
Уалданов Р.У. 286
Уварова В.Д. 351
Удовик А.О. 577
Ужегова Е.В. 184, 482
Усольцева И.О. 109, 483
Устименко Ю.П. 214
Ушакова Т.В. 400
Фазылбекова Д.Э. 121
Файзуллина А.М. 619
Файсканова К.М. 216
Федан Д.А. 284
Федосов А.Е. 218
Федотова Д.А. 528
Федюшин П.А. 139
Финаев А.С. 484
Фоменко В.К. 122
Франдина Е.В. 344, 376, 396
Фролов Г.А. 620
Хазиева К.Р. 286
Хан Е.А. 333
Хаялиева Л.Р. 579
Хилло Ю.Д. 287
Хомяков И.С. 401
Хосоенова Р.Ф. 359
Христунова Е.П. 291
Хрустова К.А. 486
Хусаинова А.Ф. 288
Циммерман А.И. 60, 124
Цин-Дэ-Шань Е.А. 622
Цуй Цзян 487
Цуканов В.А. 79
Цхе А.А. 125
Цыганкова А.Р. 257
Чабаненко В.В. 403
Чайкина Я.И. 529
Чамчуен С. 204
Чекменёва Д.В. 488
Чекрыжов В.С. 126
Чекурова П.Р. 606
Черниговская М.А. 580
Чернова А.В. 404
Чернова А.П. 273, 302, 548
Черных К.С. 289
Чернышев А.А. 446

Чернышева Н.А. 623
Чернышов М.Ф. 173
Четвертных Ю.А. 128
Чиркина Н.А. 359
Чудинова А.О. 129
Чудинова Е.А. 143
Чужайкин И.Д. 218
Чузлов В.А. 353, 369, 403
Чумерин Д.С. 554
Шагалов В.В. 427
Шалда С.О. 290
Шаненкова Ю.Л. 124
Шаненков И.И. 60
Шарафеев Ш.М. 97, 130
Шарипов З.И. 545
Шарипов Р.А. 620
Шаршина Е.А. 220
Шатова Е.Н. 374
Шашкина Е.И. 447
Швалев Ю.Б. 120
Шевелева П.Г. 291
Шевченко К.С. 581
Шерстобитов И.А. 533, 571
Шеховцов В.В. 131
Широкая А.А. 132
Шорманов В.К. 273
Шпиталенко К.Д. 594
Штрыкова В.В. 191, 202
Штумф Ф.С. 52
Шутова А.Д. 577
Щеголева А.И. 292
Юдин М.В. 133, 135, 136
Юнакова С.В. 159
Юрченко И.В. 294
Юрчук К.С. 490
Юрьева М.Д. 624
Яковлева Н.В. 625
Яровая О.И. 140
Ярчук В.А. 448
Akhtaeva M.B. 492
Altynov A.A. 493, 497, 522
Azilbek Leila 495
Bagdasaryan N.S. 513
Barek J. 222
Bogdanov D.F. 495
Bogdanov I.A. 493, 497, 513
Bolotnikova O.A. 498
Сабиров Р.Ф. 107
Denisenko E.A. 511
Dolganova I.O. 518
Dolgov I.R. 499
Drannikov A.A. 500
Dyundik A.S. 501
Eremina A.A. 502
Fontes J. 222
Gamzatova S.I. 503
García Serpas C.E. 504
Grechenok E.U. 508
Kolesnik I.M. 506
Kudryavtseva V.L. 506
Legkoder V.K. 526
Martemianov D.V. 511
Merkel K.I. 508
Mikheeva L.A. 503
Mindubaev A.Z. 509
Mironova I.A. 510
Mishukova O.I. 511
Moldir 495
Morev V.A. 512
Morozova Y.P. 513
Nassyrbayev A. 515, 519
Nikiforova K.A. 516
Noskov D.M. 517
Oskenova U.Sh. 492
Pasyukova M.A. 518
Pfeifer R. 222
Podrezova E.V. 517, 525
Pogorelova S.O. 515, 519
Rakina A.A. 506
Romanenko E.V. 516
Sadaev A.A. 523
Savoskin A.I. 521
Shanenkov I.I. 515, 519
Smirnova N.A. 521
Solopova A.A. 518
Spiridonova T.I. 506
Temirbolat A.M. 522
Trofimova M.A. 523
Tulupov A.E. 525
Vasilyeva K.A. 526
Vyskočil V. 222

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XX Международной научно-практической конференции
имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 14.05.2019. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 73,75. Уч.-изд. л. 66,70.
Заказ 113-19. Тираж 40 экз.

Издательство
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ХХТ-2019

20–23 мая 2019 г.

г. Томск

ISBN 978-5-4387-0870-4