TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 2

ХХТ-2022

16 – 19 мая 2022 года, г. Томск

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

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 2

Материалы
XXIII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера

16–19 мая 2022 г.

Томск 2022

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Х46 **Химия и химическая технология в XXI веке** : материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 508 с.

ISBN 978-5-4387-1072-1 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1070-7

В сборнике представлены материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В материалах сборника обсуждаются вопросы исследования современных материалов, синтеза органических и неорганических соединений широкого круга применения и воздействия химической промышленности на окружающую среду. Большое внимание уделено исследованию свойств специальных материалов и покрытий. Рассмотрены современные подходы к моделированию каталитических процессов получения топлив на основе биоразлагаемого сырья. Многие работы, посвященные синтезу химико-технологических систем и исследованию свойств молекул, выполнены с использованием моделирующих программ. Среди материалов конференции представлены научные работы школьников Российской Федерации, а также работы, докладываемые на английском языке.

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 978-5-4387-1072-1 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1070-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 23

Перспективные процессы переработки возобновляемой растительной биомассы в химические вещества, альтернативные продуктам нефтехимического синтеза 23
Б. Н. Кузнецов

Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы в присутствие микросиликата содержащий Ni, Co, Fe 24
Н. Н. Абдрахманов, С. Тянах

Квантово-химические расчеты сернистых соединений нефтяных фракций 25
С. Б. Айдаров, О. Е. Митянина

Исследование зависимость состава легкой пиролизной смолы от сырья пиролиза 27
Ш. Д. Алиева

Анализ углеводородного состава продуктов цеоформинга различных стабильных газовых конденсатов 28
А. А. Алтынов, И. А. Богданов, М. В. Киргина

Исследование процессов обессеривания дизельных фракций 29
Д. Е. Амзараков, И. В. Никитин

Оптимизация двухступенчатой установки низкотемпературной конденсации посредством пинч-анализа 30
Е. С. Апарина

Моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля 32
С. Б. Аркенова, Е. Р. Самойлов

Исследование свойств эфира рапсового масла как компонента смазочных масел 33
В. С. Бевз, Е. А. Козяева

Определение группового состава сырья и продуктов каталитического крекинга методом градиентной хроматографии 35
П. Д. Безруких, А. А. Орешина

О влиянии параметров на синтез биодизельного топлива 36
Н. Е. Белозерцева, М. В. Киргина

Анализ состава продуктов переработки на цеолите различных прямогонных дизельных фракций 37
И. А. Богданов, А. А. Алтынов, М. В. Киргина

Характеристики смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термолиза смесей мазута и подсолнечного масла 38
С. В. Бояр, М. А. Копытов

Исследование процесса неокислительной конверсии метана на Мо-содержащих цеолитах с микро-мезопористой структурой 40
Ж. Б. Будаев, Л. Л. Коробицына

Разработка нестационарной математической модели пиролиза углеводородного сырья с учетом накопления кокса 41
А. А. Бунаев, И. О. Долганова, И. М. Долганов

Сравнительная характеристика качества среднего дистиллята, получаемого гидроочисткой дизельной фракции и вакуумного газойля 43
Е. Р. Буцыкина

Математическое моделирование процесса переработки попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды 44
В. В. Быкова, Н. С. Белинская

Исследование влияния постоянного магнитного поля на низкотемпературные свойства дизельного топлива 45
Р. Р. Валиуллина

Исследование влияния постоянного магнитного поля на асфальтосмолопарафиновые отложения нефти 46
В. М. Гаврилюк

Изменение основных структурных параметров смол и асфальтенов высокосернистых гудронов в процессе крекинга с инициирующими добавками 48
А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов

Разработка технологии получения биотоплива из отходов древесины 49
В. В. Гончаров

Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельной фракции 50
Д. В. Грива

Изменение физико-химических свойств и состава вакуумного газойля в процессе гидроочистки 52
Е. Ф. Гриценко, С. Б. Аркенова, Г. Ю. Назарова

Математическое моделирование процесса пиролиза на основе линейного программирования 53
Д. А. Дмитриева, И. Ю. Шевченко (Зеленко)

Прогнозирование и оптимизация процесса промысловой подготовки нефти методом математического моделирования 54
И. Р. Долгов

Сравнение влияния добавления вакуумного газойля и высокопарафинистой фракции на эффективность действия депрессора 56
А. О. Ефанова

Идентификация полиароматических углеводородов в продуктах низкотемпературной экстракции углей 57
Ю. А. Истомин, С. Н. Вильдяйкин

Закономерности влияния концентрации депрессора на эффективность его действия при использовании для дизельного топлива различного состава 58
Р. Е. Керн, И. А. Богданов

Использование дисперсных гидрогелевых систем в газогидратных технологиях 59
А. А. Кибкало, К. А. Плетнева, З. Ф. Айткужинова

Мониторинг характеристик и состава смесевых компонентов автомобильных бензинов 61
И. А. Кистаев

Сравнение свойств биодизеля полученного из свежего и отработанного подсолнечного масла 62
Ю. С. Кокорина, А. И. Наурусов, Е. С. Чебанова

Повышение эффективности процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами 63
У. Н. Копычева, В. А. Чузлов

Моделирование процесса пиролиза метана 64
А. А. Котельников

Влияние технологических параметров на свойства гидрогенезата в процессе гидроочистки смеси дизельного и биотоплива 66
М. В. Кузьмичёва, М. С. Шмаргунова

Система анализа кернов с помощью искусственного интеллекта 67
Д. С. Лазорин

Моделирование цеоформинга стабильного газового конденсата 68
Д. М. Лукьянов, А. А. Алтынов

Сравнение детонационных характеристик продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата различного состава 70
А. В. Матвеев, А. А. Алтынов

Решение задачи дозагрузки мощностей каталитического крекинга на российских НПЗ при реализации проектов по строительству комплексов глубокой переработки нефти 71
М. Ю. Межова, Г. Ю. Назарова

Конверсия тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии активного угля и сверхкритического водного флюида 72
Е. Г. Моисеева, А. И. Лахова, С. М. Петров

Азеотропная этерификация жирных кислот растительного масла 74
С. А. Молдован, Е. А. Монахова, А. С. Новоженов

Исследование эффективности бинарных смесей ингибиторов коррозии КПАВ: фосфолипиды 75
С. А. Молдован, Е. А. Монахова, А. С. Новоженов

Влияние длины углеводородной цепи молекулы н-парафина в составе дизельного топлива на эффективность действия депрессора 76
Я. П. Морозова, И. А. Богданов

Оптимальное распределение сырья для производства низкозастывающего дизельного топлива 78
Е. С. Мухина

Нитро- и аминопроизводные нефтяных асфальтенов 79
О. А. Нагорнова, Л. Е. Фосс, К. В. Шабалин

Превращение асфальтенов вакуумного остатка тяжелой нефти в сверхкритической воде в присутствии катализатора на основе оксидов железа 80
Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов

Формирование суррогатных композиций для моделирования свойств моторных топлив 81
Д. М. Нелюбова, Н. Д. Радченко

Мониторинг характеристик автомобильного бензина 83
А. О. Новопашин, Я. П. Морозова

Количественная оценка концентрации азотсодержащих соединений в вакуумном газойле и ее изменений в процессе гидроочистки 84
А. Р. Нурыева

Закономерности превращения сернистых соединений в процессе каталитического крекинга 85
А. А. Орешина, Г. Ю. Назарова

Получение низкозастывающих дизельных топлив путем добавления нефтяных смол, н-парафинов и депрессорной присадки 87
А. М. Орлова

Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива и их взаимосвязи с его углеводородным составом и физико-химическими свойствами 88
А. А. Павлова, А. А. Бердникова

Моделирование процесса низкотемпературной сепарации газа 89
М. Ю. Патрихин

Влияние магнитной обработки на устойчивость водонефтяных эмульсий 91
Н. Н. Петрова

Влияние биодобавок на гидратообразование природных газов 92
К. А. Плетнева, А. А. Кибкало, Д. В. Истомина

Прогнозирование показателей каталитического крекинга с применением математической модели 93
М. Д. Ревина, А. Орешина

Анализ влияния депрессорной присадки на температуру застывания моторного масла 94
А. В. Сапрыгина, И. А. Богданов

Моделирование процесса сульфирования линейных алкилбензолов 95
Д. Ю. Сладков, И. М. Долганов

Оценка влияния технологических параметров процесса при сульфировании различных типов сырья с применением метода математического моделирования 97
А. А. Солопова, И. О. Долганова, И. М. Долганов, Е. Н. Ивашкина

Оценка целесообразности совместной переработки на цеолитном катализаторе смеси растительного масла и прямогонного дизельного топлива 98
Д. В. Соснина, И. А. Богданов

Влияние n-C_4H_{10} на выделение Xe из углеводородсодержащих газовых смесей с помощью метода газогидратной кристаллизации 99
Е. А. Степанова, А. Н. Петухов, М. С. Сергеева, Н. А. Мохначев

Превращение азот- и серосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля 100
Д. О. Судаков

Исследование влияния смесей-ингибиторов осаждения асфальтенов на основе природных смол на устойчивость нефтяной дисперсной системы 102
В. Е. Тарасов, К. Б. Кривцова

Увеличение температуры ввода депрессора для получения межсезонного и зимнего дизельного топлива 103
К. М. Титаев, И. А. Богданов, М. В. Киргина

Технологии глубокой переработки торфа 104
Н. Д. Уржумова, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин

Низкотемпературная паровая конверсия C_{2+}-алканов на нанесенных Rh-катализаторах 105
А. С. Урлуков, Д. И. Потемкин, С. И. Усков, П. В. Снытников

Состав серосодержащих соединений вакуумного газойля и продуктов его гидроочистки 106
Ч-С. Э. Хертек

Гидроочистка вакуумных дистиллятов 108
Ю. В. Хомякова, П. В. Гладыш, С. Б. Аркенова, Т. А. Калиев

Влияние постоянного магнитного поля на физико-химические свойства водонефтяной эмульсии 109
Я. И. Чайкина

Разработка математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 110
М. Н. Чернышов, Н. С. Белинская

Влияние н-парафинов на низкотемпературные свойства смесей дизельное топливо/депрессор 111
С. Е. Шафер, А. М. Орлова

СЕКЦИЯ 5 ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 113

CFD-моделирование регенератора каталитического крекинга 113
А. В. Антонов, Г. Ю. Назарова, В. А. Чузлов

Расчет оборудования блока разделения продуктов переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе 114
Н. С. Багдасарян, А. А. Алтынов, И. А. Богданов

Экспериментальное определение оптимальных параметров процесса термообработки магнитных сплавов и лигатур перед процессом hydrogen decrepitation 116
А. Д. Бочанов, А. А. Чуркин, Е. С. Роскош, И. К. Кикеина

Производство слитков литий-алюминиевого сплава 117
А. В. Вавилов, А. П. Замятин, В. С. Тибилов, А. Ю. Грушко, Ю. В. Снопков, А. Л. Татаренко

Исследование процесса «hydrogen decrepitation» при переработке отработанных магнитных материалов на основе РЗМ 117
Е. К. Грачев, А. А. Чуркин, А. Д. Бочанов, Д. К. Грачева

Исследование усовершенствования процесса «hydrogen decrepitation» для получения порошков высококоэрцитивных сплавов и лигатур на основе РЗМ 119
Е. К. Грачев, А. А. Чуркин, Д. К. Грачева, М. С. Сыртанов

Исследования химического состава высококоэрцитивных магнитных материалов на основе РЗМ 120
Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, Е. К. Грачев, А. В. Муслимова

Влияние кислотной обработки поверхности на флотационные свойства ильменита 121
Б. Т. Киеу, Ш. Х. Ле, В. А. Карелин

Оптимизация колонны очистки соляного стока от органических примесей 122
П. И. Кульчаковский[1,2]

Влияние высаливателей на экстракционные свойства нитрата молибденила 123
И. В. Никитин, В. А. Карелин

Моделирование методом конечных элементов работы газотермического оборудования для напылениия покрытий на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена 125
И. А. Очередько, А. Е. Сергеевна

Разработка технологии получения новых типов гранулированных удобрений на минеральном носителе с микроэлементами в хелатной форме 126
А. П. Попов, Г. Р. Афлятунова

Образование молибдата циркония при переработке ОЯТ 127
И. В. Распутин, В. А. Карелин

Разделение смеси метанол – этанол – ацетонитрил экстрактивной ректификацией 128
Д. А. Рыжкин

Разделение смеси бензол – циклогексан – толуол с анилином 130
И. Е. Стоякина, А. Н. Новрузова

Получение тетрахлорида гафния в кварцевом реакторе новой конструкции 131
С. В. Хидирова, А. В. Кардаполов, П. П. Кудрин, М. И. Петров, И. И. Наливайко, В. В. Апанасенко, Л. Ю. Межевая

Исследование преимуществ процесса hydrogen decrepitation для получения порошков магнитных сплавов на основе РЗМ 132
А. А. Чуркин, Д. К. Грачева, А. Д. Бочанов

Плазмохимический реактор для получения ультрадисперсных тугоплавких оксидных порошковых материалов 134
В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов

СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ 136

Рациональное использование продуктов извержения вулканов 136
Д. А. Акимова

Происхождение устойчивости грибов аспергиллов к соединениям фосфора 137
Й. А. Акосах, А. З. Миндубаев

Обеззараживание воды обработкой импульсным электронным пучком 139
В. Т. Асадова, А. И. Гатауллина

Определение глифосата в сточных водах методом ингибиторного анализа 140
К. А. Бакай, И. С. Нестеренко, А. Д. Прийма

Оценка качества природной воды из скважин Астраханской области 141
В. А. Беломойкина

Плазменная переработка отходов резинотехнических изделий 142
Ж. Болатова

Комплексная переработка жидких и твёрдых урансодержащих отходов 143
С. В. Бондаренко, И. В. Пильчик, А. В. Тихонов, С. В. Макаревич

Антирадикальная активность гуминовых кислот торфов разного генезиса 145
К. А. Братишко, А. А. Митина, О. А. Голубина

Изучение эколого-геохимического состояния арктической территории, пострадавшей от разлива нефтепродуктов 146
Н. А. Волкова

Определение оптимальных условий содержания моллюска *Achatina f.* в процессе производства биогумуса 147
Н. А. Воронин, Д. Е. Добрынин

Оценка различных грунтов для получения энергии от микробного топливного элемента 148
М. С. Гладышева

Получение биологически активных веществ из древесных отходов облепихи 150
А. Е. Давыдкина, Н. П. Юленков, А. П. Чернова

Химический состав воды из источников юго-востока Забайкальского края 151
Е. С. Ерофеева, К. Б. Ломаковский, Р. Э. Апрелков

Разработка и исследование экологичных пролонгированных препаратов нематицидов на основе поликапролактона и глины 152
Н. Л. Ертилецкая, А. А. Суханова, А. Н. Бояндин

Биоразлагаемость пластиков без добавления связующих на основе борщевика Сосновского 153
А. С. Ершова

Влияние воздействия сибирского шелкопряда на сосну для использования ее в целлюлозно-бумажном производстве 155
А. А. Имамов, И. И. Прикатов, М. А. Лучкин

Повышение эффективности очистки сточных вод на радиохимическом предприятии 156
А. А. Казютина

Дезактивация ионов тяжелых металлов и радионуклидов с использованием гуминовых веществ 157
А. В. Козлова, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин

Окислительное разложение катионита КУ-2×8 с использованием реакции Фентона 158
М. М. Козлова, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева

Совершенствование технологии получения ПЭТФ-флекс как вторичного сырья для химических предприятий 160
М. М. Коршунов

Утилизация маточного раствора со стадии перекристаллизации лактида 161
В. В. Кревсун, Е. П. Никулина

Оценка возможности использования природных ресурсов Астраханской области для очистки воды 163
Л. Р. Кудрякова

Изучение влияния тяжелых металлов на фотосинтетический аппарат растений 164
Е. Д. Кузьменко

Сорбент на основе шамотной глины типа «ядро-оболочка» для очистки сточных вод от ионов стронция 165
Т. С. Курманбаева

Использование стабилизатора эмульсии на основе нанокристаллической целлюлозы в качестве средства для ликвидации нефтяных загрязнений на водных поверхностях 166
Ф. В. Легкий

Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды методом ИК-спектроскопии с помощью многомерных градуировок 168
Ю. Д. Лужбина, О. А. Казакова

Возможность получения целлюлозы из пихты поврежденной уссурийским полиграфом 169
М. А. Лучкин, А. А. Имамов, И. В. Прикатов

Влияние магнитного поля на окисление красителя родамина С при действии УФ-облучением и пероксидом водорода 170
А. Г. Магомедова, А. А. Рабаданова

Разработка технологии процесса прецизионной сепарации смешанных полимерных материалов в электростатическом поле с предварительной активацией их поверхности растворами ПАВ 171
Е. А. Милаева

Переработка отходов бумажного производства методом гидротермальной карбонизации 173
П. К. Муравский

Разработка технологических режимов переработки некондиционного глиноземсодержащего сырья в алюминиевом производстве 174
Е. А. Непомнящая, А. А. Огородникова, С. И. Бараненко

Кинетические характеристики процесса сорбции H_2S на железомарганцевой руде 175
А. С. Осипов, О. В. Черемисина, М. А. Пономарева, В. А. Болотов, А. С. Сваволя

Утилизация осадков очистных сооружений предприятий химической промышленности, содержащих азотнокислые эфиры целлюлозы 176
Д. А. Патокин

Экспериментальное исследование характеристик зажигания и горения гелеобразных топлив при нагреве одиночных частиц в высокотемпературной воздушной среде 178
А. О. Плешко, С. В. Беляев

Разработка технологии использования осадка сточных вод в качестве органоминерального удобрения 179
Т. А. Пустовитова

Определение формальдегида в водных ресурсах Красноярского края 180
Я. Ю. Пушнина, М. С. Кирьяков, Н. А. Безхмильницин

Детекция микропластика в снежном покрове в бассейне верхнего течения р. Обь 181
С. Н. Рахматуллина, А. А. Трифонов, Е. Д. Воробьев

Извлечение ценных продуктов из С5-фракции селективной реакцией диенов с диэтилфумаратом 183
О. С. Родченко

Биологически активные вещества в листьях Павловнии 184
М. Н. Романова

Практические результаты исследования методов утилизации фильтрационного осадка сахарного производства 185
Н. С. Рощупкин

Извлечение кобальта из отработанных источников тока методом механохимической деструкции 186
А. В. Смирнова, А. П. Попов

Низкотемпературное обескремнивание лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения 187
А. А. Смороков, Д. В. Брянкин, А. А. Миклашевич

Экспресс-метод определения токсичных цианид- и фторид-ионов в водных средах 189
А. М. Султангараева, Д. Е. Белоус, Ю. Г. Юдина

Определение условий регенерации отработанных технологических растворов 190
А. А. Сычева

Плазменная утилизация отходов переработки отработавшего ядерного топлива 191
И. В. Туксов

Получение биоразлагаемого полимера реакцией олигомера молочной кислоты с фумаровой кислотой 192
В. Б. Тулина

Изучение сорбции Cr (VI) на бемите и магнетите 194
П. А. Цыпленкова

Содержание ртути и других токсичных компонентов в уличной пыли 195
С. С. Чурина

Воздушно-плазменная утилизация иловых отложений жидких радиоактивных отходов 196
Л. А. Шестакова, Е. Д. Помесячная

Адсорбция ионов Ni^{2+} на поверхности частиц бетонной крошки 197
В. М. Юрк, Е. С. Коковина, В. А. Снегирёв

СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ (АНГЛИЙСКИЙ) 199

Investigation of a biodegradable polymer and a graphene-based material composite for in vivo applications 199
E. G. Abyzova, E. M. Dogadina, E. N. Bolbasov, S. I. Tverdokhlebov, R. D. Rodriguez

Hydrocarbon composition analysis of zeoforming products obtained from various stable gas condensates 200
A. A. Altynov, I. A. Bogdanov, A. V. Matveev

Mathematical modeling of vacuum gas oil hydrotreatment process 201
S. B. Arkenova, E. R. Samoilov

Synthesis of Cobalt Ferrite by Sol-Gel Autocombustion Method 202
G. R. Azimova

Calculation of the equipment of the separation unit for the products of processing the straight-run diesel fraction on a zeolite catalyst 203
N. S. Baghdasaryan, A. A. Altynov, I. A. Bogdanov

About the parameters influence on the biodiesel synthesis 205
N. E. Belozertseva

Thermochemical and ultrasonic pretreated hydrolytic lignin and potential source as biofuel additive 206
H. Ben Ahmed, E. A. Voloschuk

Analysis of the products composition obtained on zeolite from various straight-run diesel fractions 207
I. A. Bogdanov, A. A. Altynov

Development of non-stationary model of pyrolysis 208
A. Bunaev, I. Dolganova, I. Dolganov

Mathematical modelling of the process of associated petroleum gas conversion into liquid hydrocarbons 210
V. V. Bykova, N. S. Belinskaya

Comparison the effect of the vacuum gasoil and high-paraffin fraction addition on the effectiveness of the depressor 211
A. O. Efanova, I. A. Bogdanov

Finned-plate radiators as a perspective adsorber-heat exchanger for adsorption heat transformation 212
A. D. Grekova, V. V. Nikulin, I. O. Krivosheeva, S. V. Strelova

Regularities of the depressor concentration effect on the effectiveness of its action for the diesel fuel of various composition 213
R. E. Kern, I. A. Bogdanov

Comparison of the biodiesel fuel properties obtained from pure and waste sunflower oil 214
Y. S. Kokorina, A. I. Naurusov, E. S. Chebanova

Optimization of column for organic contaminants elimination from brine wastewater 215
P. I. Kulchakovsky

Study of carbon nanopowder fluorination 217
D. S. Lobkov

Modeling of stable gas condensate zeoforming 218
D. M. Lukyanov, A. A. Altynov

Comparison of detonation characteristics of zeoforming products obtained from stable gas condensate with various compositions 219
A. V. Matveev, A. A. Altynov

Influence of the n-paraffin molecule hydrocarbon chain length in the composition of diesel fuel on the effectiveness of the depressant 220
Y. P. Morozova, I. A. Bogdanov

Obtaining diesel fuels with improved low temperature properties by adding petroleum resins, n-paraffins and a depressant 221
A. M. Orlova

Modeling processes using Aspen and UniSim with ethylene glycol as adsorbent material and analysis of results 222
M. O. Patz

Synthesis and application of zeolites in the processes of field preparation and processing of petroleum feedstock 223
M. O. Patz

Study of low-temperature properties of diesel fuel and their relationship with its hydrocarbon composition and physicochemical properties 224
A. A. Pavlova, A. A. Berdnikova

Comparison of the possibilities of synthesis of inverted silver opals by impregnation and electrochemical deposition 226
D. S. Proshina, M. O. Astafurov, R. I. Arabov

Analysis of the depressor additive effect on the pour point of motor oils 227
A. V. Saprygina, I. A. Bogdanov, M. V. Kirgina

Effect of n-paraffins on low-temperature properties of diesel fuel with depressor additives 228
S. E. Shafer, A. M. Orlova

Theoretical study of the photochemical and photophysical properties of benzimidazole-based ESIPT-fluorophores using state-of-the-art quantum chemical methods 229
N. A. Shekhovtsov

Investigation of the antioxidant activity of food additives of synthetic E310 and E319 230
Y. O. Shishko, A. K. Manoshkina

Electrochemical lithium storage performance of TiO_2 doped with group IV–VII elements 232
A. A. Sokolov, D. P. Opra, A. B. Podgorbunsky

Evaluation of the feasibility of joint processing on a zeolite catalyst of a vegetable oil and straight-run diesel fuel blend 233
D. V. Sosnina, I. A. Bogdanov

Plasma module for synthesis of fuel oxide compounds 234
A. E. Tikhonov, I. Yu. Novoselov

Study of the Effect of Nb Addition on the Activity of Sulfide Catalysts in the Dibenzothiophene Hydrogenolysis and Naphthalene Hydrogenation 235
V. V. Timoshkina, N. A. Vinogradov, Al. A. Pimerzin

Investigation of the Plasma Utilization Process of Spent Nuclear Fuel Processing Wastes 237
I. V. Touxov, Y. Ghoneim

Software monitoring of chemicals consumption at the research laboratory 238
I. A. Volgin, G. A. Handogin

Interpretation of Old Chemical Images 239
А. Н. Ассаад, К. Р. М. Мендоса, Ц. Ло, М. О. Патз

Electrochemically induced assembling of isatins, kojic acid and malonic acid derivatives 241
О. И. Маслов, Ю. Е. Рыжкова, М. Н. Элинсон

СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 243

Circular Economy: от катализаторов нефтехимии до катализаторов Карстеда 243
А. В. Егошина

Высоконаполненные композиты для 3D-печати металлических деталей 244
Н. В. Сваровская, К. В. Сулиз

Синтез и полимеризация фторпроизводного мономера на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимида 246
А. С. Акимов

Изучение влияния обработки СВЧ полем на свойства изделий на основе препрегов из непрерывного углеродного волокна и ПЭЭК, полученных методом послойного наплавления 247
Д. С. Александрова, М. В. Комарова, И. В. Злобина

Синтез диэфира на основе малеинового ангидрида и фторсодержащего спирта 248
А. О. Артемова, А. Е. Галышева

Исследование лиофильных свойств целлюлозных пленочных материалов, модифицированных сополимерами глицидилметакрилата 249
К. А. Белина

Исследование взаимодействия дициклопентадиена с трифторуксусной кислотой 251
И. Э. Борисюк, А. В. Исаева, А. А. Циттель, Н. Д. Шашков

Формирование остестимулирующего слоя на поверхности 3D биорезорбируемых PCL имплантов 252
В. С. Бочаров, Г. Е. Дубиненко

Пенополиуретаны на основе касторового масла: синтез, свойства, применение 253
С. Ю. Васильева, О. Е. Насакин

(со)полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и глицидилметакрилата в условиях обратимой передачи цепи 254
А. Д. Вихирева, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Синтез 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата и изучение его влияния на полимеризацию виниловых мономеров 255
А. М. Власов, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Миниэмульсионная сополимеризация акриламида со стиролом 256
А. С. Гага, Е. П. Никулина

Влияние адсорбированных на поверхности диоксида кремния катионов алюминия на свойства ПКМ 257
Н. П. Гладкина

Эффект комбинированного наполнения матрицы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена 259
С. Н. Данилова, С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко

Изучение структуры и свойств сополимеров, полученных с использованием трифункционального мономера 260
Е. С. Елькин, Е. Р. Ишкинина

Получение сополимера дициклопентадиена с норборненовым производным эфира 1,1,9-тригидрогексадекафторнонанового спирта и исследование физико-механических свойств 261
А. А. Жарков

Термо- и pH-чувствительные сополимеры эфиров и амидов метакриловой кислоты 263
Д. М. Каморин, В. Д. Кавтрова, Е. А. Тимченко, Е. А. Лаптева

Изолирующие композиции для защиты резиновых смесей от слипания 264
П. Д. Каштанова, А. А. Базилева, В. В. Гейнц

Изучение карбоксиметилирования целлюлозы из шелухи овса 265
Е. И. Кащеева, Ю. А. Гисматулина, А. А. Корчагина, В. В. Будаева

Гидрофобные покрытия, наполненные модифицированными наночастицами каолина 266
С. В. Киселева, О. В. Коляганова

Применение арильных производных фенотиазина в качестве катализаторов фотоконтролируемой радикальной полимеризации 268
Н. А. Князева

Синтез полиэфирсульфонов для аддитивных технологий 269
Н. А. Кожемякин, С. А. Светлицкий

Комплексы хитозана с витаминами как кормовая добавка для использования в птицеводстве 270
А. Д. Козушкин, К. В. Апрятина

Реализация экструзионной 3D-печати ионных полимеров для оптических применений 271
С. И. Кольцов, С. М. Морозова

Перспективные материалы для химического оборудования, изготовленного методом FDM 3D-печати 273
В. А. Корабельникова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников

Определение оптимальной концентрации раствора поливинилиденфторида в диметилсульфооксиде для получения мембран методом «замораживания» 274
И. С. Краева, Е. С. Широкова, О. В. Елькин, И. В. Толстобров, А. Н. Бушуев

Влияние концентрации катализатора на выход и чистоту мономера, образующегося при деструктивной переработке полилактида 275
В. В. Кревсун

Синтез и исследование криогелей, модифицированных с фукозой 277
Г. К. Кудайберген, М. С. Жунусова

Получение сополимера на основе дициклопентадиена и 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата 278
М. С. Кузнецов

Получение пластифицирующей композиции на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов 279
Е. А. Курбатова

Получение фторсодержащих амфифильных сополимеров на основе N-винилпирролидона 280
О. А. Лебедев, А. О. Григорьева

Сополимеризация стирола и винилацетата в присутствии pH-чувствительного агента обратимой передачи цепи 281
Е. А. Липушкина, А. О. Григорьева

Лиофильные свойства материалов на основе хитозана, модифицированных сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов 282
О. А. Макевнина, В. М. Ярцева, Е. Б. Брюзгина, В. В. Климов

Синтез перфторэфиров дициклопентадиена 283
К. Е. Манзюк

Модификация крахмала путем привитой полимеризации винилацетата 284
А. П. Монина, К. В. Апрятина

Получение термостабильных полимеров путём модификации лигнина 286
Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева

Получение мономеров на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомеров молочной кислоты 287
И. Н. Опейкин

Влияние чистоты гликолида на полимеризационную активность 288
Н. А. Пономарева, А. В. Шмелева, А. Ф. Ишмухаметова

Получение фторзамещенного эфира на основе 5-норборнен-2,3-дикарбонового ангидрида 289
В. И. Рожкова

Исследование процесса взаимодействия дициклопентадиена с перфторированными кислотами 290
М. К. Сабетова

Синтез сополимеров на основе лактида 292
Т. В. Савинцова

Выделение и очистка полифторгептилфумарата 293
Д. А. Серёгина

Свойства полимерных диэлектрических материалов в кабельной промышленности 294
А. В. Симонова

Влияние триоксида сурьмы на огнестойкость композиции полидициклопентадиена с хлорпарафином 295
Та Куанг Кыонг

Направленный синтез полиметакриловой кислоты методом радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи для доставки лекарственных средств 297
К. А. Таранкова, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и каолинита 298
П. Н. Тарасова

Изучение влияния дозы облучения на праметры прививки и сульфирования пленок ПВДФ и ЭТФЭ 299
П. О. Терешкина

Разработка матриксов для дермальных эквивалентов на основе полилактида 300
Н. Ф. Тимофеева

Определение стабильности полимер-битумных вяжущих с использованием метода калориметрии 301
Г. Р. Фазылзянова, Т. Н. Юсупова

Синтез силоксановых мономеров норборненового ряда и полимеров на их основе 303
С. Ю. Федецов

Полимерный композит на основе ПТФЭ наполненного углеродными нанотрубками и каолином 304
Р. Е. Христофорова, Н. Н. Лазарева, А. П. Васильев

Реология полиэфирных смол, наполненных техническим углеродом в зависимости от температуры 306
А. А. Шестаков, Н. С. Лазаренко, Н. И. Лапекин, В. Н. Злобина

Сочетание полистирола в присутствии источников нитроксильных радикалов с использованием каталитических систем на основе меди (II) и экологически безопасных восстановителей 307
Ф. Х. Шоипова, Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин

СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ)..... 309

Синтез сложных эфиров каллерианина 309
Я. А. Аверкович, Д. Л. Аветян

Биодеструкция растительных материалов и «биоразлагаемых» пластиков 310
К. А. Артёмова

Сравнительная характеристика ряда биохимических показателей плодов ягодных культур 312
В. С. Бакач, М. С. Горган, М. В. Дегтяренко, Л. С. Зародина, В. Е. Зёлко, А. А. Лиходедова, В. Е. Саввина, А. С. Савина, А. А. Шнягина, П. М. Янушевич

Биоразлагаемые материалы на основе термопластифицированного крахмала 313
М. А. Верховский, И. Е. Голинский, В. И. Кислицина, В. В. Лебедева, Е. А. Мильке, А. О. Погодаева, В. А. Тимохина

Гашение кислотой гидрокарбоната натрия (натрия двууглекислого) при изготовлении выпечки 314
А. И. Власкина

Синтез и спектральные свойства новых фенил замещенных фталоцианинов Ho (III) 316
Д. В. Воробьев, Т. В. Дубинина

Гидрогелиевые покрытия для фармацевтической отрасли 317
А. А. Голубцова

Исследование неверного восприятия людьми популярных экологических инициатив и утверждений 319
Д. Д. Гоцелюк

Получение высокоэффективного катодного материала для литий-серных батарей на основе биосырья 320
А. А. Григулевич, А. А. Шалавина

Каталитическая деструкция нефти на тонких плёнках алюмосиликатов 321
С. Н. Корягина, А. И. Горшков, Е. Н. Грибанов

Биоразлагаемые пленки на основе крахмала и поливинилового спирта, модифицированные стеариновой кислотой 323
Н. М. Куксов, Д. А. Иванкевич, М. В. Майкова, С. С. Нестерова, Е. А. Кузнецова, Ф. Ф. Ахметсафина

Биополимеры в аграрной культуре 324
Т. Кутенева

Оценка цитотоксичности аскорбиновой кислоты на опухолевых клетках *in vitro* 325
Н. В. Ложанова, М. В. Патрушева, А. С. Фоминых, М. С. Третьякова

Получение Fe-Mn-Zn-шпинелей методом соосаждения 327
Д. Д. Ляхов, А. В. Гладышкина, А. В. Сергеева

Исследование сланцев Республики Армения 328
Дж. С. Мазманян, Г. Б. Папян, С. В. Мазманян

Процесс полукоксование сланцев Иджеванского месторождения Республики Армения 329
Дж. С. Мазманян, Г. Б. Папян, С. В. Мазманян

Цементы специалного назначения на основе портландцементного клинкера ООО «Раздан Цемент Корпорейшн» и сухих остатков процесса полукоксования сланцев Иджеванского месторождения Республики Армения 330
Дж. С. Мазманян, А. А. Саргсян, Ж. В. Яникян, Г. Б. Папян, С. В. Мазманян

Оценка качества снегового покрова г. Томска 331
М. С. Миронов

Переработка отходов картона в средство для розжига 332
А. С. Нехорошев

Исследование влияния органических солей лития на биохимическую активность дрожжей 334
В. В. Полякова, Р. И. Коченовский, Д. С. Пухнярская

Влияние модификации поверхности титана на адгезию клеток 335
Д. С. Рожкова

Применение газовой хроматографии как метода количественно-качественного анализа синтезированного лактида-сырца 336
А. С. Субботина

Создание композиционных полимерных материалов на основе крахмала и полимолочной кислоты 337
А. С. Таратунина, А. Д. Левковский, Л. А. Васильева

Влияние ступенчатого прессования на физико-механические свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена 338
А. В. Татаринова, В. В. Чирикова, А. В. Никитина

Переработка вторичного полиэтилентерефталата 339
А. С. Троян

Эффект пролонгированного действия лекарственного вещества в гидрогелях 341
С. А. Чередникова

Композитные материалы для кардиохирургии на основе силоксанового каучука СКТ 342
Е. Н. Шевелева

Синтез полимолочной кислоты методом твердофазной поликонденсации для получения лекарств пролонгированного действия 343
Е. А. Шмидт, Е. И. Алымова, С. Л. Сидонская

СЕКЦИЯ 10 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ 345

Разработка химического метода синтеза наноструктурированного сплава $Nd_2Fe_{14}B$ 345
М. Э. Алисултанов, Д. А. Вертаева, О. Э. Абдурахмонов

Структурное и физико-химическое исследование координационных уранильных соединений с глицином и аланином 346
А. М. Аль-Карави, А. В. Князев, А. К. Алахмад

Применение полианилина и его производных в качестве сорбентов 348
А. Н. Андриянова, М. С. Баранова

Производство водорода путем фотокаталитического разложения органических веществ с использованием танталовых композитов под воздействием УФ и видимого света 349
И. А. Артюх, А. А. Регер

Сенсорные свойства металл-органических каркасов 351
Д. А. Архипов

Получение координационных соединений производных асфальтенов с переходными металлами 352
К. Р. Атнабаева, К. В. Шабалин, Л. Е. Фосс

Изучение коррозионного поведения диффузионных цинковых покрытий на металлах триады железа 353
Т. В. Батманова, А. И. Бирюков

Электрохимическое восстановление кислорода на нитроксил-содержащем полимере 354
Е. В. Белецкий, А. Ю. Кальнин

Электронная теплоемкость турбостратного графена с угловым и концентрационным беспорядком 355
А. А. Белослудцева

Магниточувствительные полимерные материалы на основе смешанного оксида железа для мягкой робототехники 356
А. А. Беляева

Разработка методики синтеза частиц магнетита различной морфологии 358
Е. О. Белякова, В. В. Ботвин, Ю. Р. Мухортова, М. А. Сурменева

О влиянии времени плазменного воздействия на фазовый состав продукта синтеза на основе карбида молибдена 359
Ю. З. Васильева

Оптимизация методики синтеза металл-органической каркасной структуры на базе циркония UiO-66 361
В. В. Вергун

Композиционные покрытия титановых имплантатов с функцией адресной доставки фармпрепаратов 362
К. Н. Верзунова, А. И. Козельская, С. И. Гоpенинский, Е. А. Солдатова, М. А. Булдаков

Электродные материалы на основе волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок, допированных золотом 363
А. И. Вершинина, В. Г. Кривошеина, И. М. Чиркова, Д. М. Руссаков

Синтез и исследование функциональных свойств нанокомпозиционных пен типа «полиуретан-(ТЭОА)МУНТ» 364
Р. Р. Власов, Д. И. Рябова, И. П. Криуличев

Экологически безопасные противообрастающие покрытия на основе бикомпонентных наночастиц $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ 365
Е. А. Ворнакова, О. В. Бакина, А. А. Мосунов

Морфология и электрохимические свойства супергидрофобных композиционных слоев на алюминиевом сплаве АМг3 367
И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, Н. В. Изотов, У. В. Харченко, А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Изменение трибологических характеристик композиционных покрытий на алюминиевом сплаве при атмосферном воздействии 368
И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, Н. В. Изотов, У. В. Харченко, А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Тензорезистивные свойства в композитах на основе хитозана 370
Д. И. Гапич, В. А. Кузнецов, А. С. Буинов, Б. Ч. Холхоев

Определение параметров надмолекулярной структуры нитроцеллюлозы методами рентгеновской дифракции 371
Ю. А. Гисматулина, И. В. Люханова, Л. А. Алешина

Бактериальная целлюлоза – перспективный наноматериал 372
Е. К. Гладышева

Функционализированные углеродные наноматериалы для суперконденсаторов 373
В. В. Головахин, Н. С. Лазаренко, А. А. Шестаков, Н. И. Лапекин

Технико-экономическая целесообразность получения водорода с использованием несимметричного тока и гидридов металлов 375
Н. И. Головков, С. А. Сосновский, В. И. Сачков

Фоточувствительные гидрогели на основе фторсодержащего латекса и ионного азобензолсодержащего полиуретана 376
С. С. Голубков, С. В. Козлов, А. В. Полежаев, С. М. Морозова

Исследование применимости реакции азосочетания нитротиофенола в качестве модельной для плазмон-индуцированных превращений 377
А. Горбунова, О. В. Семёнов, О. А. Гусельникова

Исследование адсорбции ДНК-дуплексов, содержащих комплементарные несоответствия, на наночастицах золота 379
Е. А. Горбунова

Органо-неорганические нанокомпозиты, содержащие полититаноксид и наночастицы золота и серебра, и их фотокаталитические свойства 380
М. С. Горбунова, Е. В. Саломатина, Л. А. Смирнова

Электромеханические свойства волокон, полученных из сеток однослойных углеродных нанотрубок методом мокрого вытягивания 381
О. Р. Гордая, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, М. С. Рыбаков, Т. В. Глушкова

Изучение процесса синтеза композиционных порошков $B_4C–ZrB_2$ 382
Т. С. Гудыма, В. П. Подзорова

Получение функциональных композитных материалов ПЭТ@UiO-66 из отходов для селективного удаления хлорбензолов за счет невалентных взаимодействий 384
Р. О. Гуляев, О. В. Семенов, О. А. Гусельникова

Исследование структуры и морфологии высокоэнтропийного карбида $HfTaTiNbZrC_5$ 385
А. А. Гумовская

Влияние микро- и нанодисперсных добавок оксида церия на электроимпульсное плазменное спекание алюмомагниевой шпинели 387
Д. Е. Деулина, В. Д. Пайгин

Синтез и спектральная характеристика люминофора на основе лютеций-алюминиевого граната 388
Дин Юйчунь, В. Д. Пайгин

Электрохимический темплатный синтез полых структур в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода 389
Д. С. Дмитриев, М. И. Теневич, В. И. Попков

Выщелачивание металлов из рудного сырья с помощью микроэмульсий додецилсульфата натрия, содержащих капроновую кислоту 390
Е. К. Дронова

Температурные зависимости электросопротивления в сегрегированных структурах на основе фторопласта и сверхвысокомолекулярного полиэтилена 392
В. А. Ермаков, В. А. Кузнецов, М. В. Гудков, К. А. Шиянова

Исследование факторов, влияющих на процесс получения керамики на основе 3YSZ, YAG и YAG : Ce методом стереолитографии 393
Л. В. Ермакова, В. Г. Смыслова, П. С. Соколов, Г. А. Досовицкий

Амфифильные молекулярные щетки на основе сополимеров метоксиолиго (этиленгликоль)- и метоксиолиго (пропиленгликоль) метакрилатов 394
И. Д. Ермолаев, Д. В. Орехов, Д. М. Каморин

Разработка технологии извлечения гидроксикоричных кислот из семян бахчевых культур 395
Е. С. Еськов, А. Ю. Мишина

Моделирование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных оксидных композиций 397
В. В. Зубов, Д. С. Щербина

Климатические испытания полимерсодержащих покрытий на алюминиевом сплаве Д16 398
Н. В. Изотов, И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, У. В. Харченко, А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Морфология и адгезионные свойства полимерсодержащих покрытий на алюминиевом сплаве 399
Н. В. Изотов, И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, У. В. Харченко, А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Применение железосодержащих композитов для окислительной деструкции хлорамфеникола в условиях ультрафиолетового и видимого излучения 401
К. И. Казанцева, И. А. Тихонова

Плазмоэлектроэлектрохимический синтез анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе метагидроксида железа 402
М. А. Каменский, Е. В. Белецкий

Получение волластонита методом микроволнового синтеза в качестве системы для направленной доставки лекарств 403
О. В. Капустина, А. Е. Тарабанова, З. Э. Корнакова

Магнитные флокулянты – селективные реагенты в процессах разделения многокомпонентных дисперсных систем 404
Е. С. Кашина, В. Е. Проскурина, Ю. Г. Галяметдинов

Изменение физических свойств легированного йодом оксида графена при помощи лазерного облучения 406
Л. Ким, Е. С. Шеремет

Пленки галогензамещенных фталоцианинов металлов как активные слои химических сенсоров 407
Д. Д. Клямер, С. И. Доровских, А. С. Сухих, Т. В. Басова

Превращения металлорганического каркаса UiO-66 на поверхности PET под действием лазерного излучения 408
Д. А. Коголев, О. В. Семёнов, Е. В. Свиридова, О. А. Гусельникова, М. И. Фаткуллин

Исследование температурных зависимостей электросопротивления композитов сегрегированной структуры на основе поливинилхлорида 410
В. А. Колодина, В. А. Кузнецов, М. В. Гудков, К. А. Шиянова

Синтез и антибактериальные свойства композитного материала CuI-PPy 411
А. О. Конаков, М. В. Дмитриева

Влияние функционализации поверхности магнитострикционнных наночастиц $MnFe_2O_4$ на структуру и свойства магнитоэлектрических наночастиц, полученных гидротермальным методом 412
Д. А. Копцев, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, А. Л. Холкин

Наночастицы в конструировании тест-систем 413
М. Д. Кропанева, П. В. Храмцов, М. Б. Раев

Исследование пористости керамических материалов неивазивным методом ТГЦ-спектроскопии 414
Б. С. Кудряшов, А. Н. Пономарев, А. Е. Резванова, М. С. Барабашко

Полимерные композиты – взаимосвязь морфологии и прикладных свойств для электроники 416
В. А. Кузнецов

Стеклокерамические электролиты на основе $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, допированные SiO_2 417
Е. С. Кузнецова, С. К. Рамазанова, С. В. Першина, С. Г. Власова

Разработка материала, увеличивающего устойчивость растений в экстремальных средах 418
Е. Д. Кузьменко

Квантово-химическое моделирование новых *push-pull* молекул для применения в органических светодиодах 419
А. Е. Курцевич, Р. М. Гадиров

Люминесцентные и сцинтилляционные свойства керамики многокомпонентного граната $(Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$: Ce 421
О. А. Кучеров, В. В. Дубов, С. В. Чижевская, А. В. Жуков

Получение наночастиц магнетита, допированных молибденом, танталом, ванадием и ниобием, и их каталитические свойства на примере реакции Михаэля 422
В. В. Ларина, Е. А. Дерябина

Фосфат иттрия, допированный ионами Ho^{3+} и Er^{3+} 423
Д. А. Ласточкин, Е. С. Худякова, П. Д. Васильева, С. А. Мальцев

Допирование катионами переходных металлов Ni^{2+} и Cd^{2+} нанокристаллов ферритов $Y(La)FeO_3$, синтезированных методом совместного осаждения 425
Е. И. Лисунова (Копейченко)

Гель на основе природных полимеров как тест-система диагностики коррозии металлов 426
Я. Лю, Х. Ли, О. В. Дубинина

Электретные свойства полимерных композиционных материалов, наполненных асфальтенами и их производными 427
А. М. Минзагирова, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов, М. Ф. Галиханов

Исследование градиента показателя преломления в тонких пленках ионных полимеров 429
С. М. Морозова, Т. Г. Стаценко, Г. А. Ермолаев, Д. С. Гец, В. А. Полежаев, И. Е. Елисеев, В. А. Уклеев, С. В. Макаров, В. С. Волков

Закономерности фазообразования продуктов сгорания смесей с необлучённым и СВЧ – облучённым нанопорошками алюминия 430
А. В. Мостовщиков, Л. О. Роот, О. В. Семченко

Синтез и электрокаталитические свойства медно-углеродных композитов на основе карбонизированного меламиноформальдегидного полимера 431
А. К. Мухамеджанова, Я. А. Висурханова, Е. А. Соболева

Микроэмульсии лецитина со соевым маслом и эфирным маслом куркумы 433
Х. Т. Нгуен

Исследование влияния нитрида бора и диоксида титана на свойства политетрафторэтилена 434
А. В. Никитина, А. П. Васильев

Мезопористые наноленты модифицированного никелем TiO_2 (B) в качестве анодного материала для металл-ионных аккумуляторов 435
Д. П. Опра, А. А. Соколов, А. Б. Подгорбунский

Влияние способа выделения порошка на процессы электроимпульсного плазменного спекания керамики на основе $Y_3Al_5O_{12}$ 436
В. Д. Пайгин, Д. Е. Деулина, Т. Р. Алишин

Исследование влияния восстановленного оксида графена на морфологию, структуру, термические и пьезоэлектрические свойства скэффолдов на основе поли (L-лактида) 438
И. Парий, Р. В. Чернозем, П. В. Чернозем, Ю. Р. Мухортова, М. А. Сурменева

Синтез цеолитов из аглопарита 439
М. О. Патз

Особенности формирования электромагнитных наноматериалов на основе полидифениламина 440
В. А. Петров, С. Ж. Озкан, Г. П. Карпачева

Мезопористные нанотрубки допированного никелем $Na_2Ti_3O_7$: структура, морфология и электрофизические свойства 442
А. Б. Подгорбунский, Д. П. Опра

Исследование электрофизических свойств пьезокерамики $BaTiO_3$, полученной методом Печини 443
А. А. Прач, Д. С. Дабаева, А. А. Волов

Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах $MnFe_2O_4/(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ 444
А. А. Прач, А. Ю. Рыбаченко, А. А. Волов

Получение магнитоактивных полимерных биосовместимых материалов на основе полиоксибутирата для тканевой инженерии 446
А. Прядко

Синтез гетероструктур $(Y_2O_3 + Fe_2O_3)/TiO_2/InP$ и их термическое оксидирование 447
Н. Д. Пряхин, А. С. Ковалева, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова

Хризотил-асбестовые катализаторы импрегнированные солями никеля и кобальта 449
Е. А. Пунтусевичус, В. Н. Фомин, Д. Е. Айтбекова, А. Тусипхан, З. Б. Аканова, В. В. Винник, И. Ф. Герелишин, Р. Р. Курбанов, Е. А. Фёдорова

Синтез композиций хитозан-наночастицы меди и исследование их свойств 450
К. Р. Рожнова, К. В. Апрятина

Композитный эффект в суспензиях смеси микро- и наноразмерного порошка на основе диоксида церия 451
Д. С. Русакова, И. А. Павлова, Е. В. Макаров, Е. Ю. Пикалова, Е. Г. Калинина

Применение неорганических неметаллических наноструктурных покрытий на проводах высоковольтных линий для защиты от коронного разряда 452
А. Е. Рябиков, Ю. И. Долгова, А. И. Мамаев

Синтез и исследование функциональных свойств нанокомпозиционных полиуретановых пен, полученных при использовании карбоксилированных МУНТ 453
Д. И. Рябова, Р. Р. Власов, О. В. Краснов

Исследование стабильности азотных комплексов в графене 455
Т. А. Сапежинская

Синтез композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов меди 456
А. Сарр, Э. И. Мамедов

Нанокомпозиты на основе амфифильных блок-сополимеров стирола с 4-винилпиридином или диметиламиноэтилметакрилатом, содержащие наночастицы золота 457
Д. В. Семенов, Е. В. Саломатина, А. В. Пикулин, Л. А. Смирнова

Анортитсодержащая строительная керамика с использованием техногенного сырья 458
М. А. Семеновых, О. А. Кунц

Формирование наноструктур бемита на поверхности макропористой керамики 460
Е. И. Сенькина, А. С. Буяков, А. С. Ложкомоев, С. П. Буякова

Влияние строения донорно-акцепторных полупроводников на основе бензотиадиазола и тиофена на их оптоэлектронные и структурные свойства 462
М. Е. Сидельцев, И. Е. Кузнецов, Д. В. Анохин, И. И. Шматин, Д. А. Иванов, А. В. Аккуратов

Получение пористого стеклокристаллического материала на основе маршалита 463
К. В. Скирдин

Полимерные комплексы никеля с саленовыми лигандами как функциональные материалы для электрохимических транзисторов 464
Е. А. Смирнова, И. А. Чепурная

Полимерные наночастицы на основе латексов как перспективные компоненты чернил для 3D-печати 466
Т. Г. Стаценко, С. М. Морозова, Е. О. Рябченко, М. С. Ложкин, А. В. Кирейнов, Е. Кумачева

Влияние ковалентной модификации на сенсорные свойства углеродных нанотрубок 467
В. И. Сысоев, О. А. Гурова, Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб

Исследование морфологии поверхности наноразмерных оксидных пленок, сформированных термооксидированием гетероструктур (Y_2O_3 + Fe_2O_3)/TiO_2/InP, методом сканирующей зондовой микроскопии 468
С. А. Титов, А. С. Ковалева, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова

Нанотекстиль: модификация стрейч-котоновой ткани гибридными наночастицами ZnO-BN с целью придания ей антибактериальных и гидрофобных характеристик 470
М. В. Трегубенко, Е. С. Пермякова

Перспективный катализатор Ni–SiO_2 для селективного гидрирования левулиновой кислоты в γ-валеролактон 471
Ю. А. Троцкий, В. В. Сычев

Лазерно-индуцированный синтез металлических и композитных материалов в глубоких эвтектических растворителях 472
И. И. Тумкин

Исследование закономерностей формирования магнитных наночастиц феррита марганца гидротермальным методом для тераностики 474
А. О. Уракова, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева

Модификация гидроксиапатита и получение композиционных материалов на его основе 475
С. А. Ушакова

Лазерная обработка наноматериалов для бимодального детектирования пестицидов 476
М. И. Фаткуллин, А. А. Липовка, А. Аверкиев, А. А. Иванов, Р. Родригес, Е. С. Шеремет

Температурные зависимости электросопротивления композитов с одностенными углеродными нанотрубками 478
А. А. Федоров, В. А. Кузнецов, Б. Ч. Холхоев

Изучение прочностных характеристик тканевых эквивалентов на основе альгината натрия 479
В. Э. Фетисова, А. Ю. Тетерина, В. С. Комлев

Особенности электронного транспорта в слоистом кобальтате $YBaCo_4O_{7+x}$ 480
Д. И. Фролов, Е. Н. Ткачев, В. А. Кузнецов

Исследование электрохимических свойств гибридных электродных материалов на основе оксидов переходных металлов на поверхности углеродной ткани 481
А. В. Храменкова, В. В. Мощенко

Синтез и применение нанозимов берлинской лазури, инкапсулированных в белковые наночастицы 482
П. В. Храмцов

Влияние оксида графена на люминисцентые свойства керамики на основе YAG 484
Ху Чжэньфэн, В. Д. Пайгин, Лю Юаньсюнь

Исследование электрохимических подходов к управлению фотоэлектроактивностью оксидов цинка 485
А. Д. Царенко, А. А. Ульянкина

Ингибитор коррозии на основе глюконата кальция для низкоуглеродистой стали Ст3 в коррозионных средах 486
Ш. Цзян, О. В. Дубинина

Ингибитор коррозии на основе пектина с наночастицами оксида цинка для высокоуглеродистой стали У8А в коррозионных средах 488
Б. Чань, Х. Ли, О. В. Дубинина

Моделирование пьезоэлектрического отклика биорезорбируемых полимерных волокон скэффолдов на основе полимолочной кислоты 489
П. В. Чернозем, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева

Исследование влияния биодеградации на поверхностный заряд и пьезоэлектрические свойства гибридных поли-3-оксибутиратовых скэффолдов 491
Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, В. В. Шварцман, А. Г. Скиртач

Бикомпонентные антибактериальные наночастицы TiO_2-Ag для очистки сточных вод 492
В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз

Плавленый периклаз в среде термической плазмы 493
В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов, О. А. Кунц

Фазовые изменения в нанодисперсном диоксиде кремния, полученного в среде термической плазмы 495
В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов, О. А. Кунц

Изучение структуры и физико-механических свойств скэффолдов на основе ПОА и магнетита после биодеградации *in vitro* 496
Л. Е. Шлапакова, Р. В. Чернозем, А. С. Прядко, И. Парий, М. А. Сурменева

Антикоррозионные свойства *орто*-замещенных производных полианилина 497
А. А. Юлдашева, Т. Т. Садыков, А. Н. Андриянова

Синтез катодного материала на основе $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 499
Л. Д. Ягудин

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 501

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПРОДУКТАМ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Б. Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Россия, ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, bnk@icct.ru

Ежегодный прирост растительной биомассы намного перекрывает годовую потребность человечества в топливе и химических продуктах. В России сосредоточено около четверти мировых запасов древесины, что создает альтернативную нефти сырьевую базу для широкомасштабного производства биотоплив, востребованных химических веществ и функциональных материалов.

В традиционных процессах переработки древесины в целлюлозу и биоспирты применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давления, что повышает себестоимость и снижает конкурентоспособность биопродуктов.

Перспективные направления исследований в создании принципиально новых технологий получения из лигноцеллюлозного сырья биотоплив и ценных химических продуктов ориентированы на переработку всех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы с использованием катализаторов, нетоксичных реагентов и эффективных методов активации сырья.

Новые подходы в разработке высокотехнологичных процессов конверсии возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы в востребованные химическое продукты и биотоплива (биорефайнери) основаны на фракционировании ее основных компонентов – полисахаридов и лигнина. Каталитическое фракционирование биомассы может использоваться в качестве ключевой стадии «зеленой» биорефайнери.

В данной презентации рассмотрены новые процессы каталитического фракционирования лиственной и хвойной древесины, использующие «зеленые» реагенты (H_2O_2, O_2, этанол) и твердые катализаторы. Предложены три различных пути каталитического фракционирования древесной биомассы: пероксидное окисление, окисление молекулярным кислородом, термическая конверсия в сверхкритическом этаноле. Для этих процессов был осуществлен подбор твердых катализаторов и оптимальных условий их проведения, позволяющих фракционировать древесную биомассу на целлюлозу, ценные химикаты и жидкие биотоплива [1−3].

Суспендированный катализатор TiO_2 использован для пероксидного фракционирования древесины на микрокристаллическую целлюлозу и органические кислоты при 100 °С. Окисление древесины кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу осуществлено в присутствии суспендированного катализатора $Cu(OH)_2$ при 150 °С. Твердые кислотные и бифункциональные катализаторы позволяют осуществлять фракционирование древесины на жидкие биотоплива и лигноцеллюлозу в среде сверхкритического этанола при 270 °С. На основе этих каталитических процессов разработаны новые методы «зеленой» биорефайнери хвойной и ли-

ственной древесины в ценные химические продукты и жидкие биотоплива.

Экспериментальными и расчетными методами была проведена оптимизация каталитических процессов, обеспечивающих интегрированную переработку основных компонентов древесины биомассы, а именно, гидролиза гемицеллюлоз с целью получения моносахаров, окислительного фракционирования предгидролизованной древесины на микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и растворимый лигнин, гидролиза МКЦ до глюкозных гидролизатов для синтеза этанола, термоконверсии растворимого лигнина в среде сверхкритического этанола в жидкие углеводороды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №21-13-00250.

Список литературы

1. *Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V, Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Kuznetsova S. A., Malyar Yu. N., Yakovlev V. A., Djakovitch L. // Green catalytic processing of native and organosolv lignins. Catalysis Today, 2018. – V. 309. – P. 18−30.*
2. *Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Yatsenkova O. V., Djakovitch L., Rataboul F. // Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. Catalysis Today, 2021. – V. 375. – P. 132−144.*
3. *Kuznetsov B. N., Sharypov V. I., Baryshnikov S. V., Miroshnikova A. V., Taran O. P., Yakovlev V. A., Lavrenov A. V., Djakovitch L. // Catalytic hydrogenolysis of native and organosolv lignins of aspen wood to liquid products in supercritical ethanol medium. Catalysis Today, 2021. – V. 379. – P. 114−123.*

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИЕ МИКРОСИЛИКАТА СОДЕРЖАЩИЙ Ni, Co, Fe

Н. Н. Абдрахманов, С. Тянах
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. И. Байкенов,
Карагандинский университет имени Е. А. Букетова
100028, Республика Казахстан, Караганда, nurassylzhan@yandex.ru

В настоящее время для изучения кинетики термического разложения органических материалов, таких как первичная каменноугольная смола (ПКС), широко используется термогравиметрический анализ [1, 2, 3–5]. Из-за сложного состава ПКС очень важно получить сведения о кинетике разложения ПКС в присутствии различных катализаторов, содержащих оксиды металлов VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева. Для определения кинетических параметров термического разложения ПКС в присутствии катализаторов, содержащих оксиды металлов (железо, никель, кобальт), был использован интегральный метод, представленный в работе [1], и метод определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой [2].

Цель работы – исследование кинетики термической деструкции ПКС в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с применением методов термогравиметрического анализа.

Для исследования термокинетического разложения ПКС было использовано сырье, полученное в процессе коксования угля на предприятии коксохимического производства АО «Шубарколь комир».

Используемый микросиликат выполняет роль носителя и катализатора – продукт Карагандинского кремниевого завода ТОО «Tau-Ken. temir».

Катализатор получали методом мокрой пропитки выщелоченного микросиликата 1,5 %-ным раствором солей $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Используя интегральный метод, с помощью уравнения зависимости скорости термодеструкции смеси катализатора с ПКС от обратной температуры рассчитали энергию активации и предэкспоненциальный множитель (рис. 1, а, б).

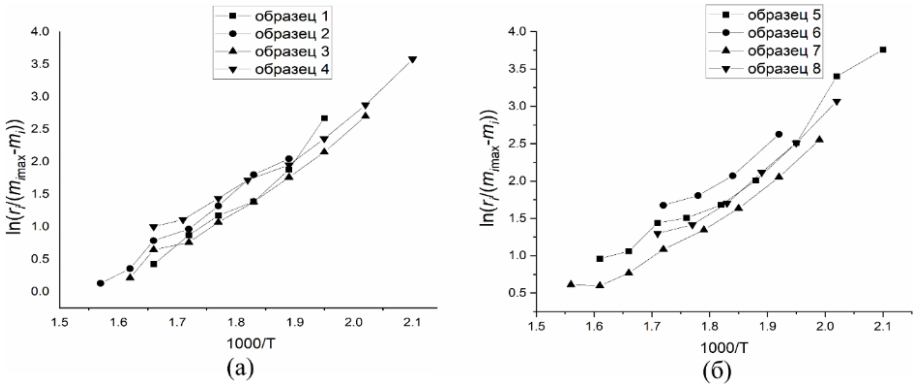


Рис. 1. *Температурная зависимость скорости термодеструкци смеси катализатора (а), (б) с первичной каменноугольной смолой от обратной температуры*

Расчетные значения константы скорости и энергия активации, показали, что нельзя сделать однозначный вывод об активности выбранных катализаторов, так как ПКС – это сложная органическая система, и величины кинетических параметров следует рассматривать как эффективные параметры формальной кинетики. Максимальные значения эффективных параметров, таких как константа скорости и энергия активации, можно рассматривать в качестве критериев оценки активности выбранных катализаторов. На основе представленных данных можно получить ряд активности выбранных катализаторов для термодеструкции смеси ПКС с катализатором, а именно: образец 2 > образец 4 > образец 1 > образец 7 > образец 6 > образец 3 > образец 5 > образец 8.

Таким образом, в результате использования метода определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой были рассчитаны значения термокинетических параметров деструкции смеси ПКС с катализатором и на основании величин энергии активации был составлен ряд активности выбранных катализаторов.

Список литературы

1. *Букварева О. Ф., Бухаркина Т. В. // Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 28 с.*
2. *Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.*
3. *Папков В. С., Слонимский Г. Л. // ВМС, 1966. – Т. 8. – № 1. – С. 80.*
4. *Скляр М. Г., Шустиков В. И., Вирозуб И. В. // ХТТ, 1968. – № 3. – С. 22.*
5. *Янке Е., Эмде Ф. // Таблица функции. – М.: Физматгиз, 1959. – 420 с.*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

С. Б. Айдаров, О. Е. Митянина
Научный руководитель – к.т.н., доцент М. А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, aidarovserik333@gmail.com

В связи с растущим потреблением нефти и нефтепродуктов сверхвязкие тяжелые нефти становятся востребованными в экономике РФ [1]. Таким образом, разработка подходов по облагораживанию тяжелого нефтяного сырья (ТНС) с получением маловязкой полусинтетической нефти является актуальной задачей [2].

Одним из методов получения маловязких качественных продуктов из ТНС являются процессы, основанные на термических и термокаталитических превращениях в присутствии воды [2]. При этом полные механизмы и качественные математические модели разрушения сераорганических соединений в водной среде в

настоящее время отсутствуют. В связи с этим целью данной работы является рассчитать энергии связи сераорганических соединений и оценить качественно прочность химических связей.

Оптимизация геометрии и расчеты полных энергии исследуемых молекул и радикалов, образовавшихся при разрыве химической связи, выполнялись методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G в программе Firefly 8.2.0 (PC GAMESS) [3, 4]. Энергия связи была рассчитана по формуле 1, как разница между суммарной энергией двух радикалов и энергией молекулы.

$$D = \{E_{tot}(R^1) + E_{tot}(R^2) - E_{tot}(R^1R^2)\}, \qquad (1)$$

где, R^1 и R^2 радикалы, полученные в результате гомолитического разрыва связей. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в молекуле диметилдисульфида, метантиола и бензилтиола наблюдается высокая прочность С–Н связей. Связь S–S в молекуле диметилдисульфида является наименее прочной, следовательно, при разложении изучаемых веществ её разрыв будет более вероятен. В молекулах метантиола и бензилтиола слабой связью является С–S связь. В то же время, слабая С–S связь в указанных молекулах оказалась самой прочной в молекуле тиофенола.

В молекуле метилтиофена С–Н связь не будет самой прочной, так как атом серы находится в цикле, соответственно, разрыв цикла требует большую энергию. С–Н связи в молекуле метилтиофена показывают разные значения энергии связи и это обусловлено тем, что атомы водорода в исследуемой молекуле не являются эквивалентными с точки зрения окружения.

Таблица 1. Энергии связи сернистых соединений нефтяных фракций

Молекула	Связь	D, кДж/моль
Диметилдисульфид	S–S	158,5
	C–S	214,4
	C–H	419,4
Метантиол	C–S	282,7
	S–H	333,0
	C–H	460,1
Бензилтиол	C–S	262,6
	C–H	495,5
	S–H	336,9
Тиофенол	C–S	688,0
	C–H	499,1
	S–H	338,6
Метилтиофен	C–H	375,3
	C–H	504,2

Проведённые расчёты позволяют оценить энергию связей в молекулах сераорганических соединений, наиболее распространённых в нефти и нефтепродуктах. Это в дальнейшем позволит сделать предположение о механизме химических реакций и сформировать математическую модель процесса акватермолиза.

Список литературы

1. *Данилова Е. А. Тяжелые нефти России // The Chemical Journal, 2008. – № 12. – P. 34–37.*
2. *Eletskii P. M., Sosnina G. A., Zaikina O. O. Heavy Oil Upgrading in the Presence of Water // Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2017. – Vol. 4. – № 10. – P. 545–572.*
3. *Granovsky A. A., Firefly version 8, www http:// clas- sic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.*
4. *Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Computational Chemistry, 1993. – Vol. 14. – № 11. – P. 1347–1363.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ЛЕГКОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ ОТ СЫРЬЯ ПИРОЛИЗА

Ш. Д. Алиева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ф. М. Садыгов
Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана
e_colifefutur_e@mail.ru

Введение. Наряду с этиленом и пропиленом, являющимися важными продуктами пиролиза нефтяных углеводородов, получают жидкие побочные продукты (тяжелые и легкие смолы), которые составляют 30–40 % от общего продукта в зависимости от сырья и режима пиролиза [1]. 60–70 % легких смол составляют ароматические углеводороды (30–40 % бензол, 16–18 % толуол, а также этилбензол, стирол, ксилолы). Эти цифры требуют, чтобы побочные продукты рассматривались как целевые продукты. Эффективная переработка побочных продуктов процесса пиролиза является одной из важных проблем нефтехимической промышленности [2]. Решение этой проблемы особенно важно для богатых нефтью стран. Как количественный, так и качественный состав легкой смолы существенно зависит от вида пиролизного сырья и режима пиролиза [3]. Во всем мире для процесса пиролиза используется различное сырье. Сюда входят очищенные газы, газовые конденсаты, жидкие фракции переработки: первичный бензин, нафта, керосин, дизельное топливо, газойль, дизельные фракции, продукты каталитического крекинга и каталитического риформинга и даже легкая нефть [4]. В Азербайджане пиролизируются 4 вида сырья: бензин каталитического крекинга, смесь C_3–C_4 с бензином каталитического крекинга, фракция C_3–C_4, смесь C_3–C_4 с этаном.

Методика эксперимента. Исследования показывают, что наиболее высокий уровень количественного и качественного состава легких смол наблюдается в присутствии сырого пиролизного бензина (бензин каталитического крекинга в Азербайджане). Серия анализов легкой смолы на газовом хроматографе Agilent Technologies 7820A показывает, что концентрация ароматических углеводородов в легкой смоле достигает максимума при , сырьем для пиролиза являются бензин каталитического крекинга или смесь бензин каталитического крекинга с фракции C_3–C_4. Хотя большинство из них представляют собой ароматические углеводороды (бензол, толуол, стирол, ксилолы, этилбензол, триметилбензолы), легкая смола также содержит насыщенные и ненасыщенные углеводороды, такие как пентан, гексан, циклогексан, пентадиен, изопрен. 45–50 % мирового производства бензола приходится из переработки легкой смолы [5]. При взятии смеси C_3–C_4 фракции с бензином каталитического крекинга или бензином каталитического крекинга в качестве сырья при пиролизе, по результатам газохроматографического анализа легкой смола содержит 37,94 % и 32,84 % бензола, 18,03 и 17,73 % толуола соответственно. Количественный и качественный состав легкой смолы зависит не только от сырья, но и от режима пиролиза. Более детально и углубленно изучить эту зависимость можно в будущем, проведя исследования в этой области.

Результаты и их обсуждение. В результате, управляя пиролизным сырьем и режимом пиролиза, можно увеличить как количественный, так и качественный состав получаемой легкой смолы, разработать эффективную технологию переработки легкой смолы и усилить производство бензола и толуола.

Список литературы

1. *Садыгов Ф. М., Магеррамова З. Ю. , Гусейнов И. А., Гаджиев Г. Н., Мамедова И. Г., Садыгова Н. С., Гейдарлы Н. И. Комплексная переработка легкой смолы пироконденсата производства эп-300 // IX Бакинская международная конференция Юсифа Мамедалиева по нефтехимии, 2016. – 148 с.*
2. *Эрих В. Н., Расина М. Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1985. – 408 с.*
3. *Садыгов Ф. М., Гаджиев Г. Н., Гейдарлы Н. И., Гасанзаде Г. Г., Меликова Э. Т., Мамедова И. Г. Сочетание технологического режима пиролиза и качественного состава тяжелой смолы. // Материалы республиканской научной конференции, посвященной 80-летию Института катализа и неорганической химии имени М. Нагиева 15–16 ноября 2016 г.*

4. *Жагфаров Ф. Г., Гуськов П. О., Лапидус А. Л. Тенденции переработки газового углеводородного сырья в процессе пиролиза. // Газохимия, 2011. – № 3–4 (19–20). – С. 26–31.*

5. *Приходько С. И., Горелова О. М., Бондателов В. Г. Проблемы ресурсосбережения в производствах полиэтилена и полипропилена // Ползуновский вестник, 2004. – № 2. – С. 116–120.*

АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЦЕОФОРМИНГА РАЗЛИЧНЫХ СТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

А. А. Алтынов, И. А. Богданов, М. В. Киргина
Научный руководитель – доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина

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

Согласно [1] на территории Российской Федерации наблюдается ежегодное увеличение объемов добычи природного газа. Пропорционально добыче природного газа увеличивается объем производства побочного продукта подготовки газа – стабильного газового конденсата (СГК).

СГК получают в результате стабилизации (ректификация) нестабильного газового конденсата, который в свою очередь выделяется (низкотемпературная конденсация) в ходе подготовки природного газа. В результате получается жидкий, прозрачный продукт, содержащий в своем составе углеводороды C_{5+} и товарный газ, состоящий, в большинстве своем, из метановой и незначительного количества этановой фракций. СГК, как правило, смешивают с товарной нефтью для увеличения значений по ее отпуску в магистральный трубопровод. Однако потенциал данного сырья намного шире.

В процессе работы три образца СГК, полученные с различных месторождений западной Сибири, были переработаны с целью получения смесевых компонентов автомобильных бензинов.

Наиболее перспективным процессом переработки легкого углеводородного сырья в смесевые компоненты автомобильных бензинов является цеоформинг. Применяемый катализатор – цеолит типа ZSM-5.

Эксперимент проводился на лабораторной каталитической установки с использованием цеолитного катализатора, предоставленного ПАО «Новосибирский завод химконцентратов». Условия эксперимента: температура – 375 °С, давление – 0,25 МПа, расход сырья – 2 $ч^{-1}$.

В ходе работы был определен групповой углеводородный состав сырьевых СГК и продуктов их переработки на каталитической установке.

Результаты определения группового углеводородного состава образцов СГК и полученных продуктов цеоформинга (ПЦ) отражены в таблицах 1 и 2.

Анализируя данные таблицы 1, можно заключить, что преобладающей группой углеводородов в составе СГК являются парафиновые углеводороды нормального и изостроения. Промежуточное значение занимают нафтены, незна-

Таблица 1. Групповой состав образцов СГК

Группа углеводородов, % об.	СГК 1	СГК 2	СГК 3
Н-парафины	41,16	35,15	34,46
Изопарафины	38,28	43,00	43,63
Нафтены	19,58	19,06	20,37
Олефины	0,46	1,24	0,98
Ароматические углеводороды	0,49	1,51	0,57

Таблица 2. Групповой состав продуктов цеоформинга образцов СГК

Группа углеводородов, % об.	ПЦ 1	ПЦ 2	ПЦ 3
Н-парафины	29,56	30,72	27,39
Изопарафины	48,12	46,08	45,41
Нафтены	6,89	7,04	9,78
Олефины	3,24	2,22	2,72
Ароматические углеводороды	12,18	13,88	14,69

чительную часть составляют олефиновые и ароматические углеводороды.

Из данных таблицы 2 наглядно видно значительное увеличение содержания олефиновых и ароматических углеводородов в процессе переработки, а также сильное снижение содержания нафтеновых углеводородов. Также следует отметить снижение содержания н-парафинов и увеличение содержания изопарафинов.

Изменения группового состава продуктов переработки по сравнению с сырьевыми СГК можно объяснить следующим образом:

1. Увеличение доли изопарафинов обуславливается протеканием реакций изомеризации н-парафинов.
2. Увеличение доли олефинов обусловлено протеканием крекинга н-парафинов, а также частичного крекинга нафтенов.
3. Увеличение доли ароматических углеводородов обеспечивается протеканием реакций перераспределения водорода в олефинах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-00095, https://rscf.ru/project/21-73-00095/.

Список литературы

1. *Статистический сборник «ТЭК России – 2019, Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: https://www.ac.gov.ru, свободный. – Дата обращения 28.02.2022.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Д. Е. Амзараков, И. В. Никитин
Научный руководитель – к.т.н., доцент М. А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dmitrmeister15@gmail.ru

Одной из важнейших проблем, связанных с нефтепереработкой, является постоянно возрастающая доля сернистых соединений различных классов в нефти, поступающей на переработку. Именно с сераорганическими соединениями связано возникновение проблем, как на стадии переработки нефти, так и при сжигании топлив, содержащих повышенные количества серы. В связи с этим исследование процессов глубокой сероочистки дизельного топлива имеют важное как научное, так и практическое значение, конечной целью которых является поиск эффективных альтернативных путей повышения качества углеводородного сырья и моторных топлив.

Окислительное обессеривание представляется наиболее перспективным методом глубокой десульфуризации дизельного топлива. В отличие от широко применяемого в промышленности гидрообессеривания, данная альтернатива позволяет удалить тугоплавкие ароматические сернистые соединения, использует более мягкие условия процесса, требует меньших эксплуатационных и капитальных затрат и не принуждает к использованию дорогостоящих катализаторов [1].

Цель данной работы – исследование методов и адсорбентов для удаления сернистых соединений из нефти и нефтяных фракций, оптимизация параметров процесса – температуры, времени контакта и соотношения реагентов; разработка модели адсорбции, также проведение расчетов термодинамических величин реакций акватермолиза сернистых соединений.

Объекты исследования – 3 образца дизельных дистиллятов нефти одного из месторождений с интервалом выкипания 180–320 °С, содержащий 0,645 % масс. общей серы. В качестве катализаторов были использованы фталоцианины кобальта на различных носителях: сибуните, сахаптинском цеолите и КН-30 (цеолит ZSM-5). Содержание фталоцианина кобальта составляло 3 % масс. Адсорбентами выступали силикагель марки КСКГ и активный уголь марки БАУ-А.

Окислительное обессеривание проводили в термостатируемом реакторе путем контактирования исследуемого топлива с катализатором при различном диапазоне весового соотношения как в присутствии активаторов, так и без них. В ходе реакции кислород воздуха пропускали через реакционную смесь, время контакта составило 2 ч. Извлечение из серы окисленных

образцов проводили методом адсорбции в стандартных условиях при частоте вращения мешалки 800 об/мин и времени контакта 1,5 ч.

По полученным результатам можно сказать, что КН-30 на ZSM-5 обеспечивает большее удаление серы из исходного образца по сравнению с другими носителями. Хуже всего себя проявили фталоцианины кобальта на сибуните, достигнув степени конверсии 33 %.

Исследования по установлению оптимального времени контакта показали, что при нагреве до 60 °С степень удаления серы адсорбционной очисткой сперва ухудшается до 0,497 % масс., но при достижении 3 ч достигает 0,48 % масс. Возможно, это можно объяснить процессами десорбции компонентов с пор адсорбента.

Таким образом, в рамках данной работы были проведены процессы окисления дизельных образцов в присутствии катализаторов на различных носителях с вариацией условий окисления и адсорбции. Также проведен расчет термодинамических величин реакций, заложенных в схему процесса акватермолиза сернистых соединений.

Список литературы

1. *Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts // Diana Julião, Fátima Mirante, Susana O. Ribeiro, Ana C. Gomes, 2019 г.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ УСТАНОВКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПОСРЕДСТВОМ ПИНЧ-АНАЛИЗА

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

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634034, г. Томск, проспект Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Введение

В рамках исследовательской работы с точки зрения оптимизации рассматривалась полученная ранее в ходе моделирования схема установки низкотемпературной конденсации (НТК), предназначенная для осушки газа и выделения отдельных углеводородов в жидкую фазу [1]. В качестве продуктов данной установки был получен товарный сухой газ, удовлетворяющий требованиям ГОСТ Р 57413-2017 «Газ горючий природный. Технические условия» и ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения», а также широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) в качестве жидкой фазы.

Поскольку смоделированная установка низкотемпературной конденсации подразумевает 8 теплообменников, которые потребляют значительное количество энергии, необходимо было определить целесообразность направления использования потоков на схеме установки для оптимального использования внутреннего и внешнего холодильных циклов. Этим определена актуальность данной работы.

Практическая значимость работы состояла в результатах пинч-анализа, то есть в вариантах перенаправления потоков на схеме установки для максимизации использования «тепла» и «холода» потоков внутреннего холодильного цикла. Пинч-анализ был выполнен в среде моделирования Aspen Energy Analyzer [2].

Теоретическая часть

В контексте пинч-анализа каждый оптимизируемый процесс рассматривается как совокупность горячих и холодных потоков. Горячими называются потоки, которые нуждаются в охлаждении, а холодными – потоки, нуждающиеся в нагреве. Для каждого процесса может быть построена одна кривая на диаграмме «энтальпия-температура», представляющая совокупность всех горячих потоков, и одна кривая, представляющая совокупность всех холодных потоков процесса [3]. Эти кривые называются соответственно горячей и холодной составными кривыми.

В рамках данной работы был выполнен пинч-анализ теплообменного оборудования установки. Первостепенно были определены

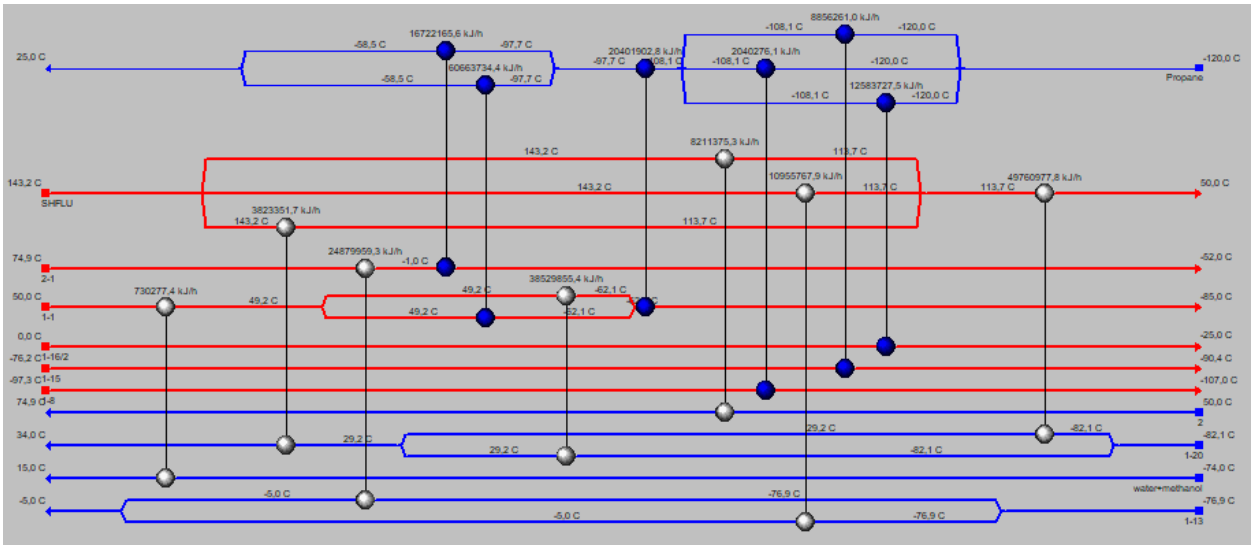


Рис. 1. *Первый вариант перенаправления потоков теплообменного оборудования на схеме двухступенчатой установки НТК природного газа*

все потоки, используемые в теплообменном цикле установки, их основные характеристики, а также температура, которую должен достигнуть поток после прохождения теплообменника. На основании совокупных данных были построены кривые горячих и холодных потоков установки.

Следующим этапом было рассмотрение предложенных вариантов распределения потоков схемы между теплообменниками установки для их нагрева (или охлаждения) до требуемых температур. Каждый вариант направления потоков был рассмотрен с точки зрения разных аспектов для определения оптимального распределения потоков.

На рисунке 1 представлен один из предложенных вариантов распределения потоков установки на схеме между теплообменным оборудованием.

Результаты работы и вывод

Целью работы являлось выполнение пинч – анализа для корректировки направления потоков схемы установки низкотемпературной конденсации. Согласно выполненному анализу, было получено четыре варианта перенаправления потоков, каждый из которых был проанализирован.

Таким образом, в результате исследования была разработана схема перенаправления потоков установки низкотемпературной конденсации, позволяющая максимизировать использование потенциала «тепла» и «холода» внутреннего холодильного цикла теплообменного оборудования установки.

Список литературы

1. *Савченко А. Л. Первичная переработка нефти и газа: учебное пособие. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 128 с.*
2. *Aspen Energy Analyzer. Tutorial Guide: Version Number: 7.0. – MA.: Copyright Aspen Technology, 2008.*
3. *Мартынов А. П., Абызгильдин А. Ю., Ванчухина Л. И., Амиров Я. С., Салимоненко Р. Р. Пути совершенствования производственных процессов нефтепереработки / А. П. Мартынов, А. Ю. Абызгильдин, Л. И. Ванчухина, Я. С. Амиров, Д. А. Салимоненко, Р. Р. Бакиров. – Башкирский химический журнал, 1997. – Т. 4. – № 1. – С. 72–77.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

С. Б. Аркенова, Е. Р. Самойлов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, arkenova19@gmail.com

Гидроочистка – одна из важнейших технологий в нефтеперерабатывающей промышленности. Благодаря процессу гидроочистки из нефтяных дистиллятов удаляются гетероатомные соединения (серо-, азот- и кислородсодержащие) путем селективной реакции этих соединений с водородом в слое катализатора при повышенной температуре. Тем самым снижаются выбросы токсичных газов при сгорании топлива.

В случае сырья каталитического крекинга, в состав которого в основном входят тяжелый атмосферный газойль, легкий вакуумный газойль и тяжелый вакуумный газойль, его гидроочистка более сложна, чем гидроочистка легких и средних дистиллятов, поскольку в тяжелых потоках более высокое содержания серы. При этом гетероорганические соединения характеризуются более низкой реакционной способностью по сравнению с соединениями, входящими в состав легких фракций [1]. Хорошо известно, что установки каталитического крекинга являются одним из основных производителей бензина на нефтеперерабатывающем заводе, а бензин крекинга обычно вносит основной вклад в уровень содержания серы в товарном бензине (около 90 %). По этим причинам предварительное облагораживание сырья каталитического крекинга является надежным инструментом для обеспечения требуемого качества продукта. Каталитические процессы достаточно сложны, потому как охватывают огромное количество различных реакций, в которых участвует большое количество компонентов. Математическое моделирование является одним из способов повышения эффективности химико-технологических процессов [2].

Цель работы – разработка кинетической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля, учитывающей изменение углеводородного состава сырья.

Для создания математической модели процесса, в первую очередь, необходимо определить реакции и соединения, участвующие в химических превращениях. Таким образом, в ходе данной работы была разработана формализованная схема превращений, которая в дальнейшем станет основой для создания математической

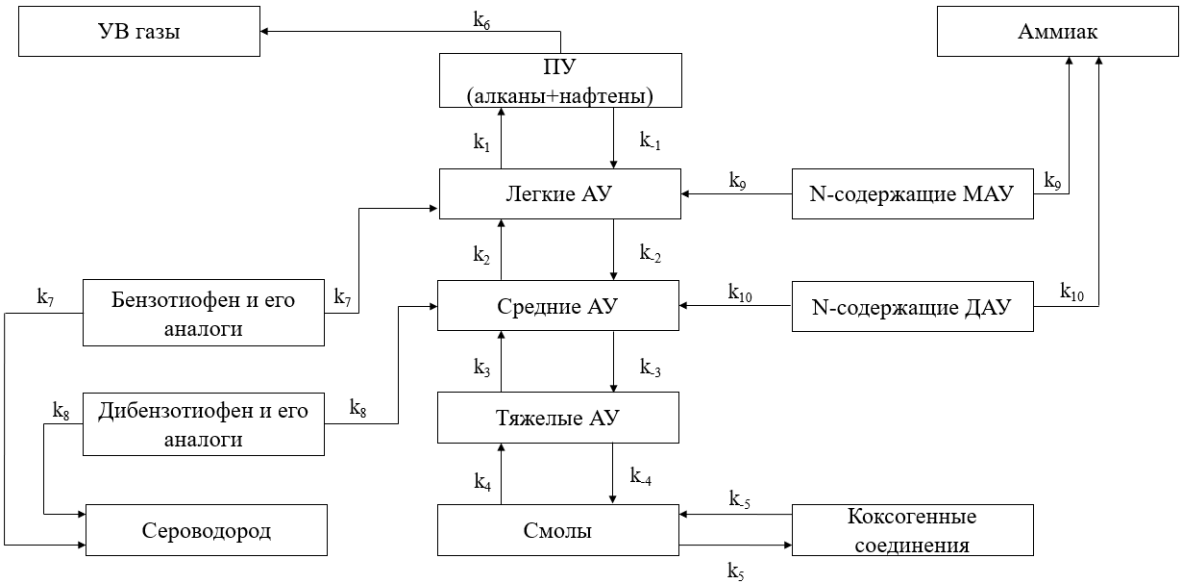


Рис. 1. *Формализованная схема превращения углеводородов и гетероатомных соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля, где ПУ – предельные углеводороды; АУ – ароматические углеводороды; МАУ – моноароматические углеводороды; ДАУ – диароматические углеводороды; k_i – константа скорости i-й прямой реакции; k_{-i} –константа скорости i-й обратной реакции*

модели процесса гидроочистки вакуумного газойля (рис. 1).

На основе результатов жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением образцов до и после гидроочистки в схему было введено разделение вакуумного газойля на смолы, предельные (алканы и нафтены) и ароматические (легкие, средние и тяжелые) углеводороды. В качестве серосодержащих псевдокомпонентов были выбраны бензотиофен и дибензотиофен, на которых будет базироваться общая кинетика реакций серосодержащих соединений. В качестве азотсодержащих компонентов для схемы превращения были выбраны моно- и ди-ароматические углеводороды, содержащие азот. Схема учитывает реакции гидрирования, гидрогенолиза, деалкилирования, гидрокрекинга и коксообразования. При этом процесс накопления кокса на катализаторе обратимый, так как химические превращения проходят в среде водорода. Таким образом модель будет чувствительна к расходу водорода.

Список литературы

1. *Babich I. V., Moulijn J. A. // Fuel, 2003. – 82 (6). – P. 607–631.*
2. *Ушева Н. В., Мойзес О. Е., Митянина О. Е., Кузьменко Е. А. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие. – Томск: Издательство ТПУ, 2014. – 135 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭФИРА РАПСОВОГО МАСЛА КАК КОМПОНЕНТА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

В. С. Бевз, Е. А. Козяева
Научный руководитель – к.т.н., доцент С. С. Косицына
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, skositsyna@sfu-kras.ru

С учетом возрастающих требований по снижению выбросов парниковых газов и продуктов сгорания, продолжает быть актуальным вопрос по поиску вариантов частичной или полной замены товарных нефтепродуктов возобновляемыми ресурсами из растительного сырья. Использование рапсового масла в качестве основы моторного топлива для дизельных двигателей, в особенности автотракторных, хорошо изучено [1–3].

Также рассматриваются варианты использования растительных масел, альтернативного топливному, в первую очередь – в качестве компонентов смазочных материалов [4].

В работе были проведены экспериментальные исследования по оценке влияния добавки продукта химической модификации рапсового масла на основные эксплуатационные свойства базового масла.

В качестве добавки к базовому индустриальному маслу И-20а использовали продукт этерификации рапсового масла с изобутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты.

Соотношение рапсовое масло/спирт близко к эквимолярному, температура – 100±5 °С, давление – атмосферное. После завершения процесса реакционную массу нейтрализовали и выделяли эфиры перегонкой в вакууме. Продукт этерификации вводили в базовое масло в количестве от 10 до 50 % масс. Для исходных масел и их смесей определяли температуру вспышки в закрытом тигле по ГОСТ 4333, температуру застывания по ГОСТ 20287, кинематическую вязкость при 40 и 100 °С по ГОСТ 33. Индекс вязкости рассчитывали по ГОСТ 25371.

Результаты измерений представлены на рис. 1.

Таким образом, показано, что вовлечение продуктов химической переработки растительных масел приводит к снижению температуры вспышки и незначительному изменению низкотемпературных свойств. Высокий индекс вязкости продукта этерификации и его смесей с базовым маслом очевидно определяется наличием кислородосодержащих соединений в составе.

Исследования выполнены по государственному заданию Минобрнауки России по проекту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребля-

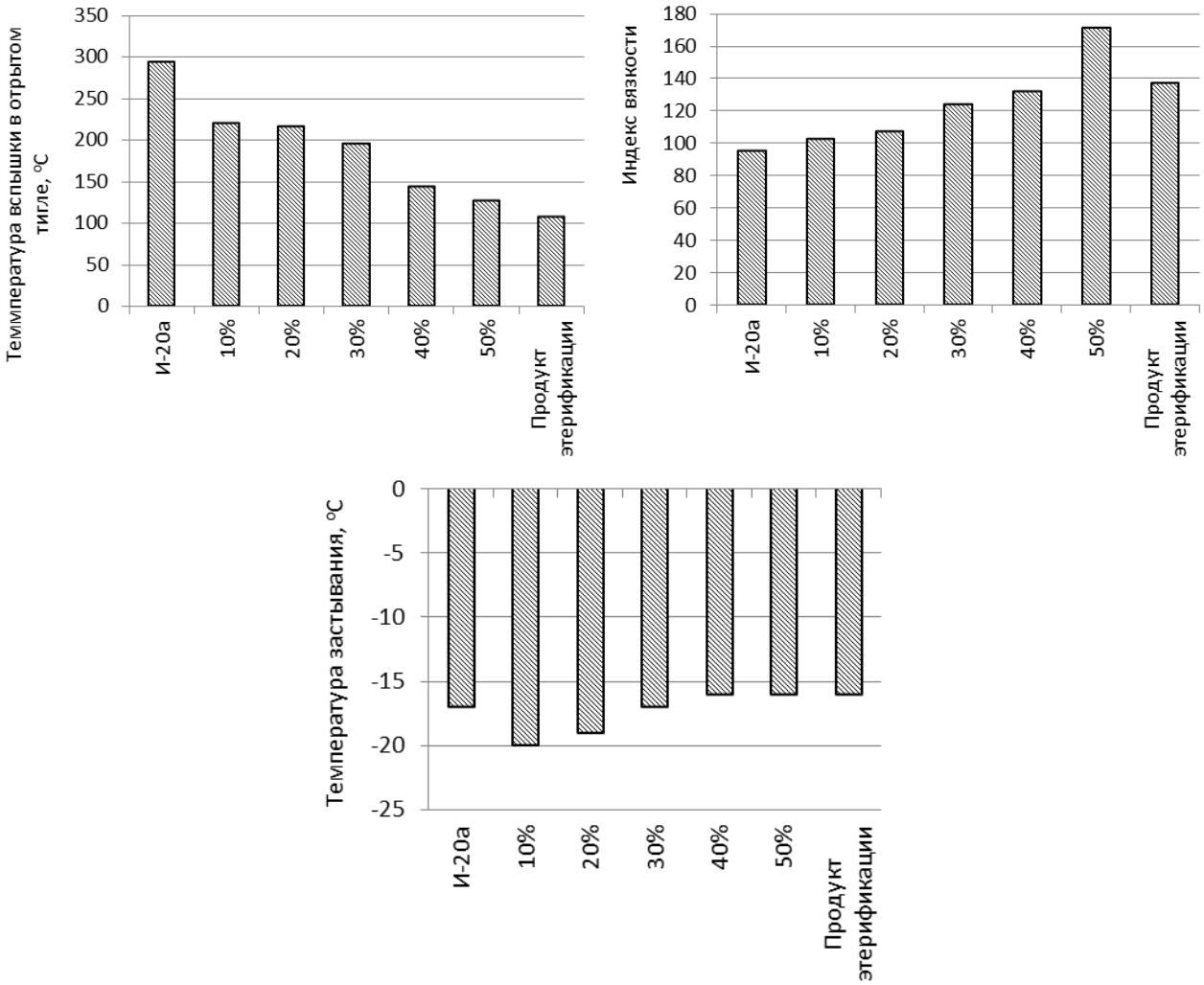


Рис. 1. *Результаты измерений показателей базового масла с добавкой продуктов этерификации*

емых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями энергоэффективности, снижения углеродного следа продукции и использования видов топлива альтернативных ископаемому» (Контракт FSRZ-2021-0012) в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Список литературы

1. *Доржеев А. А. // Проблемы современной аграрной науки, 2015. – С. 62–64.*
2. *Qinghua L., Dehua T., Jianhua Z., Yunhui M. // Advanced Tribology. Berlin: Springer, 2009. – 1033 p.*
2. *Плотников С. А., Черемисинов П. Н. // Общество, наука, инновации (НПК-2017), 2017. – С. 1875–1881.*
3. *Хайрудинов И. Р., Жирнов Б. С., Сидрачёва И. И. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. – № 1. – С. 43–45.*
4. *Devlin C., Boyde S. // Encyclopedia of Tribology. Natural Oils as Lubricants. Boston: Springer, 2013. – P. 65–109.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА МЕТОДОМ ГРАДИЕНТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

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

В настоящее время одним из основных этапов глубокой переработки нефтяных фракций является каталитический крекинг, цель которого – получение высокооктановых бензинов (45–50 %), жирного газа (пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракция до 15 %), лёгкого газойля (около 19 %). Оптимальные технологические режимы работы промышленных установок переработки нефти определяются составом перерабатываемого сырья. Успешное исследование химического состава нефти возможно лишь при условии использования надежных методов разделения её на группы химически однородных соединений [1]. В качестве основного метода проведения группового анализа нефтепродуктов используется хроматография. В данной работе был проведен анализ сырья каталитического крекинга методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ввод подвижной фазы осуществлялся с применением метода градиентного элюирования.

Для проведения исследований использован хроматограф Градиент-М, применение которого позволило разделить тяжелое сырье (фракции, выкипающие при температуре выше 350 °С) на более узкие фракции. В качестве образцов для проведения анализа был использованы три пробы гидроочищенного вакуумного газойля, взятые с временным интервалом в несколько дней между точками отбора. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Найдено содержание трёх групп ароматических углеводородов: легкая ароматика (или моноароматика) – соединения в состав которых входит одно бензольное кольцо с радикалами С1 и выше, средняя ароматика (или би-ароматика) и тяжёлая ароматика (или полициклическая), включающая более двух бензольных колец. Определены бензольные смолы (смолы 1) и спирто-бензольные (смолы 2). Содержание смол в сырье процесса каталитического крекинга влияет на увеличение образования кокса на поверхности катализатора, что способствует его дезактивации. Также на катализатор влияет конденсация непредельных соединений с ароматическими углеводородами и последними друг с другом.

В бензинах крекинга ароматические углеводороды имеют высокие октановые числа (октановое число бензола 108 единиц), однако арены характеризуются своей гигроскопичностью, тем самым увеличивают нагарообразование в двигателе и повышают его теплонапряженность. В случае дизельного топлива углеводороды ароматики приводят к уменьшению цетанового числа.

По данным анализам (табл. 1) наблюдается, что выход по массе колеблется в пределах 11 % для парафино-нафтеновой фракции, 0,6 % – для легкой ароматики, 0,5 % – для средней ароматики, 9 % – для тяжёлой ароматики и 0,4 % – для смол. Данные пределы допустимы в соответствии с ГОСТ Р ЕН 12916-2008 [2]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данный метод анализа целесообразно использовать при определении группового состава нефтепродуктов.

Полученные данные будут использованы при разработке математической модели процесса каталитического крекинга на основе расширенной схемы превращений высокомолекулярных соединений вакуумного газойля и дистиллятов вторичного происхождения.

Таблица 1. Результаты жидкостной хроматографии на Градиент-М

Фракции, % мас.	В-1	В-2	В-3
Парафино-нафтеновая	63	58,75	69,25
Легкая ароматика	16,7	16,95	16,05
Средняя ароматика	5,4	4,9	4,9
Тяжелая ароматика	12,2	16,45	7,35
Смолы 1	1,2	1,6	1,25
Смолы 2	1,6	1,3	1,2

Список литературы

1. *А. Е. Чемоданов, А. В. Вахин, С. А. Ситнов, Д. / Групповой состав нефти и методы его изучения. – Казань: Казанский федеральный университет. – 21 с.*
2. *ГОСТ Р ЕН 12916-2008. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах.*

О ВЛИЯНИИ ПАРАМЕТРОВ НА СИНТЕЗ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

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

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

Развитие сегмента альтернативной энергетики на сегодняшний день в мире становится наиболее актуальным. Основное влияние на данное смещение интереса научного сообщества обуславливается значимостью экологической составляющей традиционных моторных топлив, в частности дизельных топлив (ДТ).

На данный момент вся мировая общественность работает на снижение выбросов отходящих газов при использовании традиционного топлива [1]. Значительно в данном вопросе поможет вовлечение биокомпонентов в состав ДТ, а именно биодизельного топлива (БиоДТ) [2].

Однако возможности получения БиоДТ, с наилучшими физико-химическими характеристиками, на сегодняшний день не до конца изучены вследствие отсутствия комбинированного подхода к варьированию параметров синтеза.

В ходе работы, на примере получения БиоДТ реакцией переэтерификации из подсолнечного масла, было проведено варьирование основных значимых параметров, таких как: концентрация катализатора (0,5–2,0 % от массы масла), время реакции переэтерификации (0,5–2,0 ч.), соотношение растительное масло: этиловый спирт (1 : 3 – 1 : 12) и температура реакции (30–60 °С).

После проведения синтеза БиоДТ проводилась оценка физико-химических и низкотемпературных характеристик продукта (в случае возможности отделения продукта). На основе полученных данных был проведен анализ влияния основных параметров синтеза на качество и количество продукта.

Концентрация катализатора

Увеличение концентрации катализатора приводит к повышению вязкости и плотности продукта, что связано с образованием продуктов омыления в присутствии избытка катализатора. Однако, с другой стороны, для БиоДТ, полученного при концентрации катализатора 2,0 %, наблюдается больший выход по сравнению с БиоДТ, полученным, при концентрации катализатора 1,0 %, так как увеличение массы катализатора (до определенного критического предела) позволяет увеличить скорость реакции переэтерификации.

Уменьшение концентрации катализатора ниже 1,0 % нецелесообразно ввиду того, что уменьшается выход целевого продукта и усложняется отделение БиоДТ от непрореагировавшей фазы.

Время реакции переэтерификации

Увеличение времени реакции переэтерификации с 0,5 до 1,0 ч приводит к увеличению выхода целевого продукта, так как реакция протекает наиболее полно. Данная тенденция сопровождается снижением вязкости БиоДТ и незначительным увеличением плотности. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к уменьшению конверсии продукта вследствие образования продуктов омыления.

Соотношение растительное масло: этиловый спирт

С ростом соотношения исходных реагентов с 1 : 6 до 1 : 12 наблюдается уменьшение вязкости и плотности продукта, а также уменьшение выхода БиоДТ. Такое улучшение физико-химических характеристик объясняется тем, что с увеличением соотношения масло : этанол химическое равновесие реакции переэтерификации смещается в сторону продуктов. Однако, одновременно с этим, увеличение соотношения масло: этанол затрудняет разделение продуктов и

отделение побочного продукта – глицерина, что приводит к снижению выхода БиоДТ.

Температура реакции переэтерификации

Повышение температуры реакции с 30 до 60 °С приводит к значительному увеличению вязкости и плотности продукта, а также к уменьшению выхода БиоДТ. Это связано с тем, что увеличение температуры реакции переэтерификации целесообразно до определенного критического значения. Проведение реакции при температуре выше критической приводит к снижению выхода БиоДТ из-за повышенного образования продуктов омыления и испарения используемого спирта.

Список литературы

1. *Марков В. А., Девянин С. Н., Семенов В. Г., Шахов А. В., Багров В. В. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях. – М.: ООО НИЦ «Инженер» (Союз НИО), ООО «Онико-М», 2011. – 536 с.*
2. *Belozertseva N. E., Bogdanov I. A., Balzhanova A. T., Torchakova O. M., Sosnina D. V., Belinskaya N. S., Kirgina M. V. // Chemistry for Sustainable Development, 2020. – Vol. 28. – № 2. – P. 128–137.*

АНАЛИЗ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НА ЦЕОЛИТЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРЯМОГОННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

И. А. Богданов, А. А. Алтынов, М. В. Киргина
Научный руководитель – доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина

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

Для наиболее эффективного контроля и управления каталитическими процессами, используемыми в нефтеперерабатывающей промышленности необходимо глубокое понимание происходящих в ходе этих процессов химических превращений углеводородов.

Для новых, разрабатываемых процессов этот вопрос особо актуален. Первым шагом в исследовании химизма любого химико технологического процесса и понимания механизмов протекающих реакций является доскональное исследование состава используемого сырья и получаемых продуктов.

В данной работе исследован групповой углеводородный состав сырья и продуктов процесса переработки на цеолите различных прямогонных дизельных фракций. Процесс переработки проводился на лабораторной каталитической установке при температуре 375 °С, давлении 0,35 МПа, объемной скорости подачи сырья 3 $ч^{-1}$. Групповой углеводородный состав сырья и продуктов был определенен анилиновым методом [1]. Результаты представлены на Рисунке 1.

Из результатов, представленных на Рисунке 1, следует, что во всех прямогонных дизельных фракциях, используемых в качестве сырья процесса, преобладающей группой углеводородов являются парафины, их содержание во всех образцах составляет половину и более. В большинстве образцов второе место по содержанию занимают ароматические углеводороды, нафтены составляют наименьшую часть.

Рассматривая полученные продукты, следует отметить, что преобладающей группой углеводородов являются ароматические углеводороды, второе место занимают парафины, а наименьшая часть приходится на нафтены.

Таким образом, видно, что парафиновые углеводороды в ходе процесса переработки на цеолитном катализаторе превращаются либо в нафтеновые углеводороды, либо в ароматические. Наибольшее снижение содержания парафинов в результате переработки на цеолите достигнуто для Сырья 1, наименьшее – для Сырья 4.

Поскольку металлические центры в используемом цеолитном катализаторе (цеолит ZSM-5 марки КН-30) отсутствуют, образование ароматических углеводородов через реакции дегидроциклизации протекать не может. Вероятным способом образования ароматических углеводородов в таком случае является перераспре-

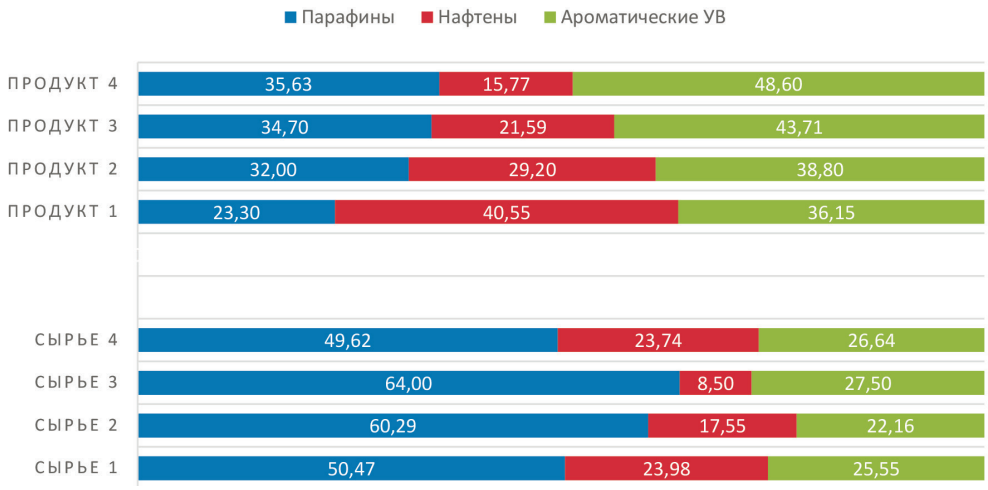


Рис. 1. *Групповой состав образцов сырьевых дизельных фракций и полученных их переработкой продуктов, % мас.*

деление водорода в олефинах, образовавшихся в ходе реакций крекинга. Вероятным способом образования нафтенов являются реакции диенового синтеза с участием образовавшихся в ходе крекинга олефинов и диолефинов. В пользу преобладания реакций диенового синтеза для среднедистиллятных фракций говорит значительное содержание нафтенов в получаемых продуктах. Причем даже если в исходном сырье нафтенов содержится не очень много (Сырье 3), в продукте содержание данной группы углеводородов превышает 20 % мас.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-00095, https://rscf.ru/project/21-73-00095/.

Список литературы

1. *Определение группового и структурно-группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / О. С. Сухинина, А. И. Левашова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.*

ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СМЕСЕЙ МАЗУТА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

С. В. Бояр, М. А. Копытов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. М. А. Копытов
ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, Академический проспект, 4, bsv@ipc.tsc.tu

Сегодня одной из актуальных задач стоит повышение глубины переработки нефти, тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Для этих целей активно ведутся исследования превращений сырья в присутствии различных добавок [1–3]. Одной из таких добавок могут быть растительные масла [4]. Несмотря на наличие работ посвящённых совместной переработке нефтяных остатков и растительных масел остаётся неясным их влияние на высокомолекулярные компоненты нефтяного сырья.

Цель работы – изучить влияние добавки растительного масла на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термолиза нефтяного остатка.

В качестве объекта исследования был выбран мазут (М) нефти Усинского месторождения, содержание смол и асфальтенов у которого – 37,0 и 8,5 % мас. соответственно.

В качестве добавки было выбрано подсолнечное масло (ПМ) за счёт наибольшего содержания непредельных соединений в сравнении с

Таблица 1. Структурно-групповые характеристики средних молекул смол и асфальтенов Усинского мазута

Параметр	Асфальтены			Смолы		
	Исх. М	М	М/ПМ	Исх. М	М	М/ПМ
Выход, % мас.	8,5	9,9	8,7	37,0	4,8	7,9
Масса, а.е.м.	2280	523	481	585	401	362
Н/С	1,17	0,74	0,74	1,20	1,02	1,07
Число блоков	4,9	1,4	1,4	1,5	1,6	1,4
Параметры средних структурных блоков						
Кольца (общее)	6,5	13,5	13,1	7,7	4,3	3,8
Кольца (аром.)	3,6	1,9	1,8	1,9	2,2	1,9
Кольца (нас.)	2,9	11,7	11,4	5,8	2,1	1,9
С (общее)	33,1	26,5	25,6	28,3	17,1	15,7
Са (аром.)	14,9	8,1	7,7	8,2	9,6	8,6
Сн (нас.)	12,9	17,6	17,0	17,2	6,9	6,5
Сп (парафин.)	5,3	0,9	0,9	1,8	0,5	0,6
Сα (алиф.)	4,5	4,7	4,6	4,3	3,7	3,6
Сγ (алиф.)	1,6	0,9	0,9	1,7	0,5	0,6
N	0,42	0,51	0,47	0,43	0,44	0,38
S	0,50	0,38	0,35	0,34	0,24	0,21
O	0,44	0,53	0,58	0,44	0,98	2,23

другими маслами (кокосовое, рапсовое, горчичное и т. д.).

Термический крекинг проводился при температуре Т=435 °С и времени t=60 мин. После термолиза, разделяли и выделяли компоненты продуктов – смолы и асфальтены. Параметры СГА (структурно-группового анализа) приведены в сравнении с исходными образцами, выделенными из мазута (Исх. М).

Добавка ПМ влияет на материальный баланс продуктов термолиза. При термическом крекинге Исх. М повышается выход асфальтенов и снижается выход мальтенов. Крекинг смеси М/ПМ позволяет снизить выход асфальтенов, содержание смол увеличивается.

В процессе термолиза снижается молекулярная масса (ММ) средней молекулы смол и асфальтенов. Введение ПМ способствует более глубокой деструкции, на что указывает более низкая ММ смол и асфальтенов в сравнении с продуктами, полученными без добавки.

Введение ПМ в процессе термолиза влияет на содержание гетероатомов – происходит снижение содержания серы и азота, при этом увеличивается содержание кислорода. Увеличение доли кислорода, объясняется ролью соединений, которые образуются при деструкции ПМ (жирные кислоты и продукты их разложения).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. *Стрижаков Д. А., Корбут В. И., Кадиев Х. М., Агабеков В. Е., Хаджиев С. Н. // Нефтехимия, 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 290–296.*
2. *Пахманова О. А., Антонов С. В., Дементьев К. И., Герзелиев И. М., Хаджиев С. Н. // Нефтехимия, 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 432–441.*
3. *Копытов М. А., Головко А. К. // Известия Томского Политехнического Университета, 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 83–86.*
4. *Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Грушова Е. И. // Нефтехимия, 2010. – Т. 50. – № 3. – С. 241–246.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА Mo-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ С МИКРО-МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Ж. Б. Будаев[1], Л. Л. Коробицына[2]
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией А. В. Восмериков[1,2]

[1]ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

[2]ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, canc@ipc.tsc.ru

Катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5 рассматриваются как перспективные системы для превращения природного газа в ценные химические продукты. Наиболее эффективным катализатором неокислительной конверсии метана является Mo-содержащий цеолит. Большое влияние на свойства катализатора оказывает структура цеолитного носителя. Ранее нами было показано, что введение углеродного темплата в реакционную смесь, содержащую гексаметилендиамин (ГМДА), в процессе синтеза цеолита приводит к образованию мезопор и повышению активности и стабильности Mo/ZSM-5 катализатора в реакции дегидроароматизации метана [1].

Целью настоящей работы явилась разработка способа синтеза цеолитов с микро-мезопористой структурой с использованием различных темплатов (ГМДА, бикарбонат аммония (БКА)) и приготовление Mo-содержащих катализаторов на их основе для процесса неокислительной конверсии метана. Цеолиты были синтезированы методом гидротермальной кристаллизации в стальных автоклавах при температуре 175 °C в течение 1–4 суток из реакционной смеси следующего состава:

$17{,}5Na_2O \cdot (6{,}1 \div 9{,}3) \cdot R \cdot 40SiO_2 \cdot (2500 \div 3000)H_2O$,

где R – ГМДА; БКА.

Для формирования мезопористой структуры цеолита использовался технический углерод марки П354, который добавлялся в количестве 1 % мас. к реакционному гелю, а затем удалялся при прокаливании полученного образца при температуре 550 °C в течение 6 ч. Синтезированные цеолиты исследовались методами ИК-спектроскопии, РСА, СЭМ, ТПД аммиака и порометрии. Они относятся к цеолиту типу ZSM-5 и имеют кристалличность 100 % (ГМДА) и 90 % (БКА). Исследования цеолитов методом электронной микроскопии показали, что морфология и размеры образующихся кристаллов заметно отличаются. Установлено, что цеолиты, синтезированные с ГМДА, характеризуются более низкой силой и концентрацией кислотных центров обоих типов по сравнению с цеолитом, синтезированным с БКА.

Катализаторы 4 % Mo / ZSM-5 на основе цеолитов с микро- и микро-мезопористой структурой (ГМДА (К-1) и БКА (К-2)) готовили методом твердофазного смешения с использованием наноразмерного порошка Mo по методике, приведенной в работе [2].

Установлено, что катализатор К-2 характеризуются более высокой активностью и стабильностью, чем катализатор К-1. Максимальная

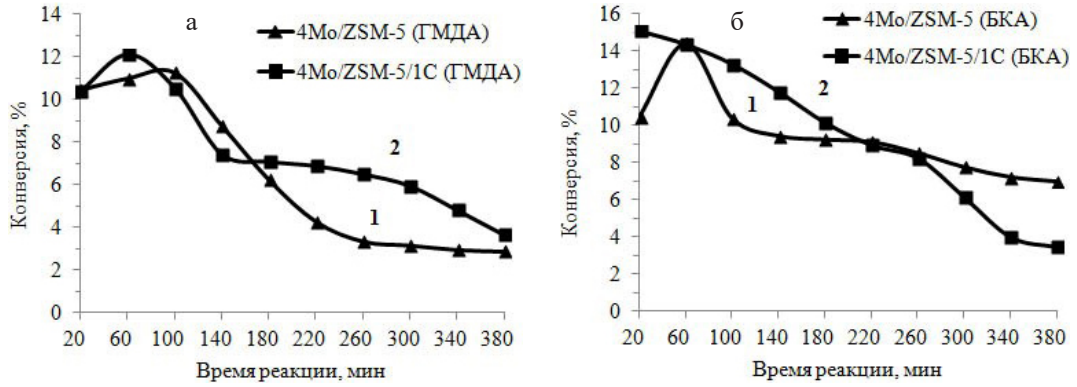


Рис. 1. *Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов К-1 (а) и К-2 (б), полученных с использованием цеолитов с микро (1) и микро-мезопористой (2) структурой*
($T_{реакции}$ = 750 °C, W = 1000 $ч^{-1}$)

конверсия метана (15,1 %) наблюдается на катализаторе К-2 с микро-мезопористой структурой цеолита (рис. 1б), а минимальная (10,4 %) – на катализаторе К-1 с микропористой структурой цеолита (рис. 1а). Различия в каталитической активности и стабильности цеолитов связаны с их кислотными характеристиками, а также с различиями в морфологии цеолитных кристаллов и с разной пористостью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. *Budaev Zh. B., Korobitsyna L. L., Meshcheryakov E. P., Vosmerikov A. V. // AIP Conference Proceedings, 2020. – V. 2310. – P. 020045-1–020045-4.*
2. *Коробицына Л. Л., Арбузова Н. В., Восмериков А. В. // ЖФХ, 2013. – Т. 87. – № 6. – С. 1–4.*

РАЗРАБОТКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С УЧЕТОМ НАКОПЛЕНИЯ КОКСА

А. А. Бунаев, И. О. Долганова, И. М. Долганов
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник ОХИ И. О. Долганова
ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет»
г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, 634034, aiurbunaev@gmail.com

Полимеры являются одним из основных компонентов почти любых промышленных изделий, а также товаров народного потребления. Сырьем же производства полимеров являются алкены, которые получаются главным образом пиролизом углеводородного сырья. Тем не менее, данный процесс сопряжен с отложением кокса в змеевиках печей. Образование кокса приводит к уменьшению выходов целевых продуктов, и повышается вероятность возникновения аварий.

Целью данной работы является оптимизация процесса путем управления скоростью коксоотложения. Для этого необходима разработка нестационарной модели. Она основана на формализованной схеме превращений, представленной на рисунке 1.

Поскольку процесс протекает при высоких температурах, то превалируют реакции разложения, чем реакции насыщения и дециклизации. То есть, для любого K_i, для которого существует K_{-i}, $K_i >> K_{-i}$.

Моделью сначала рассчитываются константы скоростей реакций в текущий момент времени, в рассматриваемой точке змеевика пиролиза:

$$K_{j,t,l} = K_{0j} \cdot \frac{P_{0\,t,l}}{T_{t,l}^{\,2}} \cdot exp\left(\frac{-E_j}{RT_{t,l}}\right), j \in \{1...172\}$$

Далее рассчитываются скорости реакций в заданной точке координатной плоскости, где осями являются астрономическое время и расстояние от входа в змеевик. Наконец, рассчитываются скорости изменения концентраций компонентов как суммы соответствующих реакций:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dC}{dl} \cdot u = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,t,l} \cdot \prod C_{i,t,l}^{\,a_{j,j}}$$

Отсюда с помощью метода конечных разностей выводится явное выражение для расчета концентрации компонента в некоторой точке упомянутой координатной плоскости:

Рис. 1. *Формализованная схема реакций процесса пиролиза*

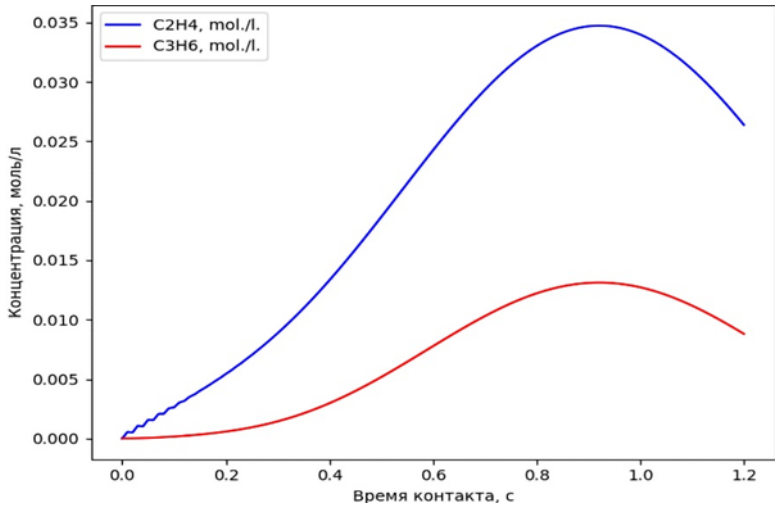


Рис. 2. *Динамика концентраций этилена и пропилена*

$$C_{i,j} = \left(\frac{\Delta l}{u}\right) \cdot \left(\sum W - \frac{1}{\Delta t} \cdot C_{i-1,j+1} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta l}\right) \cdot C_{i-1,j}\right)$$

Расчет концентрации частиц кокса рассчитывается следующим образом [1]:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dC}{dl} \cdot u = \sum W - R_S$$

Здесь R_S является скоростью осаждения полиароматических веществ к пристеночной области змеевика пиролиза из реакционного потока:

$$R_S = \frac{0{,}023}{(0{,}25 \cdot \pi)^{0{,}8}} \cdot \left(\frac{G^{0{,}8} \cdot \mu^{0{,}2} \cdot \omega_{\text{масс.}}}{D^{1{,}8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{\text{СМ}}}\right)$$

Таким образом, с помощью имеющейся части реализуемой модели были рассчитаны изменения концентраций этилена и пропилена при прохождении потока по змеевику печи. Результаты представлены на рисунке 2. В виртуальном продуктовом потоке концентрации составили 0,027 моль/л для этилена и 0,008 моль/л для пропилена. Относительные погрешности по сравнению с регламентированными на одном из предприятий значений составляют 10 % и 20 % соответственно.

Большие значения погрешностей связаны с тем, что не до конца известны геометрические параметры змеевика на производстве, а также отсутствием механизма, учитывающего влияние слоя кокса на теплопередачу от сгорающего топлива к реакционной смеси.

Список литературы

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАЧЕСТВА СРЕДНЕГО ДИСТИЛЛЯТА, ПОЛУЧАЕМОГО ГИДРООЧИСТКОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е. Р. Буцыкина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. И. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

В настоящее время наблюдается тенденция того, что фракционный состав добываемой нефти утяжеляется. В результате повышается содержание нежелательных соединений в нефтяном дистилляте, таких как сера, азот, кислород, полиароматические углеводороды, что делает процесс гидроочистки тяжелого сырья актуальным.

Цель работы сравнить качество стабильного дизельного топлива после гидроочистки прямогонной дизельной фракции и дизельной фракции, получаемой в результате гидроочистки вакуумного газойля и его стабилизации. Физико-химическая характеристика объектов исследования приведена в Таблице 1.

Гидроочистка прямогонной дизельной фракции проводилась при Т=390 °С и р=0,47 кгс/см^2, вакуумного газойля при Т=410 °С и р=0,82 кгс/см^2. Содержание серы в исходном сырье составило 0,177 % масс. для прямогонной дизельной фракции и 1,66 % мас. для вакуумного газойля. Степень удаления серы после процесса гидроочистки составила 99,5 % и 92,5 %

Таблица 1. Физико-химическая характеристика дизельного топлива после гидроочистки прямогонной дизельной фракции и дизельной фракции, получаемой в результате гидроочистки вакуумного газойля

Характеристика образца	Дизельная фракция после гидроочистки вакуумного газойля	Стабильное дизельное топливо	Дизельное топливо согласно ГОСТ 305-2013 (летнее)
Фракционный состав: 50 % перегоняется при температуре, °С	278	260	Не выше 280
95 % (по объему) перегоняется при температуре, °С	325	325	Не выше 360
Массовая доля серы, мг/кг	0,02	0,0008	Не более 0,01
Плотность при 15 °С, кг/м^3	856,7	827,3	863,4
Предельная температура фильтруемости, °С	–	Минус 18	Минус 5
Температура застывания, °С	Минус 14	Минус 22	–

Таблица 2. Распределение групп углеводородов в дизельном топливе после гидроочистки прямогонной дизельной фракции и дизельной фракции, получаемой в результате гидроочистки вакуумного газойля

Класс соединения	Содержание, % масс	
	Стабильное дизельное топливо	Дизельная фракция после гидроочистки вакуумного газойля
Изоалканы	21,019	16,123
Алканы нормального строения	44,333	20,024
Нафтены	10,805	8,221
Олефины	2,010	6,699
Моноароматические УВ	9,851	17,478
Диароматические УВ	–	26,439
Полиароматические УВ	–	0,685

для дизельного топлива и вакуумного газойля, соответственно.

Распределение различных групп углеводородов были определены при помощи газового хроматографа Aglient. Результаты приведены в таблице 2.

По данным, представленным в таблице 1, дизельное топливо, получаемое при гидроочистке вакуумного газойля, не соответствует требования ГОСТ 305-2013 по содержанию серы в гидроочищенном дистилляте, что требует дополнительной гидроочистки или компаундирования топлива для получения требуемых характеристик.

Результаты качественного анализа показали, что дизельное топливо после гидроочистки прямогонной дизельной фракции содержит больше легких углеводородов, чем дизельное топливо, получаемое гидроочисткой вакуумного газойля, где присутствуют сложные ароматические структуры, такие как ди- и полиароматические углеводороды, что также объясняет большую плотность гидроочищенного дистиллята вакуумного газойля (856,7 кг/м^3).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В. В. Быкова, Н. С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Н. С. Белинская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, belinskaya@tpu.ru

Сжигание попутного нефтяного газа является источником летучих органических соединений, угарного газа, углекислого газа, полиароматических углеводородов, оксидов серы, оксидов азота) и сажи, являющихся веществами, загрязняющими окружающую среду, которые прямо и косвенно влияют на климатические изменения. В связи с этим, новые экологические нормы и тенденции рационального использования природных ресурсов, в последнее время привлекают внимание исследователей во всем мире, а также вынуждают нефтяную отрасль рационально утилизировать побочные продукты.

Цеолиты, применяемые в качестве катализаторов в процессах нефте- и газопереработки, обладают высокой активностью и низкой стоимостью [1]. Процесс переработки попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах может стать альтернативой его сжигания.

Цель работы заключается в разработке математической модели процесса переработки попутного нефтяного газа.

На основании литературных источников и проведённых квантово-химических расчетов термодинамических свойств молекул и параметров реакций [2] была составлена формализованная схема превращений, представленная на рисунке 1.

Таким образом, в схеме превращений учтено 5 групп компонентов, 1 индивидуальное вещество, 3 обратимые реакций и 1 необратимая реакция.

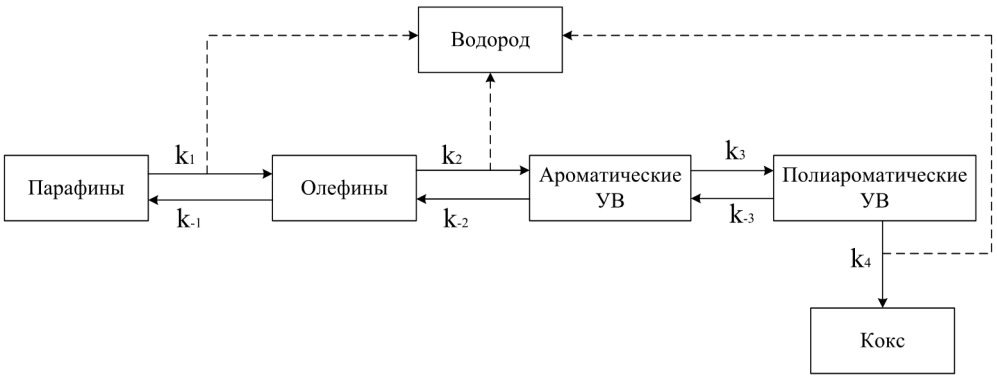


Рис. 1. *Формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе*

На основе представленной схемы превращений составлена система уравнений математической модели и программа, содержащая алгоритм решения данной системы уравнений.

С применением разработанной модели проведено исследование влияния температуры содержание различных групп веществ в продукте процесса конверсии попутного нефтяного газа в пределах 515–525 °С с шагом 5 °С (таблица 1).

Из полученных результатов видно, что при повышении температуры проведения процесса увеличивается выход целевого продукта (ароматических углеводородов), а также увеличивается выход водорода, который также является ценным продуктом исследуемого процесса. Но при этом важно помнить, что с повышением температуры увеличивается скорость образования не только ароматических углеводородов и водорода, но и скорость образования кокса, что ведет к снижению активности катализатора, а, следовательно, и к уменьшению выхода целевых продуктов.

Таблица 1. Исследование влияния температуры содержание различных групп веществ

Содержание, % мас.	Температура, °С		
	515	520	525
Парафины	59,47	52,45	45,35
Ароматические углеводороды	35,78	42,36	48,93
Водород	3,82	4,08	4,32

Список литературы

1. *Алтынов А. А., Богданов И. А., Темирболат А. М., Белинская Н. С., Киргина М. В. Исследование влияния состава сырья и технологических параметров на характеристики продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2019. – № 11. – С. 9–14.*
2. *Быкова В. В., Белинская Н. С. Математическое моделирование процесса конверсии попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. – Томск, 2021. – С. 42–44.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Rose220511@gmail.com

К дизельному топливу предъявляется ряд требований касаемо различного рода свойств, в том числе и низкотемпературных. В частности, предельная температура фильтруемости должна обеспечивать нормальное, беспрепятственное прохождение топлива через фильтры в топливной системе двигателя. Есть несколько способов снижения низкотемпературных свойств, самым распространенным является использование депрессорных присадок. Однако в последние годы активно ведутся работы по исследованию влияния магнитной обработки на топлива.

Объектом исследования являются образцы дизельного топлива, подвергшиеся магнитной обработке. Данный процесс способствует улучшению низкотемпературных свойств, а также снижению вязкости и поверхностного натяжения [1].

Результаты эксперимента представлены в виде графиков (рисунки 1, 2). Для проведения испытаний были подобраны 2 образца дизельного топлива различных марок. Величина вектора магнитной индукции составляет 0,4 Тл. Такое значение выбрано на основании литературных источников [2], указывающих на большую эффективность такого воздействия.

В ходе работы была проведена проверка «эффекта памяти», заключающаяся в дополни-

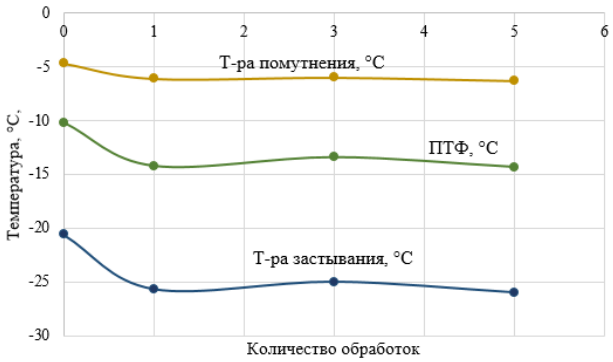


Рис. 1. *Зависимость свойств от количества обработок 1 образца*

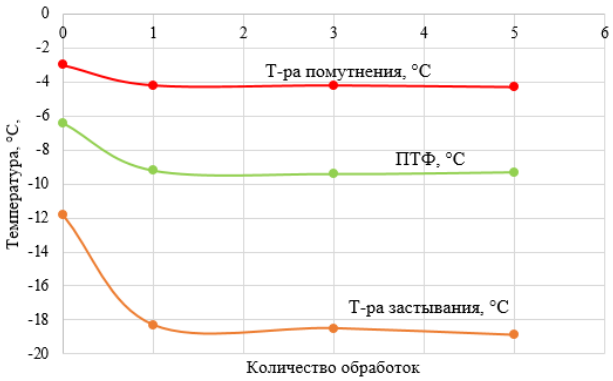


Рис. 2. *Зависимость свойств от количества обработок 2 образца*

тельных испытаниях образцов спустя некоторое время. В результате сделан вывод о сохранении приобретенных свойств после магнитной обработки.

Также были проведены испытания для определения зависимости изменения низкотемпературных свойств от количества обработок постоянными магнитами с равным значением вектора магнитной индукции. Установлено, что больший вклад в значения температур вносит первая обработка, в ходе последующих значения могут отклоняться, но не существенно.

Параметрами воздействия магнитного поля, которыми можно варьировать помимо величины магнитной индукции являются скорость прохождения топлива через магнитное поле, температура окружающей среды, а также количество пересечений магнитного поля [1, 2].

Дизельное топливо можно рассмотреть как коллоидную систему, где дисперсной фазой выступают ассоциаты парафинов, на поверхности которых адсорбированы молекулы смол. До магнитной обработки парафиновые соединения хаотично распределены во всем объеме, после – достигается некая упорядоченность, характеризующаяся резким увеличением центров кристаллизации за счет разрушения надмолекулярных структур, увеличивается дисперсность системы. Частицы парафина меньшего размера при кристаллизации оказывают меньшее влияние на систему в целом, снижая температуру застывания.

Список литературы

1. *Пивоварова Н. А. Интенсификация процессов переработки углеводородного сырья воздействием постоянного магнитного поля: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук (05.17.07) / Пивоварова Надежда Анатольевна; АГТУ. – Москва, 2005. – 52 с.*

2. *Ciobanu R., Dontu O., Gheorghe G., Avarvarei Iu., Besnea D. System with permanent magnets used for magnetic treatment of fuel fluids. Proceedings of International Conference on Innovations, Recent Trends and Challenges in Mechatronics. MECAHITECH'11, 2011. – Vol. 3. – P. 211–214.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ НЕФТИ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Rose220511@gmail.com

На сегодняшний день большие потери на промыслах чаще всего связаны с возникновением осаждений в нефтепромысловом оборудовании, таком как колонны скважин, трубопроводы, по которым транспортируют нефть. Резервуары для хранения нефти также покрываются ма-

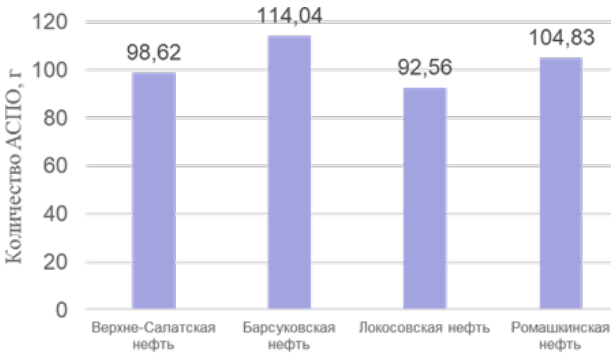


Рис. 1. *Зависимость количества АСПО от времени нахождения нефти через магнитную систему (1 минута)*

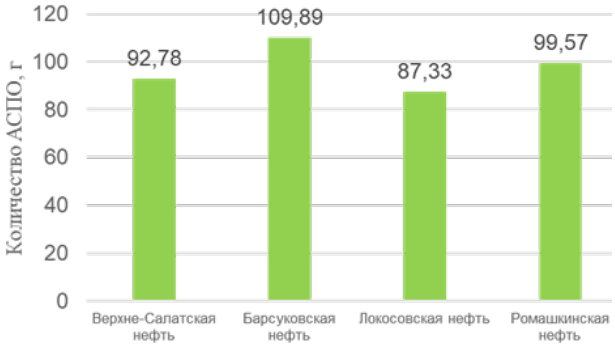


Рис. 2. *Зависимость количества АСПО от времени нахождения нефти через магнитную систему (15 минут)*

зеобразной или твёрдой массой тёмно-коричневого или чёрного цвета, известной под названием асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО).

Для улучшения реологических параметров сырья на практике часто применяются такие методы, как смешение высоковязкой нефти с водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), смешение высокопарафинистых и вязких нефтей с менее вязкими, также получили применение такие методы, как термообработка и газонасыщение нефти, а также комбинация этих методов для получения большей эффективности обработки [1]. Актуальной проблемой таких методов является их энергозатратность, что подтолкнуло рынок к поиску новых менее энергозатратных и менее приносящих вред окружающей среде методов борьбы с АСПО. К одним из таких методов относятся магнитные поля, которые могут быть использованы в качестве внешних воздействий, влияющих на структуру веществ.

Магнитная обработка проводилась с применением магнитной установки и термостатирования образцов нефти в течение 20 минут для улучшения реологических свойств нефти при прохождении через магнитную систему длительностью 15 минут.

По данным графиков можно сделать вывод о том, что при увеличении времени прохождения нефти через магнитную систему, интенсивность образования АСПО снижается, а значительно заметно это становится на примере Локосовской нефти. Применение термообработки образцов перед магнитной системой не дало значимый результат в ходе опыта, так как образцы были нагреты недостаточно. Следует увеличить температуру, тогда концентрация частиц в нефти уменьшится, что приведёт к уменьшению кристаллизации парафинов, содержащихся в нефти.

Таким образом были сделаны следующие выводы: воздействие магнитного поля на нефть приводит к разрушению центров кристаллизации парафинов, состоящих из субмикронных ферромагнитных микрочастиц соединений железа. Чем меньше будут размеры выпавших кристаллов парафина совместно со смолами и асфальтенами в твёрдую фазу, тем меньше будет скорость роста отложений [2].

Список литературы

1. *Акульшин А. И., Бойко В. С., Зарубин Ю. А., Дорошенко В. – Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1989. – 57 с.*
2. *Гаязова Г. А., Лаптев А. Б., Бугай Д. Е. Магнитные свойства нефтяных асфальтенов. – Уфа. Учредители «Уфимский государственный нефтяной технический университет», 2005. – 174. – 182 с.*

ИЗМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГУДРОНОВ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА С ИНИЦИИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

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

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

В настоящее время в связи с повышением вязкости добываемых нефтей, количество остатков (мазут, гудрон), получаемых в процессе атмосферно-вакуумной перегонки, увеличивается. Для увеличения глубины нефтепереработки и получения дополнительных количества дистиллятных фракций необходима переработка гудронов. Однако, переработка такого сырья осложнена высоким содержанием в них смол и асфальтенов, наличие которых способствует закоксовыванию змеевиков печей и фракционирующих колонн, а также дезактивации катализаторов. Для решения данной проблемы необходимы знания о структуре молекул смол и асфальтенов, путей их трансформации в термических процессах. Таким образом, целью данной работы являлось исследование изменения структурных параметров смол и асфальтенов высокосернистых гудронов в процессе крекинга в присутствии инициирующих добавок.

Объектами исследования являлись гудроны Новокуйбышевского и Омского НПЗ (НГ, ОГ). Гудрон Новокуйбышевского НПЗ является высокосернистым ($S_{общ}$ – 3,04 % мас.) и содержит в своем составе: смол– 33,6 %, асфальтенов – 5,7 % мас. Сернистый гудрон Омского НПЗ ($S_{общ}$ – 1,80 % мас.) содержит: смол – 33,1 %, асфальтенов – 1,1 % мас. Различия компонентного и фракционного состава гудронов являются следствием различной природы и химического состава нефтей, поступающих на нефтеперерабатывающие заводы.

Крекинг проводили в реакторе-автоклаве, объем которого составлял 12 $см^3$. Условия процесса: температура – 500 °С, продолжительность для НГ составляла 30 минут, для ОГ – 45 минут. В качестве инициирующих добавок применялись дикумилпероксид (ДКП) (концентрация 99 % мас.) и ацетат кальция (ч). Масса навески ДКП для двух гудронов составляла от 0,1 до 2,5 % мас., ацетата кальция для НГ составляла – 0,33; 0,42; 0,54; 1,65 и 16,53 % мас., для ОГ – 0,19; 0,25; 0,32; 0,97 и 9,75 % мас.

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов, выделенных из исходных гудронов и жидких продуктов их крекинга в присутствии добавок, проводили по методике, которая сочетает результаты определения элементного состава, средней молекулярной массы и спектров ^{1}H-ЯМР [1].

Таблица 1. Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ с добавкой ДКП и ацетата кальция (500 °С, 45 мин)

Параметры	Смолы			Асфальтены		
	исх. гудрон	+ 1,0 % ДКП	+ 0,19 % $Ca(Ac)_2$	исх. гудрон	+ 1,0 % ДКП	+ 0,19 % $Ca(Ac)_2$
мм, а.е.м.	639	586	423	2142	1431	903
S	0,34	0,26	0,28	2,74	0,97	1,30
m_a	1,52	1,71	1,58	4,34	3,70	2,63
f_a	29,81	42,07	54,93	43,24	58,61	61,81
$К_о$	10,39	6,79	5,04	47,45	30,10	18,08
$К_а$	3,06	4,00	3,52	16,40	14,50	9,55
$К_{нас}$	7,33	2,79	1,52	31,05	15,60	8,53
Н/С	1,25	1,24	1,13	0,93	0,82	0,84

**Величина: мм – молекулярная масса; Количество циклов: $К_о$ – общее. $К_а$ – ароматических. $К_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах; m_a – число блоков в молекуле; S – числа атомов серы в средней молекуле.*

Согласно полученным данным, усредненная молекула смол исходного гудрона Омского НПЗ представляет собой двухблочную молекулу с молекулярной массой 639 а.е.м. и состоящую из 10 циклов (3 – ароматических, 7 – насыщенных). При крекинге в присутствии ДКП молекулярная масса и число структурных блоков изменяется незначительно, что может свидетельствовать о термической стабильности молекул смол. Снижение числа циклов в блоке до 6,79, вследствие деструкции насыщенных колец, приводит к увеличению доли углерода в ароматических фрагментах (f_a). Применение добавки ацетата кальция при крекинге гудрона способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол до 423 а.е.м., вследствие деструкции насыщенных циклов. При этом содержание атомов серы снижается незначительно, что, возможно, объясняется деструкцией фрагментов структурных блоков молекул смол, не содержащих гетероатомы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. *Patrakov Yu. F., Kamyanov V. F., Fedyaeva O. N. // Fuel, 2005. – Vol. 84. – P. 189.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

В. В. Гончаров
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. М. Красникова
ФГБОУ ВО Липецкий государственный технический университет
398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д. 30, mailbox@stu.lipetsk.ru

Термин биотопливо относится к жидкому, газообразному и твёрдому топливу, произведённому преимущественно из биомассы. Биомасса – возобновляемый ресурс, который может устойчиво разрабатываться в будущем, также его использование приводит к отсутствию чистых выбросов двуокиси углерода [1, 2].

Сельскохозяйственные отходы, такие как древесина, ореховая скорлупа, початки кукурузы являются хорошим сырьём для получения биоугля [3]. Одним из перспективных решений в области переработки биомассы в энергоценные топлива является пиролиз – процесс разложения органического вещества без доступа свободного кислорода.

Для получения торрефицированного угля из древесных опилок используют процесс низкотемпературного пиролиза. В ходе процесса происходит разложение органической части опилок, состоящей из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Так, по результатам анализа мягких пород древесины, процентное содержание целлюлозы по массе составляет 42 %, гемицеллюлозы – 27 %, лигнина – 28 %; а в древесине твердых пород – 45 %, 30 % и 20 % соответственно [4]. Температурный диапазон термической деструкции целлюлозы лежит в области от 270 до 370 °С, гемицеллюлозы в области от 180 до 320 °С, а лигнина 200–540 °С [5, 6].

Для проведения эксперимента была выбрана древесина сосны, так как на территории Российской Федерации она занимает по площади примерно сто двадцать миллионов гектаров, что составляет около 15–17 % от общего числа древесных посадок. Размер используемых опилок 1–5 мм. Перед каждым экспериментом биомассу сушили до воздушно-сухого состояния при 105 °С в течение 2–3 часов.

Затем, в соответствии с проводимым исследованием, образцы древесины либо сразу отправляли в установку для проведения пиролиза, либо помещали в растворы солей или кислот для насыщения древесной стружки соответствующими катионами и анионами. В растворах образцы находились 24 часа. Часть образцов перед проведением низкотемпературного пиролиза закрывали слоем неорганического термически устойчивого соединения, состоявшего из хлорида натрия или хлорида калия для предотвращения попадания кислорода в реакционную систему. Низкотемпературный пиролиз проводили

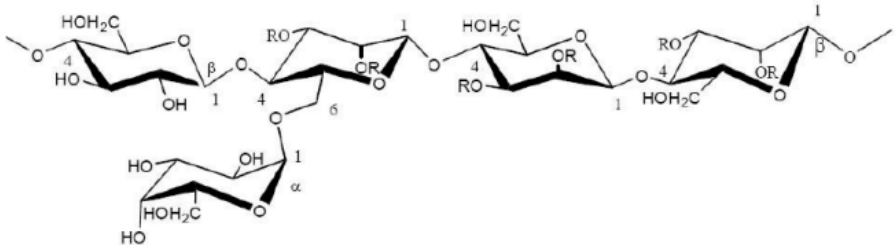


Рис. 1. *Химическое строение гемицеллюлозы*

в температурном диапазоне от 200–360 °С при атмосферном давлении.

В результате проведенных исследований выявлено, что выход твёрдого продукта и содержание свободного углерода увеличивается для образцов, пропитанных кислотами. Влияние неорганического слоя на эти показатели оказалось несущественным. Также на основании серии экспериментов был подобран оптимальный интервал температур для проведения пиролиза – 280–320 °С для сосновых опилок.

Список литературы

1. *Sheehan J., Cambreco V., Duffield J., Garboski M., Shapouri H. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. A report by US Department of Agriculture and Energy, 1998. – P. 1–35.*
2. *Cadenas A., Cabezudo S. Biofuels as sustainable technologies: Perspectives for less developed countries. Technol Forecasting Soc Change, 1998. – P. 83–103.*
3. *El-Hendawy A.-N. A., Samra S. E., Girgis B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2001. – 180:209–21.*
4. *Peng, J. H. Development of torrefaction kinetics for British Columbia softwoods / J. H. Peng, X. T. Bi, J. Lim [et al.] // International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2012. – Vol. 10 (1). – P. 1542–6580.*
5. *Lu K. M. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres / K. M. Lu, W. J. Lee, W. H. Chen [et al.] // Bioresour Technol, 2012. – Vol. 123. – P. 98–105.*
6. *Blasi C. D. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere / C. D. Blasi, M. Lanzetta // J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1997. – Vol. 40–41. – P. 287–303.*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Д. В. Грива

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР В. А. Чузлов

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, dvg32@tpu.ru

Снижение содержания серы в составе прямогонной дизельной фракции остается актуальной проблемой отечественной нефтепереработки. Вследствие этого, базовым процессом производства дизельного топлива является каталитическая гидроочистка. Характерной особенностью процесса гидрооблагораживания дизельной фракции является его нестационарность, обусловленная непостоянством состава перерабатываемого сырья, изменением технологических условий процесса и постепенной дезактивацией катализатора.

Проблема выбора оптимального технологического режима процесса и прогнозирования активности катализатора – сложная многофакторная задача, требующая комплексного решения, которое можно получить с использованием детерминированной математической модели, учитывающей физико-химические основы протекания процесса и изменение активности катализатора. Подобная модель позволит прогнозировать работу установки, подбирать оптимальные технологические условия с учетом

нестационарности промышленного процесса, с целью продления срока службы катализатора.

На основании результатов проведенного термодинамического анализа, а также анализа предоставленных исходных данных по работе промышленной установки гидроочистки, была предложена формализованная схема химических превращений, обеспечивающая достаточно точное описание процесса. Схема включает в себя 15 реакций, из которых основными являются реакции гидрирования серосодержащих соединений, а именно тиолов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов, бензо- и дибензотиофенов. Помимо гидрообессеривания также протекают реакции денитрогенизации азотсодержащих соединений таких как пиррол, пиридин, карбазол, индол и хинолин с образованием аммиака. В формализованной схеме химических превращений учтен механизм протекания гидрирования через нафтены и углеводороды олефинового ряда. Побочными реакциями процесса гидроочистки являются реакции образования кокса и крекинг низкомолекулярных парафинов (C_5–C_{10}) с образованием углеводородного газа (C_1–C_4).

Кинетическая модель процесса гидроочистки представляет собой систему из 24 дифференциальных уравнений скоростей реакций, выраженных по закону действующих масс через изменение концентраций по времени контакта исходных компонентов с поверхностью катализатора. Дифференциальное уравнение в общей форме представлено как:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = -k_i \cdot C_i$$

где τ – время контакта, с; C_i – концентрация i-го компонента, моль/л; k_i – константа скорости i-ой химической реакции.

Предложенная математическая модель содержит модуль пересчета фракционного состава в групповой состав, что позволяет повысить степень ее детализации, в сравнении с существующими моделями [1]. Оценка адекватности модели приведена на рисунке 1.

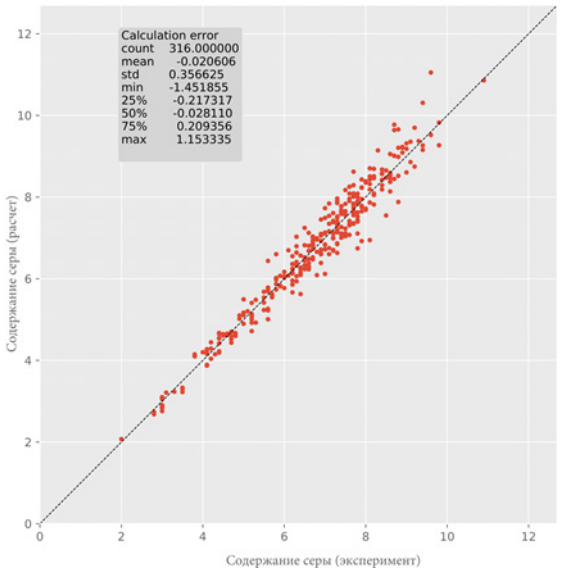


Рис. 1. *Оценка адекватности математической модели*

Максимальная ошибка предложенной модели по остаточному содержанию серы не превышает 1,15 ppm, средняя ошибка составляет 0,02 ppm.

Список литературы

1. *Афанасьева Ю. И., Кривцова Н. И., Иванчина Э. Д., Занин И. К., Татаурщиков А. А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Изв. Томск. политех. унив., 2012. – № 3. – С. 121.*

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

Е. Ф. Гриценко, С. Б. Аркенова, Г. Ю. Назарова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Efg2@tpu.ru

Основной целью гидрогенизационного облагораживания сырья каталитического крекинга является удаление сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, а также насыщение ароматических соединений. Это позволяет значительно улучшить свойства сырья, снизить выбросы вредных веществ и увеличить срок службы катализаторов каталитического крекинга. Для технико-технологических расчетов оборудования установки необходимы данные о физико-химических характеристиках сырья и его составе. Причиной этого является зависимость технологических условий переработки от типа сырья и требуемой степени обессеривания нефтяных фракций [1].

Цель данной работы состояла в определении физико-химических свойств и состава вакуумного газойля до и после процесса гидроочистки.

Для проведения исследований были использованы следующие методы: энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия с использованием анализатора «СПЕКТРОСКАН S», рефрактометричекий метод с использованием оптического рефрактометра «Аббе», осцилляционный метод с использованием вискозиметра-плотномера Штабингера, n-d-M метод для определения структурно-группового состава фракции.

Молекулярная масса фракции рассчитана по формуле Херша-Фенске [2]:

$$\log_{10}M = 1{,}939436 + 0{,}0019764 \bullet t_{\text{кип}} + \log_{10}(2{,}1500 - n_D^{20}) \quad (1)$$

$$t_{\text{кип}} = \frac{t_{\text{кип}}^{10\%} + t_{\text{кип}}^{50\%} + t_{\text{кип}}^{90\%}}{3} \quad (2)$$

где $t_{\text{кип}}$ – средняя температура кипения фракции по объёму, °С; n_D^{20} – показатель преломления фракции при 20 °С.

Согласно полученным результатам (таблица 1), можно сделать вывод о том, что в результате гидроочистки степень извлечения общей серы

Таблица 1. Физико-химические показатели вакуумного газойля с установки гидроочистки

Показатели	Сырье № 1	Сырье № 2	Продукт № 1	Продукт № 2
Массовая доля серы, % мас	1,797	1,794	0,121	0,121
Молекулярная масса, г/моль	344,8	343,8	398,5	385,2
Средняя температура кипения по объёму, °С	400,83	399,83	414,3	421,33
Показатель преломления при 20 °С	1,5104	1,5094	1,4982	1,4949
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,9110	0,9099	0,8938	0,8931

Таблица 2. Структурно-групповой состав вакуумного газойля с установки гидроочистки

Показатели	Сырье № 1	Сырье № 2	Продукт № 1	Продукт № 2
Содержание углерода в ароматических структурах, %	23,022	22,448	15,813	17,322
Содержание углерода в нафтеновых структурах, %	17,569	18,247	22,877	20,907
Содержание углерода в алкильных заместителях, %	59,409	59,305	61,310	61,771
Среднее число ареновых колец в молекуле	0,937	0,912	0,748	0,790
Среднее число нафтеновых колец в молекуле	0,983	1,008	1,540	1,372

составила 92–93 %. В связи с насыщением смолистых и ароматических соединений водородом наблюдается снижение показателя преломления и уменьшение плотности вакуумного газойля.

На основе полученных данных был определен структурно-групповой состав вакуумного газойля. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Установлено, что при гидроочистке состав вакуумного газойля изменяется в сторону увеличения содержания углерода в алкановых и циклоалкановых структурах, доля углерода в ароматических структурах при этом снижается, что связано с протеканием реакций насыщения олефинов и бензольных колец водородом. Среднее число ареновых колец во фракции снижается, а нафтеновых наоборот увеличивается. Полученные результаты будут использованы в дальнейшем при разработке математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Список литературы

1. *Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Гидроочистка топлив: учеб.-метод. пособие. – Казань: Каз. гос. технолог. ун-т, 2008. – 63 с.*
2. *Абрютина Н. Н., Абушаева В. В. и др. Современные методы исследования нефтей. – М.: Недра, 1984. – 431 с.*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Д. А. Дмитриева, И. Ю. Шевченко (Зеленко)
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. Ю. Шевченко (Зеленко)

Алтайский государственный аграрный университет
656049, г. Барнаул, просп. Красноармейский, 98, alfarr64@mail.ru

Представляемая работа посвящена математическому моделированию промышленного производства термического процесса пиролиза различного углеводородного сырья.

Процесс пиролиза является одним из главных поставщиков сырья для производства разнообразной нефтехимической продукции, используемой в промышленности, сельском хозяйстве и других отраслях.

Целью данной работы является продолжение разработки компьютерной информационно-моделирующей системы (ИМС) процесса пиролиза углеводородов.

Информационно-моделирующая система основного узла процесса пиролиза углеводородов (УВ) основана на детерминированных математических моделях пиролизных печей с разной конструкцией. Модели печей учитывают механизм химических реакций, физико-химические закономерности протекающих явлений (кинетику процесса) и покомпонентный состав сырья и продуктов, а так же технологические параметры процесса [1, 2].

Выход продуктов (концентраций компонентов) рассчитывается с помощью моделей кинетики для газообразного и жидкого сырья. Модели представляют собой системы из N дифференциальных уравнений (N – количество участвующих в процессе компонентов исходного сырья и продуктов) и подробно описаны в [2].

Совершенствование разработанной ранее ИМС процесса пиролиза углеводородов проводится в нескольких направлениях: создание математических моделей других узлов; доработка моделей пиролизных печей для более современных змеевиков типа SRT; разработка экономико-математической модели (ЭММ) производства.

Для формализации экономико-математической модели за основу взята теория оптимального программирования. *Программирование* нужно понимать как планирование, т. е. составление планов производства. Ученые предлагают [3] рассматривать большинство оптимизационных производственных задач, как задачи линейного программирования (ЗЛП) или линейной оптимизации, когда все параметры и характеристики описаны выражениями линейного вида. Для ЭММ пиролиза [4] взята модель ЗЛП, которую можно описать следующим образом (2): решением [3] является вектор X (т. е. значения неизвестных переменных x_1, x_2,…, x_j), которое обеспечивает экстремальное значение критерия оптимальности, выраженного линейной функ-

цией $Z = c_1x_1 + c_2x_2 + \ldots + c_nx_n \rightarrow max\ (min)$, при соблюдении ограничений, описывающих условия производства (ресурсы, договорные обязательства и др.)

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots + a_{1j}x_j \leq (=, \geq)\ b_1; \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \ldots + a_{2j}x_j \leq (=, \geq)\ b_2; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \ldots + a_{ij}x_j \leq (=, \geq)\ b_i; \end{aligned} \quad (2)$$

где x_j – неизвестные искомые переменные величины; n – количество этих переменных x_j; j – номер переменной, изменяющийся от 1 до n ($j = 1, 2, \ldots, n$); a_{ij} – коэффициенты при неизвестных величинах; i – номер ограничения, изменяющийся от 1 до m, ($i = 1, 2, \ldots, m$); m – количество ограничений; b_i – свободные члены уравнений и неравенств (заданные постоянные величины); Z – целевая функция, $Z = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$; c_j – коэффициенты при искомых переменных величинах в целевой функции.

Экономико-математическая модель (ЭММ) предназначена для определения оптимальной структуры производства и решения управленческих задач [4].

Функциональные возможности ИМС проверены на данных пиролизного производства ЭП-300 завода «Этилен» Томского химкомбината. Так, было выполнено исследование [5] и даны рекомендации по использованию нового вида сырья. В качестве сырья рекомендована широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), которая может быть использована в качестве самостоятельного сырья или как добавка к бензиновой фракции.

Список литературы

1. *Шевченко И. Ю. // Вестник Алтайской науки, 2015. – Вып. 2 (24). – С. 39–43.*
2. *Зеленко И. Ю. Дис. ... канд. техн. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 1999. – 150 с.*
3. *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. – 288 с.*
4. *Кунц М. К., Шевченко (Зеленко) И. Ю. // В сб. Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 376–378.*
5. *Сваровская Н. А., Шевченко (Зеленко) И. Ю., Трофимов А. Ю., Иванов Е. В., Голубева И. А. // Химия и технология топлив и масел, 2018. – № 2 (606). – С. 13–18.*

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И. Р. Долгов[1,2]

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. С. Белинская[2]

[1]АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа»
634027, г. Томск, проспект Мира, 72

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

На текущий момент определение оптимальных технологических параметров ведения процесса подготовки нефти, необходимых для достижения требований ГОСТ 51858-2002, в периметре нефтегазодобывающих Компаний осуществляется на начальном этапе проектирования на основании:

- режимов работы действующих объектов, на которых предусмотрена подготовка продукции скважин с аналогичными свойствами;
- результатов моделирования процесса обезвоживания водонефтяной эмульсии в лабораторных условиях.

Стоит отметить, что в научной литературе также представлено множество подходов к математическому описанию процесса промысло-

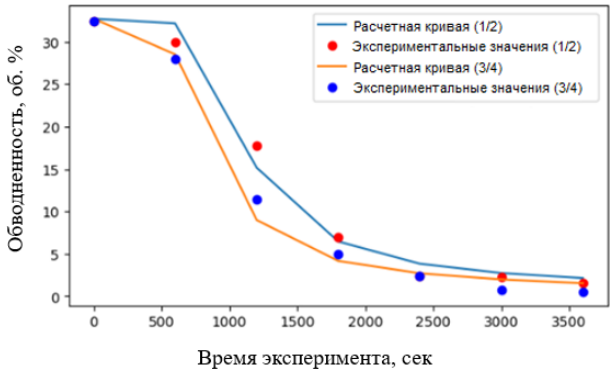


Рис. 1. *Сравнение экспериментальной и расчетной кривых изменения обводненности эмульсии в двух точках (1/2 и 3/4 от высоты емкости)*

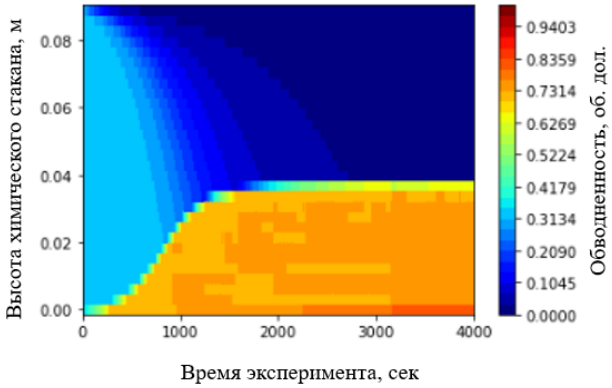


Рис. 2. *Динамика изменения обводненности эмульсии по высоте химического стакана*

вой подготовки нефти, однако ни один из них не нашел широкого распространения. Ввиду многофакторности процесса обезвоживания водонефтяной эмульсии (далее – ВНЭ) необходимо выделить ряд работ, основанных на уравнении баланса популяций (англ. – population balance equation, PBE) [1], которые позволяют учитывать ключевые физико-химические процессы, протекающие при осаждении капель дисперсной фазы (седиментация, бинарная коалесценция при осаждении и в слое плотной упаковки, поверхностная коалесценция, диффузия).

Целью данной работы является создание математической модели процесса обезвоживания ВНЭ для определения требуемого времени удерживания продукции скважин в технологическом оборудовании.

В основу модели было заложено дифференциальное уравнение, позволяющее описывать процессы массопереноса и массообмена при обезвоживании [2]:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = w_k \frac{\partial n_k}{\partial z} + D_k \frac{\partial^2 n_k}{\partial z^2} - \\ - \vartheta_k \frac{\partial n_k}{\partial z}(dpz - wif) + Q_k \quad (1)$$

где n_k – концентрация частиц дисперсной фазы k-ого размера, шт/м^3; w_k – скорость осаждения капель пластовой воды, м/с; D_k – коэффициент диффузии, м^2/с; Q_k – процессы «рождения» и «гибели» частиц; u_k – константа перехода частиц через поверхность раздела фаз «нефть-вода», 1/с; dpz – высота плотной упаковки, м; wif – высота водного слоя, м.

Влияние каждого из процессов на расслоение водонефтяной эмульсии оценивалось посредством физических констант, расчет которых выполнялся при помощи метода Недлера-Мида.

Для оценки адекватности математической модели проведены уникальные лабораторные исследования по исследованию отделения воды по высоте слоя в динамическом режиме. В результате математического моделирования процесса были получены расчетные кривые (динамика выделившейся воды, динамика изменения обводненности по слоям), описывающие процесс обезвоживания одной из нефтей Западной Сибири без деэмульгатора и в присутствии него при разных температурах, которые коррелируют с экспериментальными значениями, полученными в лабораторных условиях. Для примера, на рисунках 1, 2 ниже приведены кривые, описывающие динамику обезвоживания ВНЭ при отсутствии в системе деэмульгатора.

Список литературы

1. *Frising T. et al. // Journal of Dispersion Science and Technology, 2006. – 27:7. – P. 1035–1057.*
2. *Долгов И. Р. // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: сборник трудов IX международной конференции (27 сентября – 1 октября 2021 г.). – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2021. – С. 17.*

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВЛЕНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ ФРАКЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРА

А. О. Ефанова
Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР И. А. Богданов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, aoe4@tpu.ru

Активное освоение Арктики и северных территорий Российской Федерации приводит к увеличению объема потребления и, соответственно, необходимости производства дизельного топлива, способного работать при низких температурах. Помимо этого, для слаженной работы оборудования необходимо, чтобы низкозастывающее дизельное топливо соответствовало требованиям стандарта [1]. Наиболее оптимальным и экономически выгодным способом достичь необходимых низкотемпературных свойств дизельного топлива является использование депрессорных присадок.

В работе [2] установлено, что при добавлении утяжеляющих компонентов в состав дизельного топлива одновременно с депрессорной присадкой, низкотемпературные показатели имеют положительную динамику изменений.

Целью данной работы стало сравнение влияния добавления вакуумного газойля и высокопарафинистой дизельной фракции на эффективность действия депрессора.

В качестве образцов для проведения исследования были использованы 2 набора смесей дизельного топлива с депрессорной присадкой, в состав которых входил утяжеляющий компонент, а именно высокопарафинистая дизельная фракция (1) и вакуумный газойль (2). Концентрация используемой депрессорной присадки составила 0,6 мл на 100 мл топлива, согласно рекомендациям производителя. Концентрация утяжеляющего компонента составила 0, 1, 3, 5 и 10 % об.

Для определения эффективности добавления вакуумного газойля и высокопарафинистой дизельной фракции была определена одна из низкотемпературных характеристик – предельная температура фильтруемости (ПТФ), согласно требованиям стандарта [3]. Именно ПТФ строго регламентируются стандартом [1].

На рисунке 1 представлены результаты определения ПТФ исследуемых образцов.

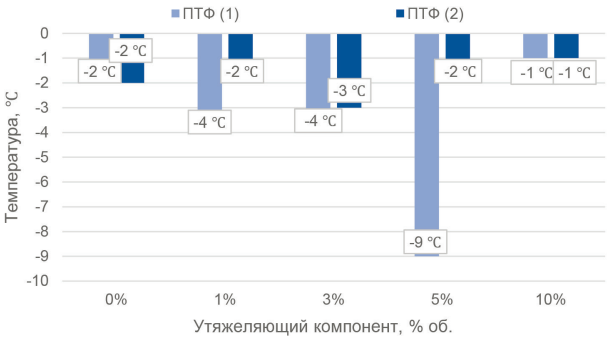


Рис. 1. *Результаты определения ПТФ исследуемых образцов*

По полученным данным можно сделать вывод, что добавление высокопарафинистой дизельной фракции в концентрации 1, 3 и 5 % об. в состав дизельного топлива с депрессорной присадкой носит положительный характер. Максимальная депрессия ПТФ для первого набора смесей дизельного топлива с присадкой составляет 7 °С.

Концентрации вакуумного газойля, равные 1, 3 и 5 % об. значительных изменений низкотемпературной характеристики не дают. Добавление вакуумного газойля в концентрации 10 % об. является нецелесообразным, поскольку наблюдается ухудшение ПТФ. Причиной данной тенденции являются положительное значение ПТФ вакуумного газойля, доля которого в исследуемой смеси становится значительной.

Таким образом, наибольшее положительное влияние на ПТФ наблюдается при добавлении высокопарафинистой дизельной фракции в концентрации 5 % об., кроме того полученная смесь в отличии от некондиционного исходного топлива соответствует летней марке дизельного топлива по ПТФ [1].

Список литературы

1. *ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.*
2. *Богданов И. А. и др. Расширение сырьевой базы производства дизельных топлив вовлечением тяжелой дизельной фракции и использованием низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2020. – № 3. – С. 10–16.*
3. *ГОСТ EN 116-2013 Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости. – М.: Стандартинформ, 2013. – 28 с.*

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ УГЛЕЙ

Ю. А. Истомин, С. Н. Вильдяйкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент базовой кафедры Химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов В. А. Сафин

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, vsafin@sfu-kras.ru

Известно, что низкотемпературная экстракция углей используется как средство исследования компонентов органической массы углей (ОМУ). ОМУ состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп, связанных между собой разнообразными способами, в том числе – посредством алифатических связей углерод-углерод, углерод-кислород, углерод-азот, углерод-сера [1]. В процессе низкотемпературной экстракции происходит деполимеризация и мягкий крекинг, что позволяет провести идентификацию сравнительно низкомолекулярных продуктов деструкции [2, 3].

Процесс экстракции проводили с использованием газово-жирного угля и антраценовой фракции каменноугольной смолы с началом кипения – 273 °С в реакторе-автоклаве объемом 250 см^3 при температуре 380 °С и давлении 14–16 атм. Продукты экстракции подвергали перегонке при атмосферном давлении с отбором фракций начало кипения – 240 °С и 240–360 °С. В результате были получены две жидкие фракции с плотностью при 20 °С: 928,5 кг/м^3 для н. к.-240 °С и 994 кг/м^3 для 240–360 °С.

Обе фракции содержали кристаллическую фазу, которую дополнительно выделили и подвергли очистке двойной перекристаллизацией в этаноле.

Отобранные фракции анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции с полярной колонкой на хроматографе Flexar LC. Подвижная фаза – гептан. Образец исследуемой фракции объемом 1 см^3 предварительно растворяли в 9 см^3 гептана для снижения концентрации идентифицируемых соединений в пробе. Измерение проводили в соответствии с параметрами, указанными в ГОСТ Р ЕН 12916.

Результаты работ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты хроматографического исследования продуктов низкотемпературной экстракции углей

Время удерживания, мин	Наименование компонента	Концентрация, % об.
Фракция н.к.-240 °С		
3,62	моноароматика	28
4,28	диароматика	64
Фракция 240–360 °С		
3,58	моноароматика	4
4,32	диароматика	53
6,80	три и-поли-ароматика	1

Анализ кристаллической фазы, выделенной во фракции н. к.-240 °С показал, что она состоит из чистого нафталина. С использованием метода ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что во фракции были плотность получены результаты следующие группы колебаний: ОН-валентные ОН-плоскостные гост деформационные, соответствующие фенолам, СН-валентные и CH_3-деформационные, характеристики соответствующие алканам и алкильным продукта

фрагментам групповой, C=C-деформационные – алициклическим показатель соединениям. Т. е. основными классами углеводородов, входящих во фракцию 240–360 °C являются алкил замещенные арены и фенолы.

Таким образом, показано, что основными компонентам, входящими в состав продуктов экстракции органической массы углей являются ароматические углеводороды, в том числе конденсированного строения, а также кислородсодержащие.

Исследования выполнены по государственному заданию Минобрнауки России по проекту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребляемых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями энергоэффективности, снижения углеродного следа продукции и использования видов топлива альтернативных ископаемому» (Контракт FSRZ-2021-0012) в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Список литературы

1. *Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева Альтернативные источники углеводородных топлив, 2008. – Т. LII. – № 6. – С. 44–52.*
2. *Neil P. H. // Fuel, 1988. – V. 67. – № 11. – P. 1459–1464.*
3. *Yoshida T. // Fuel, 1985. – Vol. 64. – № 7. – P. 897–901.*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕПРЕССОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Р. Е. Керн, И. А. Богданов
Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, regina.kern98@gmail.com

Использование дизельного топлива (ДТ) неуклонно растет с каждым годом. Высокий потребительский спрос объясняется широкой областью применения ДТ: различные виды транспорта, крупнотоннажная техника и оборудование. Для большей части России свойственны суровые климатические условия, следовательно, необходимо ДТ с улучшенными низкотемпературными характеристиками. Наиболее современным и эффективным способом является добавление депрессорных присадок (ДП) в определенных концентрациях к ДТ.

Целью данной работы является исследование закономерности влияния концентрации ДП на эффективность её действия при использовании для ДТ различного состава.

Для проведения исследования были приготовлены смеси двух образцов ДТ (ДТ-1 и ДТ-2) с ДП в концентрациях 0,5/1/2/5 у.е. (у.е. – концентрация, рекомендуемая производителем). Объем единичной концентрации ДП составил 0,2 мл на 100 мл ДТ. Также были изучены состав

Таблица 1. Результаты исследования состава и свойств ДТ-1 и ДТ-2

Характеристика	Единица измерения	ДТ-1	ДТ-2
Содержание серы	мг/кг	2865	516
Цетановый индекс	пункты	50,7	51,4
Фракционный состав			
начало кипения	°C	149	118
10		170	199
50		242	270
90		348	310
Содержание парафинов	% масс.	60,29	53,26
Содержание нафтенов		17,55	24,64
Содержание ароматических углеводородов		22,16	22,09

Таблица 2. Низкотемпературные характеристики ДТ-1 и ДТ-2

Образец	Концентрация депрессорной присадки, у.е.														
	0			0,5			1			2			5		
	Характеристики, °С														
	$T_п$	ПТФ	$T_з$	$T_п$	ПТФ	$T_з$	$T_п$	ПТФ	$T_з$	$T_п$	ПТФ	$T_з$	$T_п$	ПТФ	$T_з$
ДТ-1	0	0	–17	0	–1	–15	–2	–3	–20	–1	–5	–53	–1	–9	–48
ДТ-2	–12	–19	–22	–9	–20	–21	–9	–22	–24	–10	–27	–56	–9	–31	–60

и свойства ДТ-1 и ДТ-2. Результаты представлены в таблице 1.

Для исходных образцов и полученных смесей, согласно [1] и [2], были определены температуры помутнения ($T_п$) и застывания ($T_з$), а также предельная температура фильтруемости (ПТФ). Результаты представлены в таблице 2.

Исходя из таблицы 2, для ДТ-1 и ДТ-2 увеличение концентрации депрессора приводит к значительному снижению ПТФ, а значения $T_п$ варьируются в пределах допустимой погрешности измерений. Для образца ДТ-1 при увеличении концентрации до 2 у.е. наблюдается значительное снижение $T_з$, а при концентрации 5 у.е. она возрастает на 5 °С, т.е. наблюдается ухудшение $T_з$; для ДТ-2, напротив, при концентрации 5 у.е. фиксируется наименьшее значение $T_з$.

Разные тенденции влияния концентрации депрессора можно объяснить различием составов ДТ. ДТ-1, согласно таблице 1, содержит больше парафинов, содержание которых определяет низкотемпературные характеристики ДТ. Также известно, что депрессоры сами по себе в больших концентрациях способны образовывать пространственные структуры. Таким образом, повышенное содержание парафинов и депрессора в ДТ-1 при концентрации 5 у.е. приводит к ухудшению $T_з$.

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

Список литературы

1. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации». [Электронный ресурс] – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200007918 (дата обращения 26.02.2022).*
2. *ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Методы определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре». [Электронный ресурс] – URL: http://docs.cntd.ru/document/gost-22254-92 (дата обращения 26.02.2022).*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ В ГАЗОГИДРАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

А. А. Кибкало, К. А. Плетнева, З. Ф. Айткужинова
Научный руководитель – к.т.н., ведущий научный сотрудник Н. С. Молокитина

Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН
г. Тюмень, ул. Малыгина, 86, sciensec@ikz.ru

Газовые гидраты – это нестехиометрические кристаллические соединения-включения, формирующиеся молекулами воды и газа при определенных условиях. Газогидратные технологии по транспортировке газа считаются одними из самых безопасных и чистых на сегодняшний день [1]. Однако, одной из ключевых проблем, связанных с применением газогидратных технологий, является низкая скорость роста гидратов природных газов. Учеными разных стран проводятся исследования, направленные на увеличение объема и скорости поглощения гидратами

Таблица 1. Соотношение долей компонентов в приготовленных системах

Система	Степень перехода воды в гидрат за 10 часов, %
Гидрогель-Вода (3-20)	1
Наночастицы-Гидрогель-Вода (1,5-3-20) [1-й цикл]	53
Наночастицы-Гидрогель-Вода (1,5-3-20) [2-й и последующие циклы]	~ 42

газа [2]. Кроме того, важной характеристикой является возможность многократного использования среды для транспортировки газа.

В качестве среды гидратообразования, перспективной для многократного использования, рассматриваются гидрогели, приготовленные на основе полигидроксиэтилметаакрилата (ПГЭМА) и полиизопропилакриламида (ПНИПА) [3]. Авторами получены результаты, подтверждающие эффективность использования гидрогелей для многократного получения гидратов метана.

В данной работе в качестве среды гидратообразования нами выбрана система на основе гидрогеля марки Stockosorb 660, представляющего собой сшитые полимеры на основе полиакриламида. Для приготовления экспериментальных образцов использовались набухшие гидрогели, после чего происходило их перемешивание с гидрофобными наночастицами Aerosil R202 в емкости блендера со скоростью около 20000 об/мин.

Образец массой 7 грамм погружался в реактор высокого давления из нержавеющей стали, объемом 60 см^3, без перемешивающих устройств при температуре 293 К. После этого реактор помещался в ванну программируемого криостата, заправлялся метаном до давления 5 МПа, выдерживался в течение получаса при

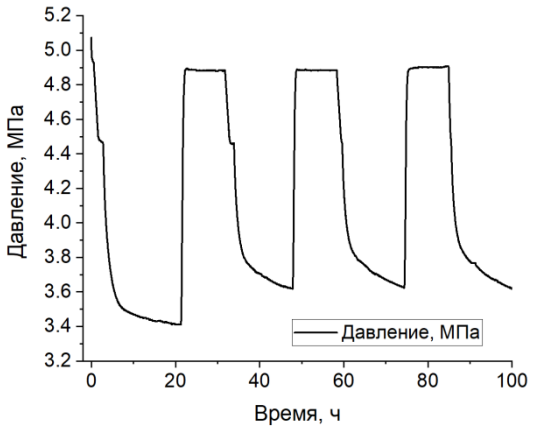


Рис. 1. *График изменения давления при циклах образования/диссоциации гидратов метана*

температуре 293 К для установления равновесия температуры. После этого, температура понижалась до 273 К со скоростью 20 град/час. Реактор оснащен термодиодами и манометром для измерения и передачи на ПК значений температуры и давления. Данные, полученные в ходе эксперимента представлены на рисунке 1.

На основании экспериментальных данных, представленных на рисунке 1, можно сделать вывод, что степень конверсии воды в гидрат в данной системе хуже, чем в работе Shi et al. Однако, с точки зрения воспроизводимости степени конверсии со второго и в последующих циклах, система на основе Stockosorb 660 сработала лучше, чем в работе Shi et al., где наблюдалось снижение количества поглощенного газа во в каждом следующем цикле. В совокупности с более низкой ценой гидрогелей на основе полиакриламида, было принято решение продолжать изучения данной системы и способов ее усовершенствования с целью увеличения степени конверсии воды в гидрат. Работа выполнена по госзаданию №122011400146-6 при поддержке ЗапСибНоц.

Список литературы

1. *Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. // APPLIED ENERGY, 2018. – Vol. 216. – P.262–285.*
2. *Carter B. O., Wang W., Adams D. J., Cooper A. I. // Langmuir, 2010. – Vol. 26. – № 5. – P. 3186–3193.*
3. *Shi B-H., Yang L., Fan S-S., Lou X. // Fuel, 2017. – Vol. 194. – P. 395–405.*

МОНИТОРИНГ ХАРАКТЕРИСТИК И СОСТАВА СМЕСЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

И. А. Кистаев
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
635050, г. Томск, пр. Ленина, 30, kistaev1998@gmail.com

В современном мире ежегодно наблюдается тенденция увеличения производства автомобилей, объемы перевозок автомобильным транспортом с каждым годом растут, у большей части населения появляются личные автомобили, в связи с этим растет спрос на жидкие топлива нефтяного происхождения (бензин/дизельное топливо).

В данном вопросе статистика лишь подтверждает высказанную выше позицию, поскольку за 11 месяцев 2020 г. на внутренний рынок Российской Федерации поставили 33,3 млн. тонн бензина, что на 1,5 млн. тонн больше, чем за такой же период 2019 г. (до начала пандемии). По данным исследовательской группы «Петромаркет» потребление бензина за 10 месяцев 2021 года выросло на 1 % до 29,9 млн. тонн.

Учитывая спрос, ежегодно увеличивается и производство бензинов, которые получаются смешением множества компонентов. Для того чтобы получить топливо необходимого качества, необходимым является разработка рецептур смешения бензина. Исходя из условий получения исходных компонентов для смешения, состав их не стабилен, что приводит к изменениям качества конечного продукта.

Целью работы является мониторинг характеристик и состава смесевых компонентов автомобильных бензинов.

В работе рассмотрены следующие смесевые компоненты автомобильных бензинов: продукты каталитического крекинга (КК), продукты трёх различных установок каталитического риформинга (Р1, Р2, Р3), и продукты процесса изомеризации пентан-гексановой фракции (И).

Данные о средних значениях характеристик и состава смесевых компонентов автомобильных бензинов представлены в Таблице 1.

Детонационные характеристики (ОЧИ – октановое число по исследовательскому методу, ОЧМ – октановое число по моторному методу), плотность и давление насыщенных паров (ДНП) смесевых компонентов автомобильных бензинов были рассчитаны с использованием программного комплекса «Compounding» [1] на основании данных хроматографического анализа.

Как можно видеть, наибольшей детонационной стойкостью характеризуются продукты процесса каталитического риформинга, наименьшей – продукты процесса каталитического крекинга. Для получения качественного и экологичного топлива необходимо прибегнуть к смешению продуктов, полученных в результате различных методов переработки углеводородного сырья.

Согласно сравнительному анализу полученных результатов, гипотеза нестабильности состава и характеристик смесевых компонентов бензинов полностью подтвердилась. Создание

Таблица 1. Средние значения характеристик и состава смесевых компонентов автомобильных бензинов

Параметр	И	КК	Р1	Р2	Р3
ОЧИ, пункты	88,8	84,9	93,7	94,4	94,5
ОЧМ, пункты	86,1	78,7	83,9	84,8	84,5
ДНП, кПа	120,7	81,1	51,5	37,2	28,3
Плотность, кг/м^3	640,6	722,5	791,3	793,9	799,6
Содержание веществ, % об.					
Н-парафины	16,51	7,06	13,30	12,00	11,75
Изопарафины	79,92	45,98	26,84	27,65	24,90
Нафтены	3,53	15,24	2,22	1,83	2,66
Олефины	0,00	16,34	0,44	0,35	0,43
Ароматические	0,00	12,55	50,27	51,30	53,65
Бензол	0,00	0,56	2,48	2,78	2,94

универсальных рецептов смешения бензина представляется невозможным.

В связи с этим, при анализе полученных данных были выбраны смесевые компоненты, характеризующиеся средними, минимальными и максимальными значениями параметров, для дальнейшего анализа и возможности создания адаптивного рецепта, при помощи которого, отклонения от среднего, возникшие в одном из смесевых компонентов могли бы быть нивелированы показателями другого смесевого компонента.

Список литературы

1. *Ivanchina E. D., Kirgina M. V., Chekantsev N. V., Sakhnevich B. V., Sviridova E. V., Romanovskiy R. V. // Chem. Eng. J., 2015. – V. 282. – P. 195.*

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ БИОДИЗЕЛЯ ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СВЕЖЕГО И ОТРАБОТАННОГО ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Ю. С. Кокорина, А. И. Наурусов, Е. С. Чебанова
Научный руководитель – инженер-исследователь И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ain12@tpu.ru

Биодизель – это относительно новый вид топлива, который может служить альтернативой нефтяному дизельному топливу.

Существует три поколения биотоплива. В данной работе исследованы свойства биотоплива первого поколения (полученного из чистого подсолнечного масла) и второго поколения (полученного из отработанного подсолнечного масла). В основе производства биотоплива лежит процесс, называемый переэтерификацией [1].

Методика получения биодизеля из отработанного масла и свежего одинакова. Отличие заключается в подготовке сырья. Отработанное масло необходимо профильтровать.

Методика синтеза следующая: сырье массой 475,00 гр. нужно равномерно нагреть до температуры 45 °С при помощи электроплиты, непрерывно перемешивая с помощью мешалки. Далее растворить щелочной катализатор (гидроокись натрия) массой 8,32 гр. в этиловом спирте массой 138,00 гр. и добавить полученный раствор к сырью. Время реакции составляет 1 час [2, 3].

Далее в полученную реакционную смесь добавляется 92,90 гр. глицерина, после чего полученная смесь помещается в делительную воронку на сутки для отстаивания. Спустя сутки верхнюю выделившеюся фазу отбирают и на роторном испарителе под вакуумом при температуре 49 °С в течении 1 часа отгоняют непрореагировавший этиловый спирт.

Используя вышеупомянутую методику, был получен биодизель из отработанного и свежего подсолнечного масла. Выход топлива из свежего (подсолнечного) масла составил 371,60 гр., а из отработанного масла – 237,80 гр.

Результаты определения плотности, динамической и кинематической вязкости полученных биодизелей представлены в таблице 1.

Также для полученных биотоплив с использованием низкотемпературного криостата были

Таблица 1. Результаты определения плотности, динамической и кинематической вязкости

Биодизель	Плотность при 15 °С, г/см^3	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа/с
Из свежего масла	0,8881	15,195	13,495
Из отработанного масла	0,8908	14,345	12,779

Таблица 2. Результаты определения низкотемпературных свойств

Биодизель	Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С
Из свежего масла	–3	–8
Из отработанного масла	–3	–4

определены температура помутнения и температура застывания. Результаты представлены в таблице 2.

Из результатов, представленных в таблицах 1 и 2, видно, что биотопливо, синтезированное из отработанного масла, обладает большим значением плотности и соответственно худшей температурой застывания, однако меньшей вязкостью по сравнению с биодизелем, полученным из свежего масла.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что биодизель второго поколения по характеристикам сравним с биодизелем первого поколения, что делает отработанные растительные масла перспективным сырьем для получения возобновляемого и экологически чистого топлива.

Список литературы

1. *Erdiwansyah Mamat R., Sani M. S. M., Sudhakar K., Kadarohman A., Sardjono R. E. Обзор высших спиртов и биодизеля как альтернативных топлив в двигателях // Energy Reports, 2019 – V. 5. – P. 467–479.*
2. *Бальжанова А. Т. Исследование влияния сырья и параметров синтеза на характеристики биодизельного топлива: бакалаврская работа / А. Т. Бальжанова; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Инженерная школа природных ресурсов (ИШПР), Отделение химической инженерии (ОХИ); науч. рук. М. В. Киргина. – Томск, 2020.*
3. *Ю. С. Кокорина, Е. С. Чебанова, А. И. Наурусов Синтез биодизельного топлива из отработанного масла // Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования: сборник статей по материалам LV Международной научно-практической конференции, Москва, 14 декабря 2021 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Интернаука», 2021. – С. 58–61.*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

У. Н. Копычева, В. А. Чузлов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э. Д. Иванчина

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

Ужесточение экологических требований к моторным топливам увеличивает спрос на технологии по производству экологически чистых компонентов товарных бензинов с высоким значением октанового числа, одним из таких процессов является жидкофазное алкилирование изобутана низшими олефинами.

Для проведения исследований процесса сернокислотного алкилирования необходимо применить метод математического моделирования, который позволит рассчитать состав и октановое число алкилата при различных технологических условиях процесса и переменном составе олефиновой и изобутановой фракций. Модель позволяет изучать влияние температурного режима, расхода сырья в реактор и переменного углеводородного состава исходной фракции.

Реакция алкилирования изобутана олефинами протекает с выделением тепла (85–90 кДж/моль), исходя из законов термодинамики для производства алкилбензина предпочтительны низкие температуры. Также при повышении температуры более 15 °С происходит увеличение скорости побочных реакций, в результате которых образуются нежелательные углеводороды C_5–C_7 и высокомолекулярные соединения. На рисунке 1 приведена зависимость октанового числа по исследовательскому методу от температуры в реакторе алкилирования.

Вследствие повышения температуры в реакторе происходит снижение вклада целевых реакций из-за повышения скорости побочных реакций, что ведет к уменьшению доли триметилпентанов в алкилате. Из-за снижения концентрации целевых компонентов в алкилбензине происходит падение октанового числа по исследовательскому методу.

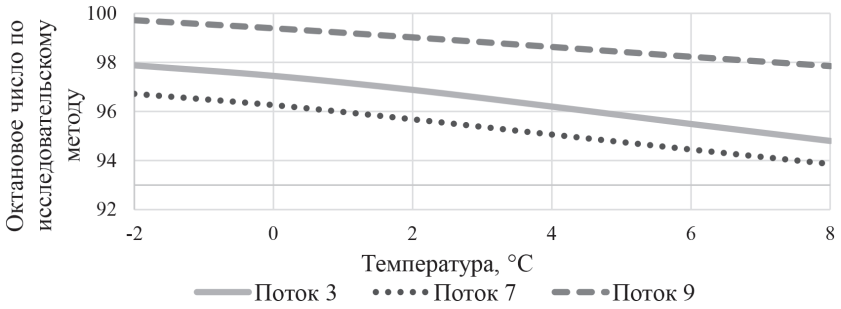


Рис. 1. *Влияние температуры на октановое число алкилата*

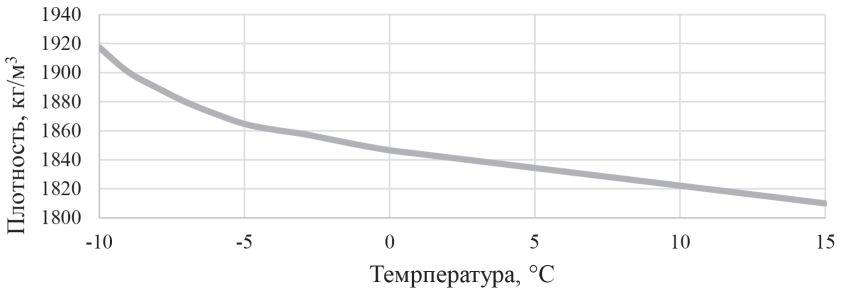


Рис. 2. *Температурная зависимость плотности для серной кислоты*

Таким образом, повышение температуры негативно сказывается на скорости образования разветвлённых парафинов C_8 и снижает концентрацию катализатора, что также отрицательно влияет на качество получаемого продукта. При этом следует отметить, что при повышенной температуре вязкость и плотность кислоты снижается, увеличивается качество диспергирования углеводородов в дисперсионной среде. На Рисунке 2 приведена температурная зависимости плотности для серной кислоты.

При повышенных температурах из-за снижения вязкости и плотности серной кислоты уменьшаются затраты на перемешивание реакционной массы.

При снижении температуры в реакторе алкилирования с 8 до –2 °С возрастает скорость образования целевых продуктов, при этом затраты на перемешивание возрастают на 4,2 %, в свою очередь, октановое число возрастает всего на 2,6 пункта, стоит также учитывать, что при снижении температуры возрастает расход хладоагента.

Список литературы

1. *Meyers R. A. Handbook of petroleum refining processes (edition 3) / R. A. Meyers. – New York: McGraw-Hill, 2003.*
2. *Ivanchina E. D., Ivashkina E. N., Dolganova I. O., Chuzlov V. A, Kopycheva U. N., Ivancin N. R. Predictive Modeling of the Kinetics of Deactivation of Liquid-Phase Alkylation of Hydrocarbons Processes. Petroleum and Coal, 2021. – 63 (2). – 447–454.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА МЕТАНА

А. А. Котельников
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ И. М. Долганов
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, aak220@tpu.ru

В современном мире экологически чистое топливо – это то, к чему стремятся мировые лидеры в сфере производства энергоресурсов. Водородная энергетика хорошо зарекомендовала себя и имеет многолетний опыт использования в различных сферах деятельности [1].

Пиролиз метана – один из энергоэффективных способов получения чистого водорода с ми-

Таблица 1. Основные параметры для составления модели

Реакция	Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации, Дж/моль
$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2$	$5 \cdot 10^{10}$	–364 008
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$9 \cdot 10^{7}$	–288 696
$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$1{,}78 \cdot 10$	–96 232

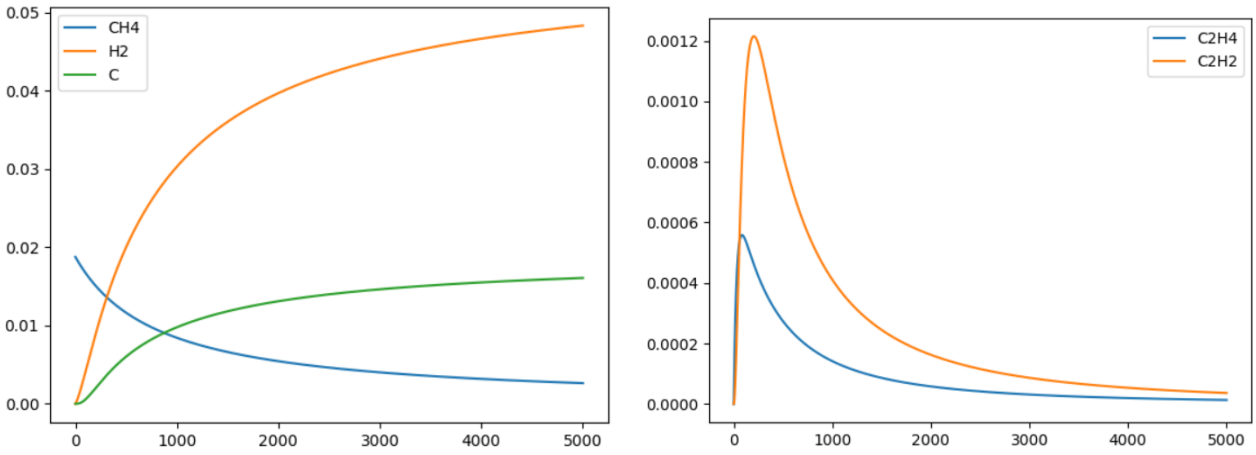


Рис. 1. *Графики зависимости мольной концентрации веществ от времени реакции*

нимальным экологическим ущербом. В процессе пиролиза метана в присутствии гетерогенных катализаторов образуется сажа и водород.

Моделирование процесса пиролиза необходимо для того, чтобы оптимизировать процесс пиролиза на гетерогенном катализаторе. Работа проводилась с целью повышения эффективности работы отечественных установок, а также с целью помощи при проектировании новых установок пиролиза метана.

Моделирование выполнялось в ПО Python. За основу работы была взята схема разложения метана Касселя [2]:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2;$$
$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2;$$
$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2;$$

Для составления зависимости концентрации от времени реакции использовались уравнения скорости реакций (1–3), расчет констант скорости (5) и кинетические уравнения (6–10):

$$W_1 = k_1 \cdot CH_4^2; \quad (1)$$
$$W_2 = k_2 \cdot C_2H_4; \quad (2)$$
$$W_3 = k_3 \cdot C_2H_2; \quad (3)$$

где k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакции, сек$^{-1}$; W_1, W_2, W_3 – скорость реакции, моль/(л•сек).

$$k_i = k_{0i} \cdot e^{\frac{E_{ai}}{RT}} \quad (4)$$

где k_i – константа скорости реакции, сек$^{-1}$; k_{0i} – предэкспоненциальный множитель; E_{ai} – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль•К); T – температура процесса, 1600 К.

Предэкспоненциальные множители были получены решением обратной кинетической задачи.

Результатом моделирования являются зависимости мольной концентрации веществ от времени нахождения реагентов в аппарате, которые представлены на графиках рисунка 1.

По данным зависимостям можно предположить, что модель составлена верно, так как концентрация водорода и углерода растет.

В будущем планируется доработка данной модели с целью оптимизации данного процесса, а именно: получение зависимостей концентраций и выхода продуктов от температуры процесса, а также от основных размеров реактора. Дополнительно рассматривается возможность моделирования других схем разложения метана, которые включают в себя более сложные химические превращения.

Список литературы

1. *Физико-химические аспекты конструирования возобновляемых источников энергии [Электронный ресурс]: Учебное пособие / А. П. Антропов, М. В. Лебедева, А. В. Рагуткин, и др. – М: МИРЭФ – Российский технологический университет, 2019.*
2. *Артамонов А. Г., Володин В. М., Авдеев В. Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов. – М.: Химия, 1989.*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА ГИДРОГЕНЕЗАТА В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ СМЕСИ ДИЗЕЛЬНОГО И БИОТОПЛИВА

М. В. Кузьмичёва, М. С. Шмаргунова
Научный руководитель – младший научный сотрудник Р. А. Ваганов

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
лаборатория биотоливных композиций ЛН-6
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, k-m-v4@yandex.ru

Актуальность

Современное состояние энергетической отрасли характеризуется активной нацеленностью на диверсификацию источников энергии, используемой в различных отраслях. Статистика последних двух десятков лет показывает, что существенную и все возрастающую роль в мировой энергетике начинают играть альтернативные источники энергии – биотоплива, основанные на использовании биоэнергии сырья различной природы. Тенденция к снижению углеродного следа заставляет отечественные нефтеперерабатывающие предприятия расширять сырьевую базу для процессов получения моторных топлив.

Цель работы: определить влияние технологических параметров на свойства гидрогенезата в процессе гидроочистки смеси дизельного и биотоплива.

Методология

Моделирование процесса гидроочистки смеси дизельного и биотоплива выполнено на лабораторной опытно-технологической установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (производство Vinci Technologies). Установка представляет собой настольный автоматизированный прибор на основе мини-реактора объемом до 10 мл и совмещенной с ним нагревательной печью, обеспечивающих работу при температурах до 550 °С и давлении до 300 атм (30 МПа). В реакторе загружено 5 мл катализатора гидроочистки ASCENT DC-2535 TL Criterion.

Сырье процесса гидроочистки – смесь дизельного и биотоплива, полученного на основе сырья из маслосемян рапса ярового, возделываемого в сибирском регионе, в соотношении 1 : 1. Объемная скорость подачи сырья 4 $ч^{-1}$ (20 мл/ч).

Вследствие наибольшего влияния на термодинамику и кинетику протекания реакций гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидродеароматизации, насыщения непредельных углеводородов в качестве параметра регулирования процесса гидроочистки была выбрана температура. Условия проведения экспериментов представлены в таблице 1.

Для оценки эффективности протекания реакций в процессе гидроочистки произведен контроль физико-химических характеристик исходных компонентов сырья, сырьевой смеси и продуктов процесса.

Проведенная серия экспериментов позволяет сделать вывод об изменении физико-химический свойств гидрогенизата в зависимости от температуры процесса гидроочистки. Повышение температуры с 320 до 340 °С приводит сначала к уменьшению, а потом к повышению плотности гидрогенизата, к повышению, а затем снижению температуры застывания и уменьшению количества содержащейся серы.

В продолжение исследования планируется изучить изменение химического состава продуктов в зависимости от температуры и давления процесса.

Таблица 1. Условия проведения эксперимента

№ пробы	Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	Кратность циркуляции H_2, $дм^3/дм^3$
1	320	3,5	4	750
2	340			

Таблица 2. Результаты определения физико-химических свойств

Образец / Параметр	Плотность $г/см^3$ [1]	Температура застывания, °С [2]	Содержание серы, ppm [3]
Масло рапсовое	0,91788	–28	0
Прямогонное ДТ	0,87429	5	5008
Смесь ДТ+масло	0,89582	5	2838
Проба № 1	0,86392	7	2707
Проба № 2	0,86509	4	2313

Список литературы

1. *ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – Введ. 01.01.1987. – М.: Стандартинформ, 2006. – 80 с.*
2. *ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – Введ. 01.01.1992. – М.: Стандартинформ, 2008. – 9с.*
3. *ГОСТ 32139-2019 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – Введ. 01.07.2020. – М.: Стандартинформ, 2019. – 20 с.*

СИСТЕМА АНАЛИЗА КЕРНОВ С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

Д. С. Лазорин

Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. И. Правиков

ФГАОУ ВО Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский универси-тет) имени И. М. Губкина 119991, Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, com@gubkin.ru

Введение. Перед нефтяной отраслью стоит проблема ухудшения качества ресурсной базы. Для этого компании начинают посвящать себя работе с большими данными, ежедневно собирая огромные объемы информации. Цифровой рецепт решения этой проблемы – так называемые «умные керны». Принцип их работы – объединение технологий измерения, контроля и управления в реальном времени, формирование непрерывного информационного потока, позволяющего быстро реагировать на ситуацию и принимать оптимальные решения. Ключевыми элементами системы являются интеллектуальные скважины, которые непрерывно собирают информацию о ситуации на территории, анализируют ее и на основании полученных данных корректируют режимы работы. Таким образом, разработка интеллектуальной системы для кернов является приоритетной задачей не только сегодня, но и в будущем [1].

Основная часть. Целью проекта является создание автоматизированной системы, с помощью которой можно обрабатывать керны и получать полную характеристику. Для этого были поставлены и реализованы следующие задачи: расписать план реализации проекта поэтапно, выбрать программное обеспечение для автоматического анализа, библиотеку искусственного отбора изображений, создать готовый программный код, проделанную работу предста-

вить в виде полноценно работающего веб-сайта без ошибок.

Материалы и методы. Работа с огромными слоями информации, анализ и их классификация – главная возможность умного алгоритма, который мы хотим разработать. Нейронные сети отличным способом подходят для оценки керна и для разделения горных пород по типам [2]. Они могут использоваться для распознавания изображений, в том числе кернов [3]. Мы использовали изображения кернов в качестве входных данных, полученные с финального этапа конкурса «Родные города» 2021 года от компании «Газпром». Целевой аудиторией в данном проекте выступает непосредственно заказчик – «Газпром Нефть», интеллектуальный турнир «Родные города». Компанией было дано задание по реализации кейса для обработки и отбора изображений кернов. Данный проект упрощает работу компании: автоматизирует процесс, не задействуя сотрудников для анализа самих кернов. Объём рынка: российский.

Научно-техническая новизна проекта заключается в следующем: на территории РФ нет подобных новшеств для анализа кернов, всё выполняется вручную людьми, что замедляет процессы компании. Аналоги находятся в зарубежных странах, но они являются интеллектуальной собственностью и находятся в закрытом доступе. Наш проект позволяет всем сотрудникам компании работать в режиме реального времени на нашей системе (платформе): загружать керны в систему и получать готовый результат. Работа может использоваться также в учебных целях: различными университетами, как пример лабораторной работы с следующим заданием: решить подобный реалистичный заказ от нефтегазовой компании.

Результаты. Создан веб-сайт (https://gazpromcase.ru/) с системой, построенной на нейронных связях, способной автоматически анализировать и классифицировать сегменты керна по разным типам горных пород.

Список литературы

1. *ПАО «Газпром нефть». Цифровые решения [Электронный ресурс]: Электрон. текстовые дан. (03 сентября 2021) – Режим доступа: https://ds.gazprom-neft.ru/.*
2. *Дьяконов В. П. Справочник по применению системы PC MATLAB. – М.: «Физматлит», 1993. – 112 с. – ISBN 5-02-015101-7.*
3. *Katsuhiko Moriф. Subject independent facial expres-sion recognition with robust face detection using a con-volutional neural network (англ.) // Neural Networks : journal, 2003. – Vol. 16. – № 5. – P. 555–559. – doi:10.1016/S0893-6080(03)00115-1.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Д. М. Лукьянов, А. А. Алтынов

Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР ТПУ А. А. Алтынов

Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30, dml4@tpu.ru

Нефтеперерабатывающая отрасль на сегодняшний день производит существенную часть товарных продуктов и полупродуктов, которые составляют значительную долю ВВП России. В основе производственных установок данной отрасли, как правило, лежат каталитические химические процессы, которые используют в качестве сырья многокомпонентные смеси органических веществ.

Математические модели подобных процессов, достаточно полно учитывающие термобарические условия проведения процесса, геометрию реактора, потерю активности катализатора могут оказывать весомую поддержку на этапе их проектирования.

В данной работе описывается разработка кинетической модели для процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе. Стабильный газовый конденсат – жидкий продукт подготовки относительно легких углеводородов, которые находятся в надкритическом состоянии в пластовых условиях (в газовой фазе).

Таблица 1. Групповые составы продуктов

Класс углеводородов	Образец 1 (экспер.)	Образец 1 (расчет)	Образец 2 (экспер.)	Образец 2 (расчет)
изопарафины	40,004	41,520	42,000	42,365
н-парафины	24,101	24,497	30,551	26,204
Олефины	2,197	2,283	4,984	2,201
Ароматические углеводороды	24,136	22,587	13,291	21,240
нафтены	9,554	9,112	9,175	7,991

На первом этапе разработки математической модели химического процесса были изучены теоретические и экспериментальные сведения из литературных источников. Выполнен сбор экспериментальных данных, которые были получены на лабораторной каталитической установке проточного типа. При разработке кинетической модели необходимыми являются данные о составе сырья и(или) содержании основных компонентов в сырье и продуктах.

Составы углеводородных смесей были описаны конечным перечнем, включающем 50 компонентов. Для полученных компонентов на основании комплексного анализа материалов составлена формализованная схема химических превращений, которая представляет собой 180 термодинамически возможных химических реакций. В соответствии с законом действующих масс, для выполнения расчетов, на языке Python была записана система дифференциальных уравнений.

Далее с помощью эволюционного алгоритма, предложенного Джоном Холландом в 1975 г. [1] была решена обратная кинетическая задача по подбору значений констант скоростей химических реакций, которые входят в качестве коэффициентов в систему дифференциальных уравнений, описывающих скорости реакций.

Константы скоростей были подобраны для эксперимента, проведенного при температуре 375 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 $ч^{-1}$. Групповые составы продуктов, рассчитанные в соответствии с моделью и полученные экспериментально (экспер.) газовой хроматографией в соответствии с [2] представлены в таблице.

Экспериментально определенный состав продукта цеоформинга образца 1 использовался при подборе кинетических констант. Полученный набор позволил выполнить расчет концентраций в продукте с использованием кинетической модели. Можно видеть, что представленный в групповом виде состав с удовлетворительной точностью описывает эксперимент. При этом погрешность по отдельно взятым псевдокомопнентам для образца 1 составляет 5–10 % (отн.) Данный набор констант скоростей также был применен для расчета состава образца 2. Результаты расчета характеризуются менее удовлетворительной точностью особенно для группы ароматических углеводородов.

Следует заметить, что решение обратной кинетической задачи подбором, наделяет модель статистическим характером, что ограничивает ее прогнозирующую способность.

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

Список литературы

1. *Панченко Т. В. Генетические алгоритмы [Текст]: учебно-методическое пособие / под ред. Ю. Ю. Тарасевича. – Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2007. – 87 с.*
2. *ГОСТ 32507-2013 «Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».*

СРАВНЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

А. В. Матвеев, А. А. Алтынов
Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР А. А. Алтынов

Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, avm109@tpu.ru

Ежегодно в мире наблюдается повышение потребления товарных нефтепродуктов. С ростом численности легкого автомобильного парка особенно повышается спрос на бензины различных марок. Однако все чаще наблюдается ситуация истощения нефтяных месторождений ввиду их длительной эксплуатации, в то время как для новых месторождений отмечается большой газовый фактор.

Месторождения с большим газовым фактором, сдающие в магистральный газопровод товарный газ, также получают в процессе подготовки товарного газа побочный продукт – конденсат газовый стабильный (КГС).

КГС – это продукт, получаемый в ходе низкотемпературной конденсации и ректификации нестабильного газового конденсата в процессе подготовки природного газа и имеющий в своем составе углеводороды C_{5+}.

В данной работе были проанализированы три образца КГС, полученные с различных месторождений Западной Сибири. Для образцов КГС были определены такие характеристики как ОЧИ (октановое число по исследовательскому методу), ОЧМ (октановое число по моторному методу), ДНП (давление насыщенных паров), плотность при 15 °С и содержание бензола. Данные показатели строго регламентируются ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [1]. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Анализируя данные таблицы 1, можно сделать вывод, что образцы КГС характеризуются сравнительно высокими октановыми числами, низким значением ДНП, и крайне малым содержанием бензола, что делает их перспективным сырьем для каталитической переработки с целью получения смесевого компонента бензина.

Наименее затратным и перспективным процессом переработки легкого углеводородного сырья в компоненты автомобильных бензинов является цеоформинг. Процесс ведется при относительно не высоких температурах и пониженном давлении на цеолитном катализаторе. Данный процесс был реализован на лабораторной каталитической установке при температуре 375 °С, давлении 0,25 МПа, и объемной скорости подачи сырья 2 $ч^{-1}$. В процессе был использован цеолит типа ZSM-5, измельченный до размеров 0,5–1,0 мм, предоставленный ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» [2]. Данные по характеристикам продуктов цеоформинга (Продукт) представлены в таблице 2.

Из данных представленных в таблице 2 можно видеть повышение октанового числа продукта по сравнению с сырьем в среднем на 27 %, что делает полученные продукты перспективными смесевыми компонентами для производства автомобильных бензинов различных марок, несмотря на превышение значения ДНП и незначительное превышение содержание бензола, а также низкие значения плотности.

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

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов КГС

Характеристика	КГС 1	КГС 2	КГС 3
Октановое число исследовательское, пункт	66,4	69,0	66,5
Октановое число моторное, пункт	63,5	65,7	63,4
Давление насыщенных паров, кПа	74,1	67,2	58,7
Плотность при 15 °С, $кг/м^3$	678,8	685,4	685,5
Бензол, % об.	0,14	0,10	0,14

Таблица 2. Характеристики продуктов цеоформинга образцов КГС

Характеристика	Продукт		
	1	2	3
Октановое число исследовательское, пункт	88,4	86,1	82,6
Октановое число моторное, пункт	84,1	81,3	77,8
Давление насыщенных паров, кПа	153,6	168,5	127,3
Плотность при 15 °С, $кг/м^3$	681,8	690,6	703,2
Бензол, % об.	1,14	1,05	0,93

Список литературы

1. *ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия». – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.*
2. *НЗХК. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – URL: http://www.nccp.ru/products/zeolite_catalysts, свободный. – Дата обращения 27.02.2022.*

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ДОЗАГРУЗКИ МОЩНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА РОССИЙСКИХ НПЗ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ КОМПЛЕКСОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

М. Ю. Межова, Г. Ю. Назарова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tym6@tpu.ru

В настоящее время на российских предприятиях широко внедряются процессы глубокой переработки нефтяного сырья, в том числе каталитический крекинг, который является одним из основных крупнотоннажных процессов на современном НПЗ. Возникает проблема дефицита традиционного сырья для технологии каталитического крекинга, что вызывает необходимость решения двух основных задач. Во-первых, определение целесообразности вовлечения в переработку различных нефтяных остатков и оптимизация состава смесевого сырья и, во-вторых, оптимизация теплового режима при работе установки по топливному и нефтехимическому вариантам процесса.

В этой связи, целью работы является прогнозирование топливного и нефтехимического режимов каталитического крекинга при расширении ресурсов сырья за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля остатков производства масел с применением математической модели [1].

Объектом исследования является установка каталитического крекинга вакуумного газойля, проектная производительность составляет 1868 тыс. тн/год по сырью. При использовании прямогонного вакуумного газойля, а также в условиях вовлечения установок гидрокрекинга, дефицит сырья может достигать 40–50 %.

Расчеты выполнены для двух видов сырья: вакуумного газойля и остатков масляного производства (таблица 1).

В соответствии с таблицей 1, в вакуумном газойле преобладают насыщенные углеводороды (68,8 % масс.), в то время как ОС характеризуется более высоким содержанием ароматических углеводородов и смол (40,1 % масс. и 4,1 % масс.).

Применение модели показало, что переработка ОС не позволяет обеспечивать нефтехимический режим работы установки крекинга в интервале температур 540–545 °С, в отличие от

Таблица 1. Состав сырья каталитического крекинга

Состав	ВГ	ОС
Насыщенные углеводороды, % мас.	68,8	55,8
Ароматические углеводороды, % мас.	28,1	40,1
Смолы, % мас.	3,1	4,10
Плотность, г/см^3	0,889	0,912

Таблица 2. Параметры технологического режима для обеспечения топливного и нефтехимического варианта с учетом догрузки установки

Сырье	Расход сырья, тн/сут	Топливный режим		Нефтехимический режим	
		Ткр, °С	Расход бензина, тн/сут	Ткр, °С	Расход жирного газа, тн/сут
ВГ	3576,0	528,0	1847,0	530-545	711–1215
Вг+ОС	5065,1	535,6	2557,8	537-545	1028,7–1419,7
Δ			710,82		316,7–203,9

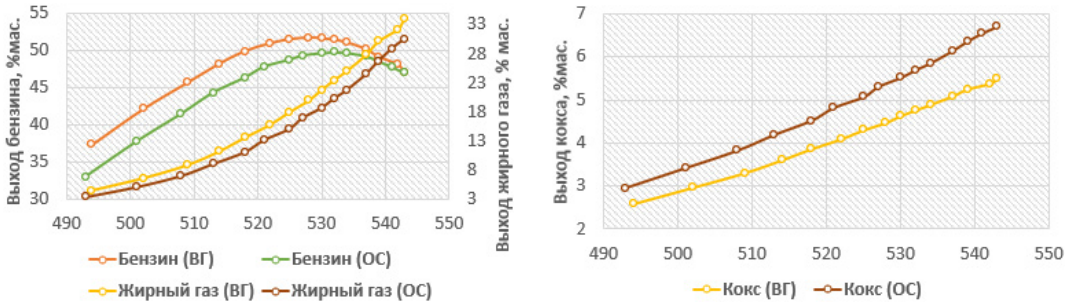


Рис. 1. *Влияние температуры крекинга и состава сырья на выход продуктов и кокса при переработке ВГ и ОС*

переработки ВГ, вследствие интенсивного образования кокса, хотя обеспечивает организацию топливного режима (рисунок 1). Активность катализатора снижается на 8,13 % мас., максимальный выход бензина составляет 49,7 % масс. при температуре крекинга 532 °С.

Для организации как нефтехимического, так и топливного вариантов каталитического крекинга выполнена дозагрузка установки сырьем, содержащим преимущественно остатки масляного производства (29 %), и рассчитан технологический режим процесса (таблица 2).

Для организации топливного режима при переработке смесевого сырья необходима температура крекинга 533,5 °С, для нефтехимического режима 534–545 °С. При таком соотношении ВГ и ОС выход кокса не ограничивает конверсию. Увеличение выхода бензина и жирного газа с учетом дозагрузки установки составило 710,82 и 316,7–203,9 т/сут, что соответствует 38,5 и 16,8–44,7 %.

Список литературы

1. *Назарова Г. Ю. Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования: дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 02.00.13. – Томск: ТПУ, 2020. – с. 22–23.*

КОНВЕРСИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО УГЛЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ФЛЮИДА

Е. Г. Моисеева, А. И. Лахова, С. М. Петров
Научный руководитель – профессор, директор Н. Ю. Башкирцева
Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г.Казань, ул. Карла Маркса, 68, office@kstu.ru

На фоне сокращения исследованных запасов кондиционных легких нефтей в общем объеме переработки углеводородного сырья увеличивается доля тяжелых высоковязких нефтей. В составе тяжелых высоковязких нефтей высокое содержание высокомолекулярных и гетероатомных соединений, смол и асфальтенов, которые при повышенных температурах, склонны образовывать кокс и снижать каталитическую активность катализаторов, вследствие этого осложняют транспортировку и переработку нефти [1–2]. В настоящее время акватермолиз проводимый при высоких температурах и в присутствии каталитических активных добавок становится рентабельным и более экологичным методом, который будет обеспечивать оптимизацию состава и реологических свойств тяжелых высоковязких нефтей. Участие каталитических активных добавок на основе переходных металлов является одним из наиболее распространенных решений в увеличении степени конверсии смолисто-асфальтеновых компонентов высоковязких нефтей в процессе акватермолиза [3].

Таблица 1. Конверсия тяжелых высоковязких нефтей в присутствие сверхкритического водного флюида и активного угля

Номер опыта	Выход фракции н.к.-200 °С, % мас.	Компонентный состав, % мас.			Элементный состав, % мас.		Вязкость, мПа•с	
		Углеводороды	Смолы	Асфальтены	S	N	при 20 °С	при 40 °С
Исходная высоковязкая нефть	6,5	54,5	37,8	7,7	2,8	0,5	2771	355
1	15,9	73,7	20,8	5,5	1,0	0,4	798	260
2	14,4	75,2	23,2	1,6	1,1	0,4	682	196

Работа посвящена выявлению отличительных особенностей в изменении состава и реологических свойств гидрогенизационных преобразованных тяжелых высоковязких нефтей в присутствии активного угля вблизи критической точки воды.

Объектом научного исследования служила тяжелая высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения, западного склона Южно-Татарского свода Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Плотность нефти при 20 °С составляет 0,9715 г/см^3, вязкость – 2771 мПа•с, содержание серы – 2,8 % мас., нафтеноароматических и полиароматических соединений – 54,5 % мас., смолисто-асфальтеновых веществ – 45,5 % масс. Активный уголь обладал удельной поверхностью 562,561 м^2/г и использовался в виде частиц размером 294–638 нм.

Эксперименты по конверсии высоковязких нефтей осуществлялись в закрытой системе в обогреваемом трубчатом реакторе периодического действия (автоклаве) объемом 230 см^3, оснащенного термопарами, манометром, при температуре 375 и 420 °С и давлении 24 МПа. Для проведения исследования готовилась исходная реакционная смесь, представляющая собой водонефтяную эмульсию с соотношением тяжелой сырой нефти к дистиллированной воде 2 : 1. С целью снижения температуры гидротермальной конверсии тяжелой высоковязкой нефти, в исходную реакционную смесь вводили активный уголь в количестве 4 % мас. на тяжелые высоковязкие нефти.

Конверсия высоковязких нефтей в присутствие сверхкритического водного флюида приводит к увеличению выхода легкокипящей бензиновой фракции н.к. – 200 °С в 2,3 раза, а также к росту насыщенных и ароматических углеводородов (табл. 1). Активный угль в процессе конверсии высоковязких нефтей позволяет снизить температуру с 420 до 375 °С, что приводит к увеличению содержания углеводородов до 75,2 % мас. и снижение количества асфальтенов с 7,7 до 1,6 % мас. Количество смол в гидротермально преобразованной нефти в присутствие угля уменьшается с 37,8 до 22,3 % мас. Аналогично составу, достаточно сильно снижается и вязкость гидротермально преобразованной нефти. Таким образом, на основании проведенных исследований, применение активного угля в гидротермальных процессах первичной переработки высоковязких нефтей свидетельствует о перспективах его использования, при выборе оптимальных параметров процессов, или при оптимизации существующих технологий процесса переработки высоковязких нефтей.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 18-77-10023.

Список литературы

1. *Petrov S. M., Kayukova G. P., Vakhin A. V. et al. – Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2015. – V. 6 (6). – P. 1624–1629.*
2. *Petrov S. M., Zakiyeva R. R., Ibrahim A. Y. et al. – International Journal of Applied Engineering Research, 2015. – V. 10 (24). – P. 44656–44661.*
3. *Петров С. М., Ибрагимова Д. А., Абделсалам Я. И. И., Каюкова Г. П. // Нефтехимия, 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 24–29.*

АЗЕОТРОПНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

С. А. Молдован, Е. А. Монахова, А. С. Новоженов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. И. Лесик

Сибирский федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, E-mail: moldovan.s.a@mail.ru

Отработанный фритюрный жир относится к 4 классу опасности и по санитарным нормам нуждается в утилизации. В соответствии с законом РФ «Об отходах производства и потребления» №89-ФЗ от 24.06.1998 года несанкционированный слив использованных жиров предприятиями общепита является нарушением и влечет за собой административную ответственность. В РФ сбором отработанного масла от предприятий общепита и домохозяйств занимаются частные компании, осуществляющие первичную очистку полученного сырья, в дальнейшем сырье отправляется на переработку за рубеж для производства биотоплива.

В процессе эксплуатации фритюрный жир подвергается воздействию повышенных температур и влаги, что приводит к гидролизу триглицеридов и накоплению свободных жирных кислот. Наличие жирных кислот в составе сырья для производства биодизеля щелочной переэтерификацией усложняет технологию, приводит к образованию стойких вязких эмульсий.

Существующие технологии отгонки паром и экстракции жирных кислот из масла значительно увеличивает затраты на производства биодизеля [1]. Наиболее перспективной технологией является двухстадийный процесс на первой стадии которого предусматривается кислотно-катализируемую этерификацию жирных кислот, на второй стадии щелочно-катализируемую переэтерификацию триглицеридов. В процессе этерификации жирных кислот накапливается вода, затрудняющая реакцию переэтерификации [2]. Для усовершенствования технологии переработки отработанного масла нами предлагается использовать азеотропную этерификацию жирных кислот масла серной кислотой, с последующей нейтрализацией катализатора (кислоты) и проведением щелочно-катализируемой реакции переэтерификации. Азеотропный метод ректификации с кислотными катализаторами позволяет значительно снизить количество добавляемых минеральных кислот.

Целью данной работы являлось исследование влияния растворителя на процесс азеотропной этерификации жирных кислот.

Объекты исследования: жирные кислоты, выделенные из отработанного фритюрного масла, растворители: 1,4-диоксан, толуол, хлороформ, абсолютный этиловый спирт. Жирные кислоты выделены из масла промывкой щелочным раствором КОН с последующей нейтрализацией и осаждением жирных кислот серной кислотой.

Для проведения этерификации выделенных из фритюрного масла кислот расчетное количество жирных кислот и абсолютного спирта, катализатора серной кислоты и растворителя помещают в круглодонную колбу, к которой присоединяют насадку Дина-Старка и обратный холодильник. Реакционную смесь нагревают на масляной бане до прекращения выделения воды. По окончании процесса определяют кислотное число продукта реакции. Полученные данные приведены в таблице.

Лучшие результаты (минимальное кислотное число) проявляются при использовании в качестве растворителя толуола и составляет 4,14, что свидетельствует о высокой степени конверсии жирных кислот растительного масла в процессе этерификации.

Исследования выполнены по государственному заданию Минобрнауки России по проекту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребляемых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями использования видов топлива альтернативных ископаемому» (Контэнергоэф-

Таблица 1. Влияния типа растворителя на процесс этерификации жирных кислот растительного масла

Растворитель	1,4 -Диоксан	Толуол	Хлороформ
Кислотное число продуктов реакции, КОНсп/100 гр. продукта	15,59	4,14	5,38

фективности, снижения углеродного следа продукции и испоракт FSRZ-2021-0012) в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Список литературы

1. *ПатРФ 2258734 (опубл. 2005) Способ рафинации растительного масла.*
2. *Елезарьева Е. Н., Редькина Н. Н., Халилова Д. И. // Научный журнал «Доклады Башкирского университета», 2017. – Т. 2. – № 4. – С 564–567.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ КПАВ: ФОСФОЛИПИДЫ

С. А. Молдован, Е. А. Монахова, А. С. Новоженов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. И. Лесик

Сибирский федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, moldovan.s.a@mail.ru

Альтернативными источниками получения продуктов для производства компонентов нефтехимической промышленности являются сточные воды и побочные продукты масложировой промышленности. Так, например, в процессе водной гидратации нерафинированных растительных масел образуется побочный продукт производства – фосфатидная эмульсия, после этапа обезвоживания – фосфатидный концентрат. Выпуск фосфатидного концентрата регламентируется ТУ 9146-203-00334334-97 «Концентраты фосфатидные. Технические условия». Учитывая состав фосфатидного концентрата, перспективно использование его в качестве исходного сырья для получения биодизеля и «зеленых» ингибиторов коррозии. Проведенный нами анализ фосфатидного концентрата Бийского маслоэкстракционного завода показал высокую долю фосфатидов (69 %) в концентрате, и служит основанием для тестирования фосфолипидов в качестве ингибитора коррозии.

Сероводородная коррозия − одна из наиболее серьезных причин разрушения технологического нефтепромыслового оборудования и трубопроводов при эксплуатации [1]. Одним из наиболее эффективных и технологически приемлемых методом борьбы с коррозией является применение ингибиторов.

Объектами исследования были выбраны модельная пластовая вода с состава, масс % NaCl – 5; и сероводорода (100 мг/л), контрольные образцы − сталь марки Ст3 (ГОСТ 380), азотсодержащие и кислородсодержащие поверхностно-активные вещества ПАВ: ОП-20, ацетам С70, ОксиПАВ (образцы ПАВ были предоставлены ООО НПО «НИИПАВ»). Фосфолипиды были выделены из фосфатидного концентрата экстракцией растворителями (нефрас:метанол 90:10). Коррозионные испытания проведены в соответствии ГОСТ 17332-71 «Ингибиторы коррозии металлов для водных систем».

Эффективность ингибирования оценивали степенью защиты (в процентах) по формуле: Z, $\% = [(K_0 - K_{инг})/K_0] \cdot 100$, где K_0 и K, соответственно скорости растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором г/м^2 • ч. Полученные результаты приведены на рисунке.

Установлено, что защитная способность бинарной системы содержащая фосфолипиды : КПАВ имеет выраженный синергетический эффект. При содержании 0,4–0,6 масс. ч. фосфолипида в комбинации с Ацетамом С-70 и КатаПАВ он составляет 95 %. Азот, четвертичного аммониевого основания обладая неподеленной электронной парой участвует в формировании ковалентных связей между металлом и ингибитором, при этом катионные ингибиторы коррозии замедляют анодное растворение. Фосфорорганические ингибиторы активны при торможении катодных реакций. Коррозионные испытания систем содержащих кислородсодержащий ПАВ ОП-20 и фосфолипид показали, что защитный эффект этой системы не превышает 80 %, причем, с увеличением содержания ОП-20 защитная эффективность ингибитора снижается.

Исследования выполнены по государственному заданию Минобрнауки России по проек-

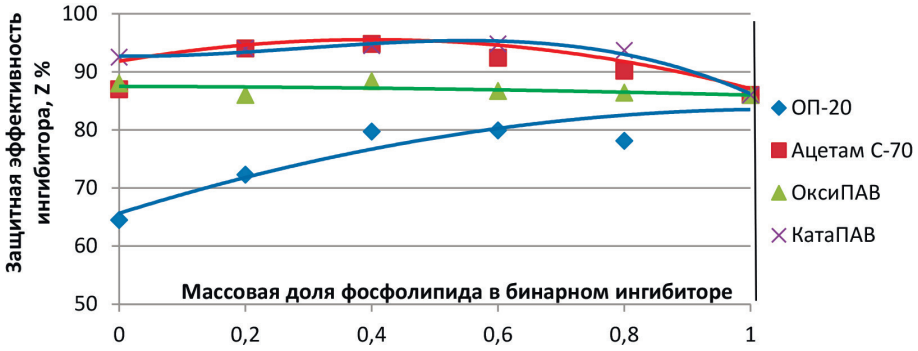


Рис. 1. *Влияние бинарной системы фосфолипид : ПАВ на защитную эффективность ингибитора (содержание ингибитора 100 мг/л, температура испытания 25 °С, продолжительность испытания 24 часа)*

ту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребляемых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями энергоэффективности, снижения углеродного следа продукции и использования видов топлива альтернативных ископаемому» (Контракт FSRZ-2021-0012) в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Список литературы

1. *Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.*

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ МОЛЕКУЛЫ н-ПАРАФИНА В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРА

Я. П. Морозова, И. А. Богданов
Научный руководитель – инженер-исследователь, аспирант ОХИ ИШПР ТПУ И. А. Богданов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, yana_morozova@tpu.ru

Согласно данным министерства энергетики в Российской Федерации прослеживается повышенная потребность в производстве дизельного топлива (ДТ) зимней и арктической марок. Такой способ получения низкозастывающих марок ДТ, как использование депрессорных присадок позволяет избежать значительных затрат при выработке топлива и упростить процесс производства. Известно, что содержание в составе ДТ н-парафиновых углеводородов влияет на эффективность действия депрессорной присадки, причем в большей степени данное влияние зависит от структуры углеводородов [1]. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния длины углеводородной цепи молекулы н-парафина в составе ДТ на эффективность действия депрессора.

В ходе работы была определена предельная температура фильтруемости (ПТФ) двух образцов ДТ различного состава (ДТ1 и ДТ2) с добавлением депрессорной присадки (Ad). Далее были приготовлены смеси образцов ДТ с присадкой и добавлением н-парафиновых углеводородов (н-ПУ) и определена ПТФ полученных смесей.

Представителями н-парафинов были выбраны: цетан ($C_{16}H_{34}$), гептадекан ($C_{17}H_{36}$), генейкозан ($C_{21}H_{44}$) и докозан ($C_{2\times2}H_{46}$). Изменение ПТФ смесей ДТ/Ad/н-ПУ относительно ПТФ смесей ДТ/Ad представлены на рисунках 1 и 2.

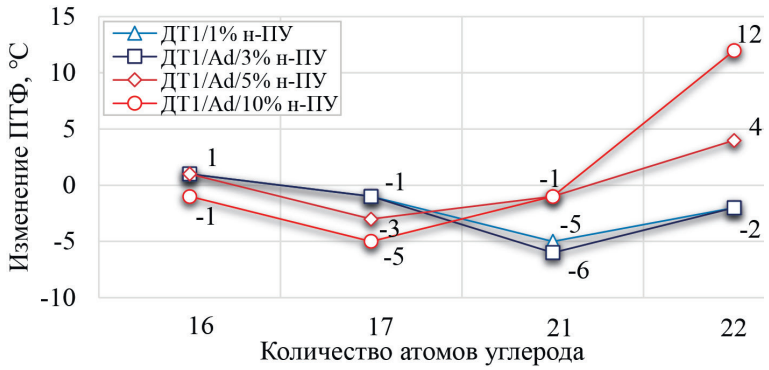


Рис. 1. *Изменение ПТФ смесей ДТ1/Ad/н-ПУ относительно свойств смесей ДТ1/Ad*

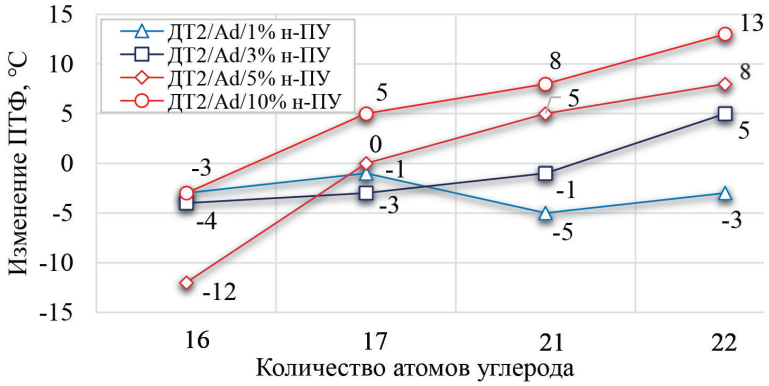


Рис. 2. *Изменение ПТФ смесей ДТ2/Ad/н-ПУ углеводород относительно свойств смесей ДТ2/Ad*

Исходя из рисунка 1, видно, что добавление небольших концентраций (1 и 3 % об.) тяжелых н-парафинов (генейкозан и докозан) оказывает положительное влияет на эффективность действия присадки, причем при добавлении 3 % об. генейкозана к смеси ДТ1/Ad наблюдается наибольший положительный эффект.

Исходя из рисунка 2 видно, что при увеличении концентрации более тяжелых н-парафинов положительное влияние на эффективность действия депрессорной присадки снижается и переходит в отрицательное. Также видно, что добавление цетана в любом количестве оказывает положительное влияние на эффективность действия присадки, причем при концентрации цетана 5 % об. наблюдается наибольшее улучшение эффективности действия присадки. Таким образом показано, что депрессор при одинаковом добавлении чистых углеводородов к образцам ДТ дает разный эффект, что обусловлено различием в исходном составе образцов ДТ.

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

Список литературы

1. *Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок / И. А. Богданов, А. А. Алтынов, Н. С. Белинская, М. В. Киргина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2018. – № 11. – С. 37–42.*

ОПТИМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Е. С. Мухина
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Н. С. Белинская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, esm25@tpu.ru

В текущей ситуации разворота мировых трендов в сторону экологии к топливам для дизельных двигателей предъявляются всё более высокие требования. При этом, для РФ особую важность имеет производство дизельного топлива для холодных климатических условий, т.к. значительная часть ее территории расположена в зонах континентального и резко континентального климата. Застывание дизельного топлива при низкой температуре обусловлено присутствием в его составе таких соединений, как парафины нормального и слаборазветвленного строения, а также нафтенов с длинными боковыми цепями. Актуальным является увеличение эффективности промышленных процессов производства низкозастывающего дизельного топлива, которые позволяют преобразовать указанные выше соединения [1].

На установку каталитической депарафинизации поступает сырье с пределами выкипания 180–360 °С. Часть фракции сырья, а именно фракция 180–220 °С обладает предельной температурой фильтруемости (ПТФ) –26 °С, что позволяет использовать ее в качестве компонента зимнего дизельного топлива по ГОСТ 32511 (класс 1) без дополнительной переработки, следовательно, она может быть направлена напрямую на компаундирование. При этом, потенциал установки каталитической депарафинизации позволяет вовлекать более тяжелые дизельные фракции, такие как дизельное топливо с установки гидрокрекинга, что позволит получать дополнительный объем зимнего дизельного топлива и повысить глубину переработки тяжелого сырья.

Целью данной работы является определение направлений оптимального распределения сырья между промышленными установками производства низкозастывающего дизельного топлива путем проведения расчета на математической модели процесса каталитической депарафинизации.

В таблице 1 приведены составы исследуемых потоков. В расчетах использованы следующие технологические параметры: расход сырья – 280 м^3/ч, расход квенча водородсодержащего газа в реактор – 30000 м^3/ч, температура сырья – 344 °С, температура рециркулирующего водородсодержащего газа – 70 °С, температура на входе в реактор – 345 °С, давление в реакторе – 7,1 МПа.

Фракция 180–220 °С – «легкая» часть сырья процесса депарафинизации; фракция 220–360 °С – «тяжелая» часть сырья процесса депарафинизации; сырье ДП (утяжеленное) – смесевое сырье процесса депарафинизации (50 % – фракция 220–360 °С, 50 % –дизельное топливо процесса гидрокрекинга).

Для потоков, представленных в таблице 1, произведен расчет ПТФ. Исходя из полученных значений ПТФ, первую фракцию целесообразно направить в парк смешения для производства зимнего дизельного топлива, а остальные требуют переработки в процессе депарафинизации

Таблица 1. Составы потоков

Компонент	Содержание, % мас.		
	Фракция 180–220 °С	Фракция 220–360 °С	Сырье ДП (утяжеленное)
н-парафины	12,9	16,6	22,7
Ароматические углеводороды	22,5	20,8	16,6
Олефины	0,1	0,5	0,4
Нафтены	23,2	22,6	22,0
И-парафины	41,3	39,5	38,4
ПТФ, °С	–39	–30	–15

для улучшения их низкотемпературных свойств, при этом необходимо учитывать, что потоки отличаются по составу и ПТФ и для достижения необходимой ПТФ (–26 °С) процесс следует проводить при различной температуре. Для данных потоков подобрана оптимальная температура процесса, которая для фракции 220–360 °С составляет 330 °С с выходом дизельного топлива – 85,8 % и 361 °С для утяжеленного смесевого сырья с выходом дизельного топлива 85,5 %.

Список литературы

1. *Францина Е. В., Афанасьева Д. А., Иванчина Э. Д., Ивашкина Е. Н., Белинская Н. С. Прогнозирование увеличения сырьевой базы процесса каталитической депарафинизации методом математического моделирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017. – № 3. – С. 33–41.*

НИТРО- И АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

О. А. Нагорнова, Л. Е. Фосс, К. В. Шабалин
Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией физикохимии высокомолекулярных нефтяных компонентов Д. Н. Борисов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, z-olya@mail.ru

Асфальтены представляют собой наиболее высокомолекулярные компоненты нефтяного сырья, с богатой физико-химической природой молекулярного состава, включающие разнообразные азот-сера-кислородсодержащие гетероциклы и полиароматические полициклические углеводороды, а также различные металлы в виде порфириновых и псевдопорфириновых комплексов [1].

За счет большого содержания ароматических фрагментов в структуре асфальтенов особый интерес представляло изучение реакций нитрования и аминирования в различных условиях с целью получения практически полезных продуктов. Известно, что активированные продукты нитрования асфальтенов обладают электропроводящей способностью и могут найти применение в качестве компонентов и прекурсоров электродных материалов для суперконденсаторов [2]. Исследованы также свойства нитроасфальтенов как сорбентов легколетучих органических соединений [3]. Аминопроизводные нефтяных асфальтенов обладают свойствами сорбентов различных органических соединений из водных сред [4].

Объектом исследования являлись нефтяные асфальтены, выделенные из гудрона АО «ТАНЕКО» по методике ASTM D4124-09. В качестве нитрующего реагента использовали азотную кислоту (d = 1,4 г/см^3), а для получения аминоасфальтенов – элементарную серу и 9-ти водный сульфид натрия.

Изучены закономерности реакции нитрования асфальтенов концентрированной азотной кислотой при варьировании объема кислоты, временных и температурных условий. Методом ИК-спектроскопии установлено образование в асфальтенах нитро-, нитратных, фенольных, карбонильных, сульфоксидных групп, что свидетельствует о протекании различных ион-радикальных реакций. По данным, полученным с помощью МАЛДИ масс-спектрометрии наблюдается тенденция к уменьшению среднечисловых и средневесовых молекулярных масс продуктов нитрования по сравнению с исходными асфальтенами. Согласно наибольшему значению интегрального критерия нитрования, оптимальными условиями для нитрования асфальтенов являются 50-кратный избыток 64 % азотной кислоты, температура реакции 60 °С и время выдержки 4 часа.

На втором этапе проведено восстановление нитрованных асфальтенов по методике [5]. При сравнении полос поглощения ИК-спектров нефтяных асфальтенов и продуктов их модификации установлено наличие полос поглощения – 1583 см$^{-1}$, соответствующих деформационным колебаниям связи N–H в аминах, а также в области 3400 см$^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям N–H связи ассоциированной группы.

Об образовании аминогрупп при восстановлении нитроасфальтенов свидетельствует увеличение значения статической обменной ёмкости (СОЕ). Для нефтяных асфальтенов и нитроасфальтенов СОЕ составляет 0,1 и 0,2 мг-экв/г соответственно, в то время как для продукта восстановления – аминопроизводных асфальтенов составляет 2,8 мг-экв/г.

Таким образом, проведенные реакции показали возможность получения нитро- и аминоасфальтенов – потенциальных сорбентов различных органических соединений.

Список литературы

1. *Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. – Спб.: Рикон, 2008. – 220 с.*
2. *Qin F. et al. Asphaltene-based porous carbon nanosheet as electrode for supercapacitor // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. – V. 6. – № 11. – P. 15708–15719.*
3. *Plata-Gryl M. et al. Highly effective asphaltene-derived adsorbents for gas phase removal of volatile organic compounds // Separation and Purification Technology, 2019. – V. 224. – P. 315–321.*
4. *Nagornova O. A. et al. Preparation of Asphaltene-Based Anion-Exchange Resins and Their Adsorption Capacity in the Treatment of Phenol-Containing Wastewater // Petroleum Chemistry, 2021. – V. 61. – № 5. – P. 624–630.*
5. *Cope O. J., Brown R. K. – Canadian Journal of Chemistry, 1961. – V. 39. – P. 1695–1710.*

ПРЕВРАЩЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов

Научный руководитель –к.х.н., с.н.с. М. А. Копытов

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН

634055, г.Томск, пр. Академический, 4, nalgieva.1997@gmail.com

В последние годы активно разрабатываются методы [1–3] в которых используется сверхкритическая вода (СКВ) для облагораживания ТУС. Однако на данный момент мало изучена направленность превращения отдельных компонентов тяжёлого углеводородного сырья в СКВ. В данной работе была изучена конверсия асфальтенов вакуумного остатка тяжёлой нефти в среде СКВ. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что именно высокое содержание асфальтенов в ТУС является основной причиной высокого выхода твёрдых и газообразных продуктов. Использование СКВ может позволить снизить выход кокса и увеличить выход мальтенов.

Цель данной работы: исследование состава продуктов термолиза асфальтенов тяжелого углеводородного сырья в среде сверхкритической воды.

Объектом исследования являются асфальтены Усинского мазута месторождения республики Коми. Для интенсификации процессов использовали трис-ацетилацетонат железа (III). В процессе термолиза в среде СКВ данное соединение претерпевает превращения с образованием каталитически активных оксидов железа.

Для экспериментов использовали автоклав объёмом 13 см^3. Соотношение асфальтены : вода выбрали 3 : 75, соответственно (в автоклав загружали 0,3 г – асфальтенов и 7,5 г – воды). После загрузки сырья автоклав продували аргоном и помещали в печь. Термолиз асфальтенов в среде воды проводили при температуре 450 °С и продолжительности 60 мин (выбор данной продолжительности обусловлен результатами наших предыдущих работ). Так же для сравнения был проведён термолиз асфальтенов без добавления воды.

На рисунке 1 представлен состав продуктов, полученных при термолизе асфальтенов Усинского мазута в СКВ.

В процессе термолиза в среде СКВ происходит деструкция асфальтенов с образование масел, смол, твердых и газообразных продуктов. При термолизе без воды наблюдалось значительное увеличение выхода твёрдых продуктов и существенное снижение выхода масел и смол.

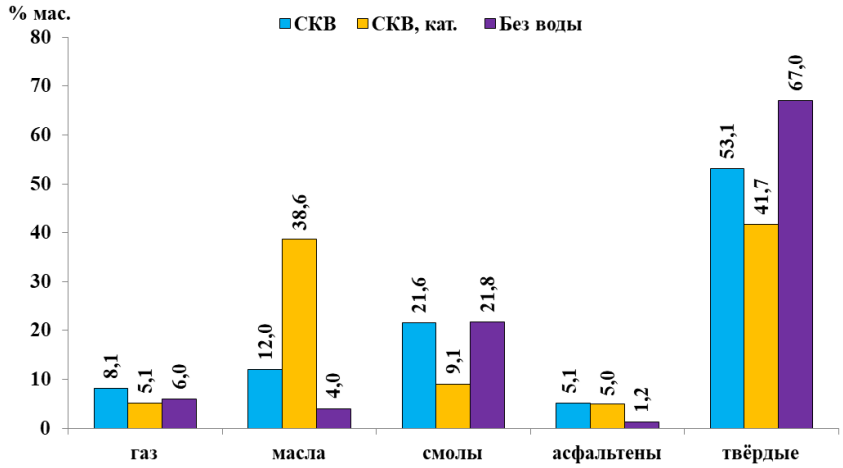


Рис. 1. *Состав продуктов термолиза*

Снижение выхода твёрдых продуктов в присутствии каталитической добавки объясняется тем, что образовавшийся активный водород подавляет реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов, которые могут образоваться при деструкции асфальтенов.

Таким образом, показано влияние сверхкритической водной среды на конверсию асфальтенов. При термолизе в среде сверхкритической воды происходит снижение выхода твердых продуктов с 67,0 до 53,1 % и увеличение выхода масел с 4,0 до 12,0 % мас. в сравнении с термолизом без воды. Введение каталитической добавки позволяет увеличить выход масел до 38,6 % и сократить выход твёрдых продуктов до 41,7 % мас., соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. *Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H. // The Journal of Supercritical Fluids, 2015. – V. 96. – P. 114–123.*
2. *Canıaz R. O. et al. // The Journal of Supercritical Fluids, 2019. – V. 152. – P. 104569.*
3. *Fedyaeva O. N., Shatrova A. V., Vostrikov A. A. // The Journal of Supercritical Fluids, 2014. – V. 95. – P. 437–443.*

ФОРМИРОВАНИЕ СУРРОГАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Д. М. Нелюбова, Н. Д. Радченко
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. А. Самборская

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

Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств компонентов топлива и топливных смесей – трудоемкий и затратный процесс, требующий много времени. Надежные методы прогнозирования данных характеристик могут позволить сократить время и экономические затраты на создание топливных композиций на основе как традиционных, так и альтернативных источников [1]. Разработка методов определения октанового и цетанового числа –основных характеристик топлива, является актуальной задачей. Одним из таких методов является моделирование топлива с использованием простых смесей (суррогатов), которые имитируют свойства реальных моторных топлив в определенных условиях [2].

Цель работы – разработка суррогатных композиций, удовлетворяющих основным целевым

свойствам исследуемых образцов бензинового и дизельного топлива.

Задача сводилась к поиску решения, при котором бы определялся компонентный состав смеси в объемных долях, удовлетворяющий основным, выбранным для исследования, целевым показателям реальных топлив.

Для оптимизации состава суррогатной композиции бензина были определены шесть целевых свойств: исследовательское октановое число (RON), плотность, фракционный состав, молярная масса и отношение водорода к углероду (H/C).

В исследовании была использована следующая целевая функция для оптимизации поиска состава суррогатной смеси:

$$\sum_{i=1}^{6}(P_{ic} - P_{i\text{б}})^2 \rightarrow min,$$

где P_{ic}, $P_{i\text{б}}$ – свойство суррогата и бензина соответственно, зависят от состава суррогата и бензина.

Задачей оптимизации является минимизация целевой функции с учетом ограничений. В качестве ограничений были выбраны равенства свойств исследуемых топлив и свойств суррогатной смеси:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \bullet RON_i = RON$$

$$\sum_{i=1}^{n} V_i \bullet \rho_i = \rho$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \bullet M_i = M$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \bullet H_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i \bullet C_i} = \frac{H}{C}$$

В ходе проведения исследования были выполнены экспериментальные работы по определению физико-химических свойств бензиновых фракций. Определены целевые свойства для прогнозирования и разработки суррогатных смесей. Составлен алгоритм расчета и оптимизации объемного содержания компонентов в смеси суррогатов с учетом выбранных для этих целей ограничений. Исследовано влияние антидетонационных добавок (АД) на октановое число суррогатных топлив. Выполнена проверка полученных закономерностей для образцов реального топлива на примере прямогонных бензиновых фракций и бензиновых фракций вторичных процессов. Предложен подход к расчету октановых чисел моторных топлив с добавками, что позволяет проводить поиск новых компонентов, получать оптимальные рецептуры смесей на ограниченном наборе экспериментальных данных.

В настоящий момент ведутся исследования по разработке методики для формирования суррогата, отражающего фракционный состав моторных топлив. Ведутся исследования по формированию суррогата, моделирующего свойства дизельных топлив.

Список литературы

1. *Knopa V., Loosb M., Pera C., Jeuland N // A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso-octane/toluene mixtures. Fuel, 2014. – 115: 666–673.*
2. *Charles J. Mueller, William J. Cannella, J. Timothy Bays, Thomas J. Bruno, Kathy DeFabio, Heather D. Dettman, Rafal M. Gieleciak, Marcia L. Huber, Chol-Bum Kweon, Steven S. McConnell,William J. Pitz, and Matthew A. Ratcliff // Diesel Surrogate Fuels for Engine Testing and Chemical-Kinetic Modeling: Compositions and Properties. Energy Fuels, 2016. – 30. – 1445–146.*

МОНИТОРИНГ ХАРАКТЕРИСТИК АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА

А. О. Новопашин, Я. П. Морозова
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ М. В. Киргина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, aon6@tpu.ru

В Российской Федерации наблюдается широкое применение бензина в виду его использования в качестве топлива для карбюраторных и инжекторных двигателей автомобилей. Для корректной работы двигателя и сохранения его срока службы необходимо соблюдать требования, предъявляемые к эксплуатационным характеристикам бензина. В Российской Федерации данные требования регламентируются стандартом [1].

Целью работы является мониторинг характеристик образца автомобильного бензина с автозаправочной станции Свердловской области. В ходе работы был исследован образец коммерческого бензина марки АИ-92-К5 и экспериментально определены его основные нормируемые показатели качества.

На первом этапе работы было определено содержание серы в исследуемом образце автомобильного бензина согласно [2] с помощью анализатора ренгенофлуоресцентного энергодисперсионного Спектроскан S, а также была определена плотность исследуемого образца с помощью вискозиметра Штабингера SVM3000 (AntonPaar) согласно [3]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Исходя из данных, представленных в таблице 1, следует, что по значениям массовой доли серы и плотности при 15 °С исследуемый образец бензина соответствует требованиям, предъявляемым к марке АИ-92-К5.

Далее был определен фракционный состав исследуемого образца с помощью аппарата для разгонки нефтепродуктов «АРНС-1Э» согласно методике, представленной в [4]. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Исходя из таблицы 2, можно сделать вывод, что согласно [1] по значению фракционного состава исследуемый образец соответствует летней, межсезонной и зимней группам бензинов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследуемый образец автомобильного бензина, по своих характеристикам, соответствует требованиям [1] и может использоваться как топливо для автомобильных двигателей.

Таблица 1. Результаты экспериментального определения характеристик образца автомобильного бензина АИ-92-К5

Наименование показателя	Экспериментальное значение	Нормируемое значение
Массовая доля серы, мг/кг, не более	0	10
Плотность при 15 °С, кг/м^3	738,0	725,0–780,0

Таблица 2. Результаты определения фракционного состава образца автомобильного бензина АИ-92-К5

Наименование показателя	Экспериментальное значение
Фракционный состав: объёмная доля испарившегося бензина, %, при температуре:	
70 °С	45
100 °С	56
150 °С	80
конец кипения, °С	180,0

Список литературы

1. *ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [Электронный ресурс] – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200108179 – Дата обращения 25.02.2022.*
2. *ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [Электронный ресурс] – URL: http://docs.cntd.ru/document/1200108321 – Дата обращения 25.02.2022.*
3. *ISO 12185:1996 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с*

применением осциллирующей U-образной трубки» [Электронный ресурс] – URL: http://www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=3630660 – Дата обращения 25.02.2022.

4. *ГОСТ ISO 3405-2013 «Нефтепродукты. Определения фракционного состава при атмосферном давлении (с Изменением N 1)» [Электронный ресурс] – URL: http://docs.cntd.ru/document/1200108426 – Дата обращения 25.02.2022.*

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВАКУУМНОМ ГАЗОЙЛЕ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

А. Р. Нурыева
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, arn3@tpu.ru

В мире увеличивается доля добычи тяжелого сырья с большим содержанием высококипящих фракций, характеризуемых значительным содержанием гетероатомных соединений: серы и азотсодержащих. Как следствие, для повышения эффективности производства, предприятия увеличивают глубину переработки и процессу гидроочистки все чаще подвергаются тяжелые высококипящие фракции. В связи с чем, задача исследования процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья на данный момент является актуальной.

Известно, что высокое содержание азотсодержащих соединений пагубно сказывается на эксплуатационных свойствах производимых топлив. В процессе переработки сырья они снижают активность катализаторов, вызывают смолообразование и потемнение нефтепродуктов. Азотсодержащие соединения (АС) блокируют активные центры катализатора, тем самым препятствуя гидрированию/гидрогенолизу серосодержащих соединений. Однако, несмотря на все отрицательные качества, стоит отметить, что присутствие в составе нефтепродукта АС способствует повышению его стабильности.

Азотсодержащие соединения в нефтях представлены тремя основными типами соединений, проявляющих свойства [1]: основные (производные пиридина), слабоосновные (циклические амиды ароматических о-аминокислот и имиды) и нейтральные (производные пиррола). Идентификация N-содержащих соединений, концентрация которых невелика, представляет собой сложную аналитическую задачу, в связи со сложным составом нефтепродуктов. На долю азотсодержащих оснований (АО) приходится до 50 % АС нефтей.

Целью данного исследования стала количественная оценка концентрации азотсодержащих соединений до и после процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Объектом исследования являются образцы вакуумного газойля отобранные до (НГВГ) и после секции гидроочистки (ГВГ) производства глубокой переработки нефти (ПГПН).

Выделение АО из образца вакуумного газойля проводили по схеме [2], включающей осаждение высокомолекулярных оснований барботированием образца сухим газообразным хлористым водородом, с последующим разделением осажденных соединений путем экстракции Сокслета на гексанрастворимые (К-1) и негексанрастворимые (К-2) высокомолекулярные АО. Низкомолекулярные АО выделяли путем

Таблица 1. Результаты выделения азотсодержащих соединений

Дата отбора пробы	НГВГ			ГВГ		
	w, % мас.			w, % мас.		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
06.01.2021	1,4282	0,2344	0,1984	1,1043	0,1715	0,1895
09.01.2021	1,4366	0,3670	0,3961	1,1108	0,2937	0,3840
23.09.2021	1,3488	0,1854	0,3636	1,0429	0,1338	0,3472

Таблица 2. Степень удаления полученных концентратов

Проба	Δw, % мас.		
	К-1	К-2	К-3
06.01.2021	0,3239	0,0629	0,0089
09.01.2021	0,3258	0,0733	0,0121
23.09.2021	0,3059	0,0516	0,0164

экстракции рафината уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3).

Результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

По результатам проведенного исследования наибольшая концентрация выделенных АО (1,4 % мас.) у гексанрасторимых высокомолекулярных соединений, которые сконцентрированы в смолах. В процессе гидроочистки их концентрация уменьшается на 0,32 % мас. Концентрация полученных негексанростворимых высокомолекулярных АО, в трех пробах различна, однако изменение концентрации в процессе гидроочистки остается равным и составляет в среднем 0,065 % мас. Данные соединения сконцентрированы в основном в асфальтенах. Наименьшее изменение концентрации в процессе гидроочистки (на 0,01 % мас.), наблюдается для низкомолекулярных АО.

Список литературы

1. *Ганеева Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии, 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034– 1050.*
2. *Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Бейко О. А., Огородников В. Д. / Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти. Издательство «Наука» Москва, 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

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

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

Сегодня, для решения взаимосвязанных и многофакторных задач прогнозирования и оптимизации промышленных процессов нефтепереработки широко применяются методы математического моделирования. Поскольку процессы нефтепереработки являются многокомпонентными и на поверхности катализаторов протекает множество химических реакций, в основе разрабатываемых моделей положены формализованные схемы превращений реактантов.

Разработка формализованной схемы превращений реактантов в процессах нефтепереработки является важнейшим этапом, определяющим прогнозирующую способность модели для решения требуемых производственных задач (прогнозирование состава и выхода бензиновой, дизельной фракции, газов крекинга, серы в продуктах и др.) и обеспечивающим высокую адекватность модели.

Поэтому целью работы является разработка формализованной схемы превращений углеводородов и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга.

В ходе проведения термодинамического анализа было установлено, что изменение энергии Гиббса реакций деалкилирования алкилтиофенов и бензотиофенов сырья и изменяются в интервале –58,78 и –57,39 кДж/моль, термодинамическая вероятность реакций деалкилирования (при температуре 810 К) возрастает с увеличением длины алкильного заместителя от С2 до С6 –(8,45–49,97) и –(11,12–51,12) кДж/моль

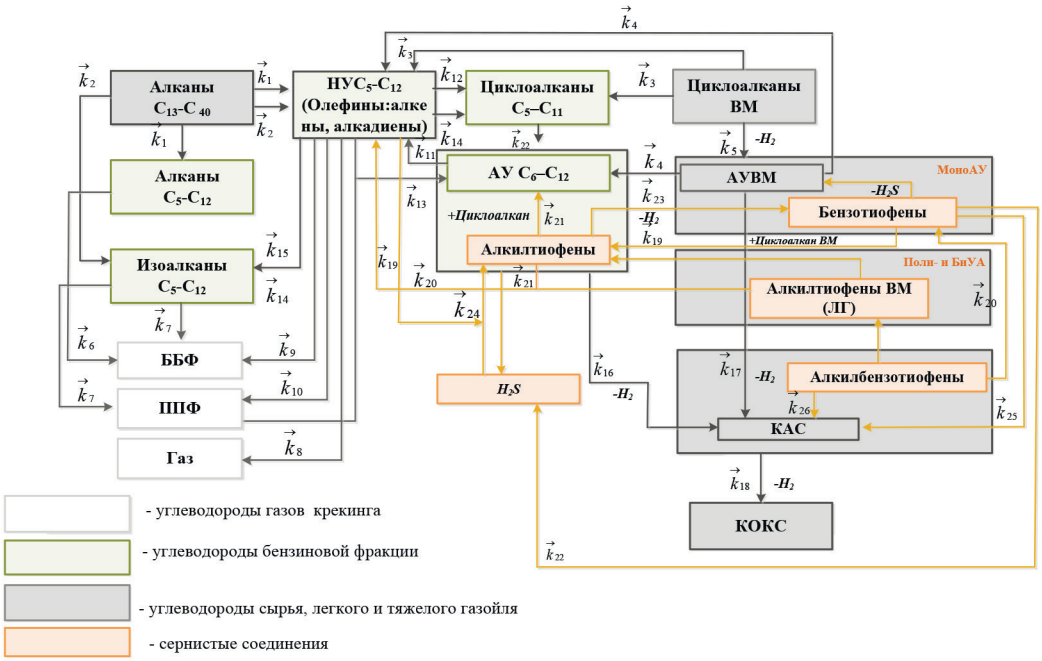


Рис. 1. *Схема превращений углеводородов и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга*

– для алкилтиофенов и алкилбензотиофенов соответственно. Установлено, что высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции циклизации алкилтиофенов с числом углеродных атомов в алкильном заместителе более трех с последующим дегидрированием –129,67 кДж/моль. Реакции крекинга тиофенов и бензотиофенов протекают через ряд стадий при переносе водорода с последующим крекингом с образованием олефинов и сероводорода. Причем, олефины в дальнейшем участвуют в реакциях переноса водорода с образованием изоалканов и ароматических углеводородов.

Таким образом, на основании установленных термодинамических закономерностей, схема [1] дополнена реакциями с участием серусодержащих соединений (рисунок 1).

Разработанная схема превращений обеспечит прогнозирование содержания серы в продуктах крекинга (газ, бензин, легкий газойль), с учетом реакций конденсации и циклизации олефинов, тиофенов и бензотиофенов, способствующих образованию кокса. Результаты работы будут использованы при разработке математической модели пригодной для прогнозирования содержания углеводородов бензинового ряда, газов крекинга и сернистых соединений в продуктах, что является актуальным, как с точки зрения оптимизации процессов компаундирования бензинов, так и нефтехимической обработки сырья.

Список литературы

1. *Термодинамические закономерности превращений серусодержащих соединений в процессе каталитического крекинга / труды XXIV Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Том II / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 302–303.*

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СМОЛ, н-ПАРАФИНОВ И ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

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

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

На сегодняшний день поиск технологий и методик получения низкозастывающих дизельных топлив (ДТ) для регионов, находящихся в арктическом климатическом поясе не утратило своей актуальности [1]. Низкотемпературные характеристики, такие как температура помутнения (*Т*п), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (*Т*з) ДТ во многом зависят от углеводородного состава топлива, а именно от содержания длинноцепочных алканов (н-парафинов), имеющих высокую температуру кристаллизации [2]. Введение депрессоров, как синтетических (A_s) так и природных (нефтяные смолы, A_n), позволяет ДТ оставаться подвижным при более низких температурах, блокируя рост кристаллов при взаимодействий с начальными центрами кристаллизации н-парафинов.

В работе приведены результаты исследований влияния добавления депрессоров различной природы на низкотемпературные свойства образца ДТ – F (таблица 1).

Как можно заметить из результатов определения низкотемпературных свойств, добавление синтетических и природных депрессоров приводит к улучшению ПТФ (Δ16 °С и 1 °С соответственно) и *Т*з (Δ29 °С и 8 °С соответственно). Одновременное добавление депрессоров синтетического и природного происхождения дает лучший результат в отношении ПТФ (Δ19 °С).

Как было отмечено ранее, эффективность действия депрессорной присадки определяется содержанием парафинов нормального строения (Р) в составе ДТ. В таблице 2 показано изменение низкотемпературных свойств смесей ДТ с депрессорами при введении в смеси дополнительных н-парафинов.

Как можно заметить из результатов определения низкотемпературных свойств, добавление н-парафинов к смесям ДТ с синтетическими депрессорами улучшает низкотемпературные свойства ДТ и приводит к снижению ПТФ и *Т*з (Δ3 °С) и повышению *Т*п (Δ5 °С).

Добавление н-парафинов к смесям ДТ с природными депрессорами приводит к ухудшению всех низкотемпературных свойств; добавление н-парафинов к смесям ДТ с синтетическими и природными депрессорами приводит к улучшению низкотемпературных свойств ДТ в отношении ПТФ и *Т*з (Δ2 °С и 4 °С соответственно).

Таблица 1. Низкотемпературные свойства смесей ДТ с депрессорами

Образец	*Т*п	ПТФ	*Т*з
	°С		
F	0	0	–8
FA_s	–2	–16	–37
FA_n	0	–1	–16
FA_sA_n	–2	–19	–36

Таблица 2. Низкотемпературны свойства смесей ДТ с депрессорами и н-парафинами

Образец	*Т*п	Δ	ПТФ	Δ	*Т*з	Δ
	°С					
FA_s	–2	5↑	–16	3↓	–37	3↓
FPA_s	3		–19		–40	
FA_n	0	5↑	–1	1↑	–16	13↑
FPA_n	5		0		–3	
FA_sA_n	–2	0	–19	2↓	–36	4↓
FPA_sA_n	–2		–21		–40	

Список литературы

1. *Указ Президента РФ от 26.10.2020 № 645 «О Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года» // Собрание законодательства РФ, 02.11.2020. – № 44. – С. 6970.*
2. *Орлова А. М., И. Богданов, М. В. Киргина // Нефтепереработка и нефтехимия научно-технические достижения и передовой опыт: научно-информационный сборник: / Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (ЦНИИТЭнефтехим), 2021. – № 6. – С. 11–16.*

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ С ЕГО УГЛЕВОДОРОДНЫМ СОСТАВОМ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aap129@tpu.ru

Важными эксплуатационными характеристиками дизельного топлива являются температуры помутнения ($Т_п$), застывания ($Т_з$) и фильтруемости ($Т_{птф}$) [1]. Изучение углеводородного состава топлива и выявление взаимосвязи с его низкотемпературными свойствами является одной из основных задач.

Целью данной работы является анализ углеводородного состава и физико-химических свойств образцов дизельных топлив и оценка их влияния на низкотемпературные характеристики.

В качестве объекта исследования были взяты образцы дизельного топлива различного углеводородного состава. Для каждого образца были определены углеводородный состав и физико-химические свойства. Изучение проводилось при помощи измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН SX-800 и метода хромато-масс-спектрометрии. Результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

При анализе таблиц полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Наихудшими низкотемпературными свойствами обладает образец ДФ № 4, для которого $Т_з$ = –14,3 °С и $Т_{птф}$ = –6,4 °С. Это связано с тем, что для данной фракции характерно высокое содержание парафинов (63,46 % мас.), наибольший коэффициент нормальности парафинов – 2,50, самый широкий фракционный состав 162 °С и самая высокая температура выкипания 90 % фракции – 358 °С.

2. Наилучшими низкотемпературными свойствами обладает образец ДФ № 1 ($Т_з$ = –33,2 °С и $Т_{птф}$ = –27,4 °С). Для образца характерны

Таблица 1. Физико-химические свойства дизельных фракций

Свойства	ДФ № 1	ДФ № 2	ДФ № 3	ДФ № 4	ДФ № 5	ДФ № 6	ДФ № 7
Температура выкипания 10 %, °С	187	186,5	187,5	196	191,5	187	190
Температура выкипания 90 %, °С	301,5	299,5	302	358	318	300,5	319
Широта фракционного состава, °С	114,5	113	114,5	162	126,5	113,5	129
$Т_п$, °С	–26,4	–25,9	–26,4	–3	–16,1	–24,6	–16
$Т_{птф}$, °С	–27,4	–27	–27,2	–6,4	–20,2	–26,2	–20,5
$Т_з$, °С	–33,2	–33,7	–32,4	–14,3	–23,2	–33,5	–23

Таблица 2. Углеводородный состав дизельных фракций

Свойства	ДФ № 1	ДФ № 2	ДФ № 3	ДФ № 4	ДФ № 5	ДФ № 6	ДФ № 7
Парафины	49,74	62,58	58,72	63,46	62,60	63,58	58,49
Н-парафины	18,71	40,23	41,00	45,34	39,78	40,95	33,15
Изо-парафины	31,03	22,35	17,73	18,12	22,83	22,64	25,34
Н-парафины / Изо-парафины	0,60	1,80	2,31	2,50	1,74	1,81	1,31
Нафтены	21,47	10,72	13,51	17,91	7,60	13,68	14,80
Нафтены/Н-парафины	1,15	0,27	0,33	0,40	0,19	0,33	0,45
Арены	24,85	16,90	26,55	17,03	22,38	19,35	26,52
Арены/Н-парафины	1,33	0,42	0,65	0,38	0,56	0,47	0,80
Смолы	3,94	9,80	1,21	1,60	7,41	3,39	0,19
Всего	100	100	100	100	100	100	100

наименьшее содержание парафинов (49,74 % мас.) и самый низкий коэффициент нормальности парафинов – 0,6, самое высокое содержание нафтенов (21,47 % масс.), низкая температура выкипания 90 % фракции (301,5 °С) и узкий фракционный состав – 114,5 °С.

3. Таким образом, определяющими факторами, влияющими на низкотемпературные свойства, являются: содержание парафинов, нафтенов, коэффициент нормальности парафинов. Нафтены препятствуют сокристаллизации н-парафинов за счет пространственных затруднений из-за циклического строения, что способствует снижению температур застывания.

4. Чем уже фракционный состав и ниже температуры выкипания 90 % фракции, тем лучше ее низкотемпературные свойства.

Список литературы

1. *Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Г. М. Зиннатуллина, О. А. Баулин, А. Ю. Спащенко [и др.] // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР, 2018. – № 2. – С. 77–81.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА

М. Ю. Патрихин

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ И. М. Долганов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, typ11@tpu.ru

Промысловая подготовка газов газовых и газоконденсатных месторождений Надым-Пур-Тазовского района на действующих и проектируемых месторождениях осуществляется по технологии низкотемпературной сепарации газа (НТС) [1].

Остаточное содержание углеводородов C_{3+} в товарном газе находится на высоком уровне – около 50 г/м^3. На повышенное содержание жирных компонентов в товарном газе влияет снижение эффективности процесса низкотемпературной сепарации вследствии падающих рас-ходов и устьевых давлений газовых скважин.

Для увеличения степени извлечения жирных углеводородов необходимо осуществлять подбор оптимальных термодинамических параметров путем математического моделирования этих процессов.

Существующие решения по моделированию процессов НТС и подготовки газа, по большей части, представлены зарубежными программными комплексами, такими как, например, Aspen HYSYS или Unisim Design.

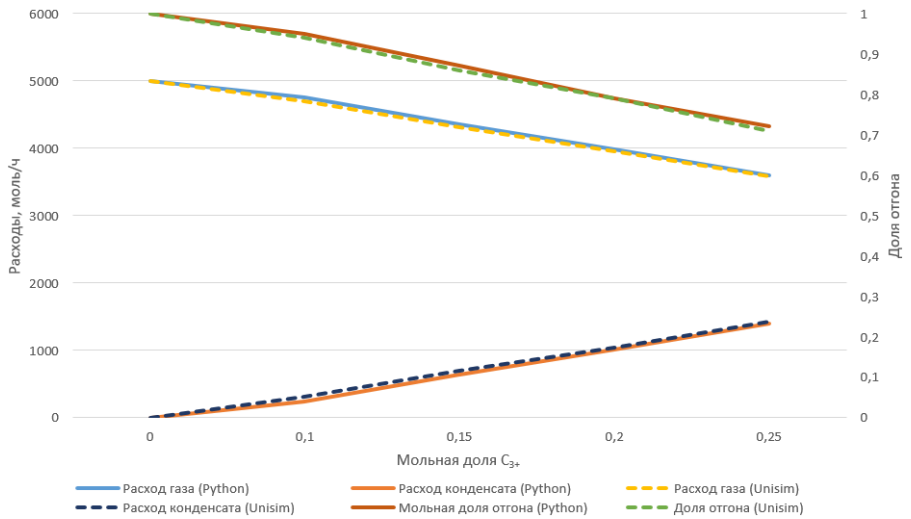


Рис. 1. *Зависимости расходов жидкости, газа и мольной доли отгона от содержания компонентов* C_{3+}

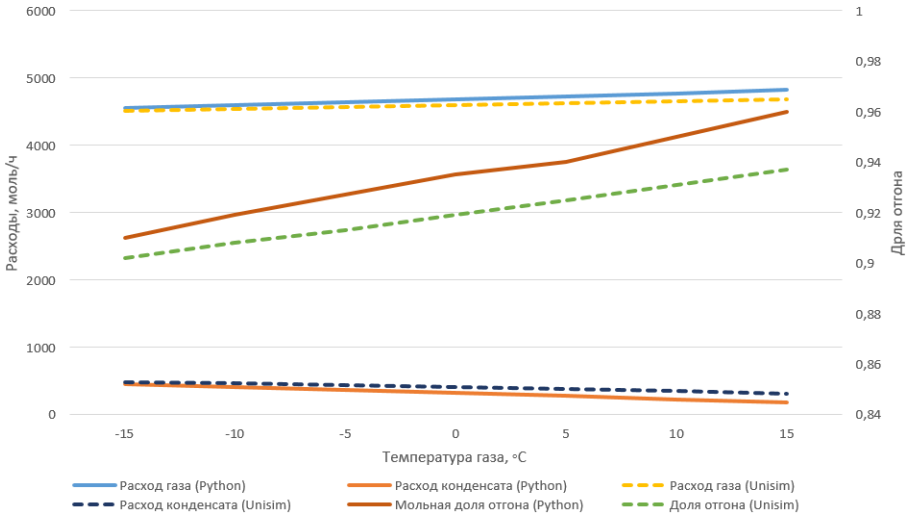


Рис. 2. *Зависимости расходов жидкости, газа и мольной доли отгона от температуры газа*

С целью импортозамещения и повышения эффективности работы отечественных установок ведется разработка собственной библиотеки компонентов химико-технических систем для расчета процессов низкотемпературной сепарации.

В работе проводилось моделирование процессов сепарации природного газа от конденсатов, выпадающих при определенных термобарических условиях.

Для расчета фазового и компонентного состава углеводородных смесей использовалось уравнение Пенга-Робинсона [2]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v \bullet (v-b) + b \bullet (v-b)} \qquad (1)$$

Все расчеты проводились в программе, написанной на языке программирования Python. В результате была получена зависимость расходов жидкости и газа, а также мольной доли отгона от состава газа (доли C_{3+}) – рисунок 1 и от температуры газа – рисунок 2.

Помимо сепарации в данный момент разрабатываются программы, позволяющие рассчитывать компрессоры, турбодетандеры, теплообменники и дроссельные устройства.

В будущем предполагается объединение созданных блоков в единую схему НТС и полный расчет параметров газа в процессе низкотемпературной сепарации, а также перевод расчетов в онлайн среду.

Список литературы

1. *Истомин В. А. Низкотемпературные процессы промысловой обработки природных газов. – М.: ИРЦ Газпром, 1999. – 76 с.*
2. *Николаев Е. В., Харламов С. Н. // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов, 2016. – Т. 237. – № 7. – С. 84–99.*

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Н. Н. Петрова

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

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

634034, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, nnp8@tpu.ru

В настоящее время большинство нефтяных месторождений находится на завершающей стадии разработки, что подразумевает высокую обводненность и вязкость добываемой продукции, отличающейся высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Для достижения товарных характеристик требуются значительные финансовые затраты на приобретение химических реагентов, оборудование и его эксплуатацию. В связи с вышеперечисленными проблемами возникает необходимость в разработке и применении альтернативных способов разрушения водонефтяных эмульсий, одним из которых является магнитная обработка [1].

Целью данной работы является исследование влияния постоянного магнитного поля на устойчивость водонефтяных эмульсий. Для проведения исследования был использованы водонефтяные эмульсии, полученные при интенсивном перемешивании 100 мл воды и 200 мл нефти. В данной работе были взяты нефти Соболиного и Столбового месторождений. Магнитная индукция применяемого магнитного поля равна 200 мТл. В качестве регулируемых параметров, влияющих на процесс разделения, были выбраны скоростной и температурный режимы магнитной обработки, а также предложены следующие варианты опытов:

- прокачивание образцов водонефтяной эмульсии с разными скоростями;
- предварительный или последующий нагрев образцов водонефтяной эмульсии при 50 °С в течение 20 минут и их прокачивание через магнитную установку с оптимальной скоростью.

Анализ результатов первого опыта (рис. 1) показал, что наиболее эффективное разделение наблюдается при применении «быстрой» магнитной обработки, эффективность которой составила 51,81 %, против 30,12 % у «медленной» обработки.

Анализ результатов второго опыта (рис. 2) показал, что эффективность магнитной обработки возрастает при предварительном нагреве

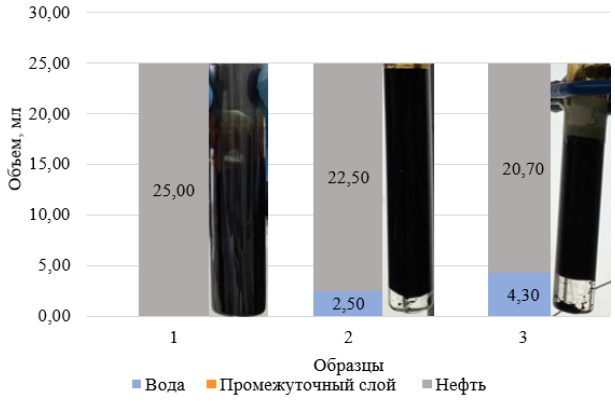


Рис. 1. *Результаты опыта с нефтью Соболиного месторождения: 1 – необработанная эмульсия; 2 – обработка 5 мл/мин и последующий нагрев; 3 – обработка 40 мл/мин и последующий нагрев*

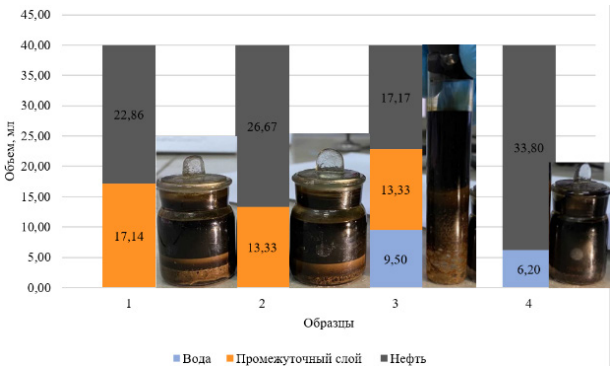


Рис. 2. *Результаты опыта с нефтью Столбового месторождения: 1 – необработанная эмульсия; 2 – обработка с последующим нагревом; 3 – обработка с предварительным нагревом; 4 – применение деэмульгатора*

образца. В образцах 1 и 2 наблюдается промежуточный губчатый слой, а слой воды отсутствует, что говорит о незавершившемся процессе коалесценции. В образце 3 наблюдается незначительное количество темных полупрозрачных пленок, губчатый слой и слой воды. Применение деэмульгатора (образец 4) дало наиболее четкое разделение, но количество выделившейся воды на 3,30 мл меньше, чем у образца 3. Эффективность магнитной обработки с предварительным нагревом составила 71,27 %, применения деэмульгатора – 46,52 %.

Таким образом, постоянное магнитное поле снижает устойчивость водонефтяных эмульсий и способствует их разрушению. Для интенсификации процесса коалесценции необходимы оптимальные скоростные и температурные режимы при определенной индукции магнитного поля и физико-химических свойств водонефтяной эмульсии. В результате исследования было выявлено, что эффективность магнитной обработки повышается с увеличением температуры и скорости перекачиваемой жидкости.

Список литературы

1. *Леонтьев А. Ю., Полетаева О. Ю., Шакирова Р. А., Хасанов И. И., Бабаев Э. Р. // НефтеГазоХимия, 2019. – № 3–4. – С. 18–22.*

ВЛИЯНИЕ БИОДОБАВОК НА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

К. А. Плетнева, А. А. Кибкало, Д. В. Истомина
Научный руководитель – к.т.н., ведущий научный сотрудник Н. С. Молокитина

Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН
г.Тюмень, ул. Малыгина, 86, sciensec@ikz.ru

Газовые гидраты – это твердые клатратные соединения, образующиеся при высоких давлениях и низких температурах из молекул воды и газа. Высокая емкость хранения природного газа в гидратной форме, а именно до 180 объемов природного газа на 1 объем гидрата, вызывает интерес к газогидратным технологиям не только как объект научного исследования, но и как перспективная технология транспортировки и хранения газа [1].

В настоящее время введены ограничения на выброс парниковых газов для промышленности, в том числе для компаний нефтегазового сектора. Используя газогидратные технологии, можно сократить выбросы попутного нефтяного газа в атмосферу, путем его перевода в гидратное состояние с целью транспортировки и/или локального энергообеспечения [2].

Проблемой развития газогидратных технологий является низкая скорость роста гидрата метана. На сегодняшний день существует множество способов решения данной проблемы, такие как использование ПАВ и других добавок, ускоряющих образование гидрата, увеличение площади поверхности контакта газ-вода, как дисперсный лед [3]. Недавно было показано, что в дисперсном замороженном растворе поливинилового спирта (ПВС) скорость роста и степень конверсии гидрата выше, чем в молотом льду и растворах ПАВ (табл. 1). Такое увеличение скорости роста гидрата метана объяснялось наличием незамерзшей воды при отрицательной температуре близкой к температуре плавления льда, что характерно для вязких растворов, в том числе и для ПВС.

Таблица 1. Степень перехода воды в гидрат за 200 минут

Название	Концентрация, %	Степень перехода в гидрат (за 200 мин), %
ПВС	3	91,6
Лед	–	18,7

В данной работе было исследовано поведение образцов замороженных молотых растворов ПВС (3 мас %), соевого лецитина (2 и 3 мас %) и льда методом ЯМР релаксометрии при температурах близких к температуре плавления льда. Размер частиц в исследуемых образцах задавал-

ся просеиванием лабораторными ситами и составлял 80–140 мкм.

Определение количества объемной воды производилось при помощи импульсного релаксометра Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц и приставки BVT 300, обеспечивающей возможность проведения ЯМР измерений при отрицательных температурах до –176 °С.

На основании данных, полученных методом ЯМР, были рассчитаны массовые доли объемной воды m_i/m_{max} для образцов, выдерживающихся при постоянной температуре 0,5 °С (рис. 1). Исходя из данных, представленных на рис. 1, видно, что добавка соевого лецитина, как и ПВС, приводит к увеличению скорости появления объемной воды в образце по сравнению с молотым льдом. Ранее было предположено, что наличие объемной воды приводит к увеличению скорости роста гидрата метана из замороженных молотых растворов ПВС. В связи с этим можно предположить, что для систем со скоростью плавления выше, чем у льда, может так же наблюдаться увеличение скорости роста гидрата. На основании проделанной работы,

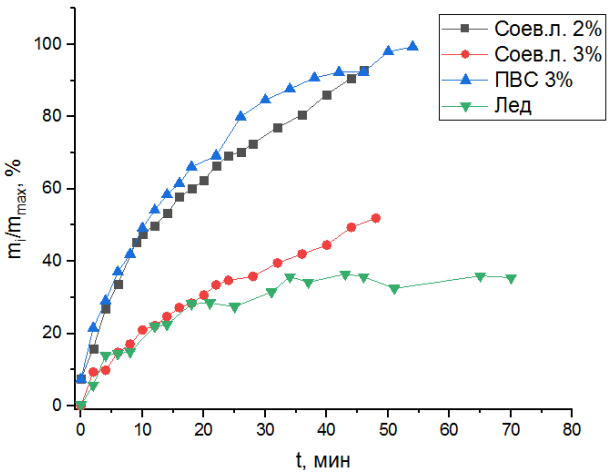


Рис. 1. *Массовая доля объемной воды в замороженных молотых растворах при выдерживании их при постоянной температуре 0,5 °С.*

можно считать соевый лецитин перспективным для использования в качестве промотора гидратообразования. Для проверки данного предположения необходимо провести дополнительные исследования.

Работа выполнена при поддержке госзадания № 122011400146-6.

Список литературы

1. *Dendy E. S. // Nature, 2003. – V. 426. – 353–359 p.*
2. *Linga P. // Applied Energy, 2018. – № 216. – 262–285 p.*
3. *Partoon B., Javanmardi J. // Chem. Eng. Data, 2013. – V. 58. – 501−509 p.*

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

М. Д. Ревина, А. Орешина
Научные руководители – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина; к.т.н. Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Mdr11@tpu,

Каталитический крекинг – сложный каталитический процесс, не всегда можно предугадать выход и состав продуктов, ведь состав сырья различен. Для точных результатов необходима математическая модель, которая учитывает изменение фракционного и группового состава сырья и пригодна для прогнозирования октанового числа бензиновой фракции и других важных параметров процесса каталитического крекинга [1].

Целью данной работы стало прогнозирование показателей каталитического крекинга с применением математической модели.

Гидроочищенный вакуумный газойль подвергают каталитическому крекингу с использованием цеолитсодержащего катализатора при температуре 480–540 °С, давлении 0,1–0,3 МПа и массовой скоростью подачи сырья 12,2–20 $ч^{-1}$. Схема механизма целевой реакции крекинга приведена на рис. 1.

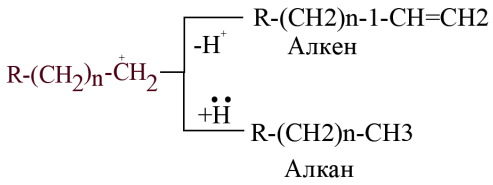


Рис. 1. *Схема механизма целевой реакции каталитического крекинга*

Для достижения поставленной цели были проведены прогнозные расчеты с применением математической модели процесса каталитического крекинга, разработанной в Национальном исследовательском Томском политехническом университете [1]. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Наилучшие показатели октанового числа и выхода стабильного бензина достигаются в интервале температур каталитического крекинга от 529 до 540 °С при температуре сырья 300 °С при постоянном составе сырья.

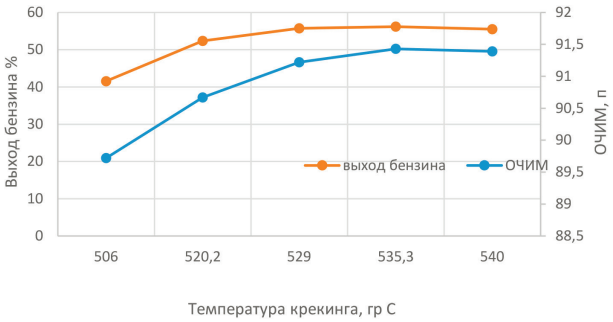


Рис. 2. *Зависимость октанового числа и выхода стабильного бензина крекинга от температуры*

Экономическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования выхода стабильного бензина с более высоким октановым числом в технологии глубокой переработки нефтяного сырья с применением разработанной модели, а также в возможности оптимизации процесса путем корректировки технологического режима.

Список литературы

1. *Ивашкина Е. Н., Иванчина Э. Д., Назарова Г. Ю., Орешина А. А., Калиев Т. А. // Деловой журнал Neftegaz.RU, 2020. – № 10 (106). – С. 50–56.*

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ МОТОРНОГО МАСЛА

А. В. Сапрыгина, И. А. Богданов
Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР ТПУ И. А. Богданов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, avs303@tpu.ru

Надёжность и выносливость технологического оборудования и механизмов в значительной степени зависит от используемых смазочных материалов.

Известно, что для улучшения различных свойств моторных масел используются специальные присадки. Смазывающие присадки – улучшают смазывающие свойства, моющие – обеспечивают промывку моторных систем от нагара, депрессорные – используются для предотвращения замерзания моторного масла и т. д.

В данной работе исследовано влияние депрессорной присадки на температуру застывания моторных масел различного состава, проведен сравнительный анализ температуры застывания масел до и после добавления присадки.

Для исследования были взяты три образца моторных масел: МОТО2Т – моторное масло, предназначенное для использования в двухтактных бензиновых двигателях транспортных средств, садовой техники и ручного мотоинструмента; 80W-85 – трансмиссионное масло, а также образец компрессорного минерального масла.

Концентрация используемой депрессорной присадки составила 0,1 мл на 100 мл образца. Температура застывания образцов в работе определялась согласно [1], результаты отражены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения температуры застывания

Образец масла	MOTO2T	80W-85	Компрессорное минеральное
Температура застывания без присадки, °С	–7	–17	–13
Температура застывания с присадкой, °С	–16	–20	–36

Таблица 2. Плотность исследуемых образцов масел

Образец масла	MOTO2T	80W-85	Компрессорное минеральное
Плотность, г/см^3	0,8825	0,8831	0,8559

Исходя из результатов, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, что температура застывания моторного масла 80W-85 после добавления депрессорной присадки изменилась незначительно (снижение на 3 °С), в то время как температура застывания образцов компрессорного масла и масла MOTO2T на порядок улучшила свои значения (компрессорное масло – снижение на 23 °С, масло марки MOTO2T – снижение на 9 °С).

Разность в изменении температуры застывания обусловлена различием состава масел. Косвенным показателем состава масла можно считать плотность. В таблице 2 представлена плотность трех образцов масел при температуре 20 °С, определенная согласно [2].

На основе данных, представленных в таблице 2, можно прийти к следующему выводу: чем легче масло – тем выше эффективность присадки в отношении температуры застывания масла и наоборот, чем тяжелее образец – тем незначительнее изменение температуры застывания при добавлении депрессорной присадки.

Список литературы

1. *ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» – М.: Стандартинформ, 2006. – 9 с.*
2. *ISO 12185:1996 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки» [Электронный ресурс] – Электрон. дан., 2020. – Режим доступа: https://www.iso.org.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

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

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

Спрос на мировом рынке ПАВ и моющих средств постоянно возрастает [1]. Нельзя отрицать факт того, потребители стали тщательнее следить за гигиеной, а санитарной обработке помещений уделяется большее внимание, ввиду санитарно-эпидемиологической обстановки во всем мире.

Целью настоящей работы является математическое моделирование процесса сульфирования линейных алкилбензолов с применением ранее разработанной математической модели [1].

Сама математическая модель и ее программная реализация позволяют учесть процесс массопереноса вещества из газовой фазы в жидкую, гидродинамику пленочного течения ЛАБ, тепловые процессы. При этом результаты расчета соответствуют действительным данным с допустимой погрешностью.

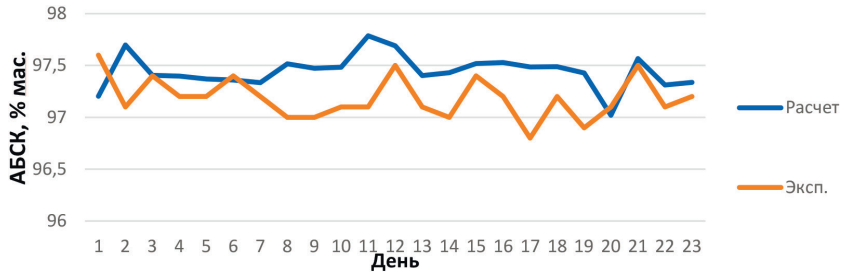


Рис. 1. *Расчетное и экспериментальное содержание целевого продукта*

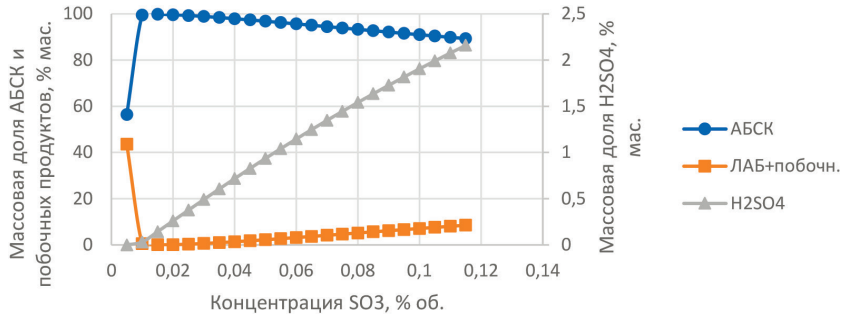


Рис. 2. *Влияние концентрации серного ангидрида в исходной газовоздушной смеси на состав продукта*

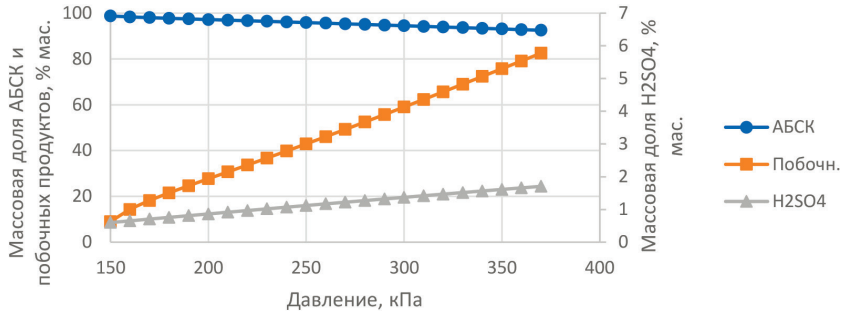


Рис. 3. *Влияние на состав продукта*

Состав исходной смеси воздуха и серного ангидрида напрямую влияет на скорость процесса сульфирования. При увеличении концентрации SO_3 при тех же значениях объемного расхода газа происходит как увеличение мольного соотношение ЛАБ : SO_3, так и увеличение скорости диффузии серного ангидрида в жидкую фазу. Выход и доля целевого продукта с увеличением концентрации снижается. При этом при недостаточной концентрации кол-во вступающего во взаимодействие SO_3 резко уменьшается.

Давление в реакторе так же оказывает воздействие на процесс, которое схоже с рассмотренным ранее влиянием концентрации, так как в процессе участвует газ. С увеличением давления движущая сила массопереноса – разность концентраций растет, но более высокое давление подразумевает меньшую линейную скорость газовой фазы, из-за чего уменьшается коэффициент массопереноса, и как следствие вступающего во взаимодействие SO_3 снижается.

Помимо всего прочего, возможно проведение и других исследований с применением данной модели, что позволяет разработать мероприятия по оптимизации работы действующих процессов в производстве.

Список литературы

1. *Иванчина Э. Д., Ивашкина (Михайлова) Е. Н., Долганов И. М., Долганова (Шнидорова) И. О., Солопова А. А., Сладков Д. Ю. Создание математической модели плёночного реактора сульфирования линейного алкилбензола с учётом массопереноса // Нефтепереработка и нефтехимия, 2021. – № 8. – С. 42–47.*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПРИ СУЛЬФИРОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. А. Солопова, И. О. Долганова, И. М. Долганов, Е. Н. Ивашкина
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник ОХИ ИШПР И. О. Долганова

Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, anastasiasolopova@ro.ru

Сульфонаты, полученные сульфированием органического сырья применяются главным образом в различных бытовых моющих средствах. При этом линейные алкилбензолсульфонаты, получаемые сульфированием линейных алкилбензолов являются наиболее распространенным сырьем при производстве синтетических моющих средств.

В настоящее распространено проведение процессов сульфирования ЛАБ с различной длиной цепи в пленочных реакторах.

Целью настоящей работы является установление возможности расширения диапазона сульфируемых агентов в рамках конкретного технологического объекта с использованием метода математического моделирования.

Объект исследования. Сульфирование сырья осуществляется серным ангидридом. Жидкое сырье подается сверху реактора и стекает по его стенкам в виде пленки толщиной 1,5 мм. В настоящее время используется смесь ЛАБ со средней молекулярной массой 356 г/моль (сырье II в табл. 1).

Состав сырья. В работе рассматривается возможность сульфирования трех видов сырья различного состава: в сырье I преобладает ЛАБ с длиной боковой цепи С12; сырье II состоит преимущественно из линейных алкилбензолов с длиной боковой цепи С22; в сырье III наиболее высокое содержание ЛАБ с длиной боковой цепи С20 и С21; в сырье IV преобладают диазамещенные алкилбензолы с двумя линейными боковыми цепями С11.

В таблице 1 представлены молекулярные массы и результаты расчета тепловыделения для исходного и исследуемых видов сырья.

Таблица 1. Результаты расчета тепловыделения для разных видов сырья

Сырье	Молекулярная масса, г/моль	Тепловыделение, МДж/ч
I	242	1775,0
II	356	1212,3
III	386	1130,2
IV	398	1085,0

Наибольшее выделение тепла характерно для реакций сульфирования с участием сырья II типа. Это связано с тем, что данный вид сырья характеризуется меньшим молекулярным весом, по сравнению с другими видами.

Расчеты производились с применением разработанной математической модели [1]. При моделировании процесса сульфирования длинноцепочечных линейных алкилбензолов предполагается, что сырье стекает по стенкам реактора с толщиной пленки 1,5 мм. Таким образом, в качестве гидродинамической модели была выбрана модель идеального вытеснения, тепловой режим адиабатический. При проведении численных исследований были проведены расчеты,

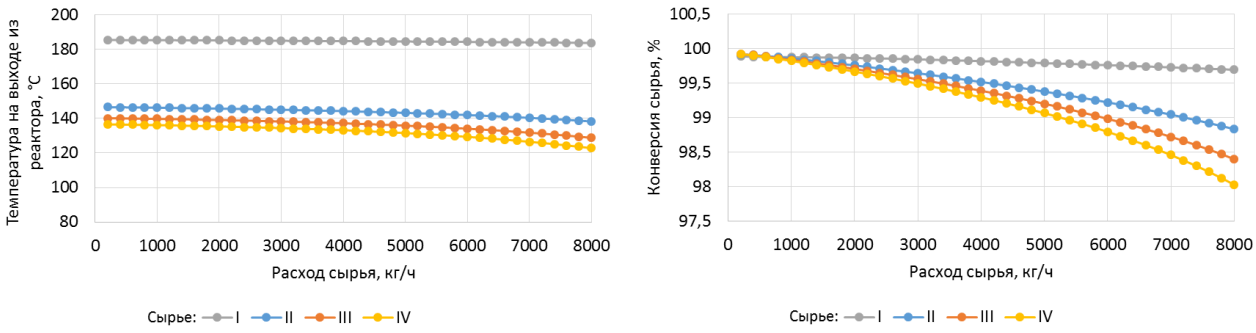


Рис. 1. *Влияние расхода сырья на температуру на выходе из реактора и степень превращения ЛАБ*

при которых варьировался расход сырья, подаваемого в реактор в диапазоне 200–8000 кг/час.

Результаты расчета представлены на рисунке 1. Данные результаты показывают влияние расхода сырья на выходную температуру и степень превращения на выходе из реактора при использовании в качестве разбавителя фракции 85–140 °С.

Таким образом, максимальная конверсия сырья 99,7 % достигается для сырья I при расходе сырья 8000 кг/час, наименьшая при таком же расходе – 98 % для сырья IV. Это объясняется увеличением молекулярной массы сырья. В одинаковом объеме содержится меньше моль сырья IV, чем сырья I, происходит меньшее тепловыделение, и скорость реакций снижается. При увеличении расхода сырья наблюдается снижение температуры на выходе из реактора и степени превращения ЛАБ, что связано с уменьшением времени контакта реагентов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МД-4011.2021.4 и гранта РФФИ 20-38-90103.

Список литературы

1. *I. Dolganova, E. Ivanchina, I. Dolganov, E. Ivashkina, A. Solopova, Modeling the multi-stage process of the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing, Chem. Eng. Res. Des. 147 (2019). – 510–519.*

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ СМЕСИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА И ПРЯМОГОННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Д. В. Соснина, И. А. Богданов
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина

Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, dariasosna@mail.ru

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

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

Цель работы – исследование целесообразности совместной переработки на цеолитном катализаторе смеси растительного масла и прямогонного ДТ.

Процесс совместной переработки смеси ДТ и 50 % об. подсолнечного масла (ПМ) осуществлялся на лабораторной каталитической установке «CATACON» при следующих технологических параметрах: температура процесса 475 °С, давление 0,35 МПа, расход сырья 0,5 мл/мин, объем катализатора в реакторе 10 см^3.

Для исследования целесообразности добавления ПМ к ДТ при переработке на цеолите были определены физико-химические свойства (плотность, кинематическая и динамическая вязкости), низкотемпературные характеристики (температура помутнения, предельная температура фильтруемости (ПТФ), температура застывания), а также фракционный состав продукта переработки.

Результаты определения физико-химических свойств полученного продукта показали, что плотность при 15 °С составила 842,7 кг/м^3, кинематическая и динамическая вязкости 1,52 мм^2/с и 1,28 мПа•с, соответственно.

По значению кинематической вязкости полученный в ходе каталитической переработки продукт соответствует требованиям [3] для арктической марки ДТ (требования – 1,5–4,0 мм^2/с), а по значению плотности – зимней марке ДТ (требования – не более 843,4 кг/м^3).

Результаты определения низкотемпературных характеристик показали, что полученный продукт не мутнеет и не застывает при темпера-

Таблица 1. Фракционный состав полученного продукта переработки

Доля отгона, % об	Температура, °С									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	42	102	128	147	175	212	255	289	327	360

туре –70 °С. ПТФ продукта переработки смеси ДТ и 50 % об. ПМ также ниже –70 °С, что соответствует требованиям для арктической марки ДТ (требования – ПТФ не выше –45 °С) [3].

В таблице 1 представлены результаты определения фракционного состава продукта переработки смеси ДТ и 50 % об. ПМ на цеолитном катализаторе.

Как можно видеть из результатов, представленных в таблице 1, 50 % об. продукта перегоняются при температуре 212 °С, что соответствует требованиям [3] для арктической марки ДТ (требования – 50 % об. перегоняются при температуре не выше 255 °С).

Таким образом, было показано, что совместная переработка подсолнечного масла и ДТ на цеолитном катализаторе является целесообразной, позволяет вовлекать возобновляемые компоненты (до 50 % об.) и получать продукты, соответствующие требованиям, предъявляемым к низкозастывающим маркам ДТ.

Список литературы

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

ВЛИЯНИЕ n-C_4H_{10} НА ВЫДЕЛЕНИЕ Xe ИЗ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Е. А. Степанова, А. Н. Петухов, М. С. Сергеева, Н. А. Мохначев
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Н. Петухов

Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева
Нижний Новгород, Нижегородская обл., ул. Минина, 24, nntu@nntu.ru

Ксенон (Xe) – это инертный газ, который имеет широкий круг применения [1]. Например, он может быть использован в медицине в качестве идеального анестезирующего вещества, в создании источников света, так как свет от ламп с ксеноном гораздо ярче, чем от ламп накаливания, что делает их востребованными в автомобильной промышленности, также ксенон применяют в качестве рабочего тела в ионных и плазменных реактивных двигателях в космической промышленности.

В отличие от метода низкотемпературной конденсации получения ксенона из окружающего воздуха, рассматриваемый метод газогидратной кристаллизации позволяет добывать этот компонент из природного газа, где его содержание выше на 4 порядка. В таком способе молекулы ксенона при определенных давлении и температуре адсорбируются в полости, состоящие из молекул воды, что позволяет разделять и транспортировать газ.

Было проведено математическое моделирование процесса газогидратной кристаллизации с целью определения влияния различных концентраций компонентов на коэффициент газогидратного распределения Xe.

На рисунке 1 приведены графики смоделированных коэффициентов газогидратного распределения ксенона от температуры и концентрации n-C_4H_{10} при давлениях 40 и 80 бар – диапазон давлений, при которых природный газ поступает на перерабатывающие установ-

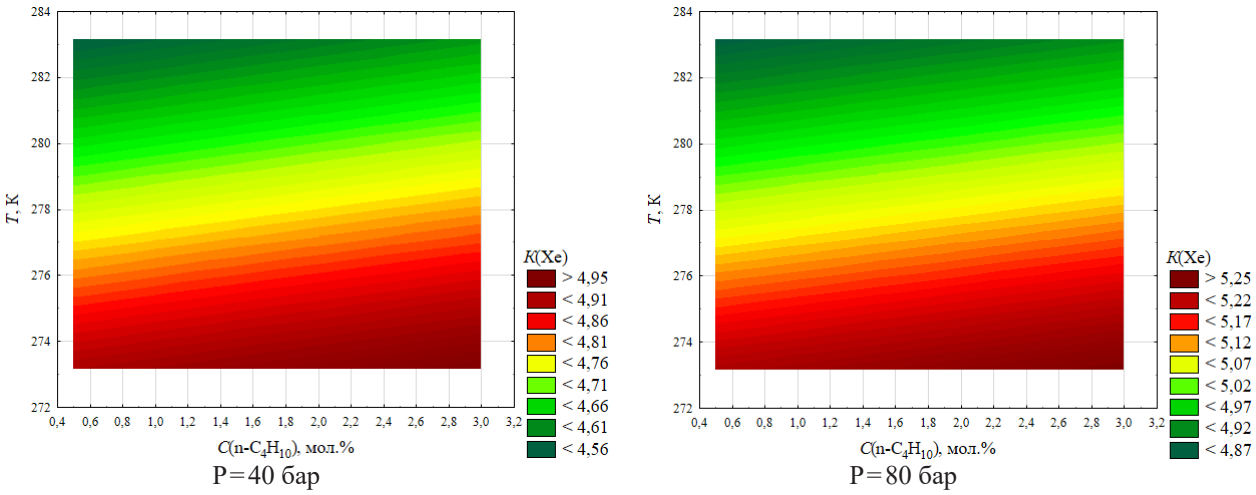


Рис. 1. *Графики влияния концентрации n-C_4H_{10} и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения Xe*

ки [2]. Исследовалась газовая смесь с составом, приближенным к составу природного газа: CH_4 (80,05 мол. %) / C_2H_6 (8 мол. %) / C_3H_8 (0,5 мол. %) / n-C_4H_{10} (3 мол. %) / N_2 (3 мол. %) / CO_2 (5 мол. %) / H_2S (0,3 мол. %) / Xe (0,15 мол. %). Содержание n-C_4H_{10} изменяли от 0,50 до 3,00 мол. %. Нормировка газовой смеси осуществлялась по CH_4.

Компоненты газовой смеси, в зависимости от диаметров молекул могут занимать большие и малые полости. Так, например, молекулы C_3H_8 и n-C_4H_{10} могут адсорбироваться только в большие полости из-за своего большого диаметра. Молекулы ксенона заполняют, в основном, малые полости и имеют меньший радиус по сравнению с n-C_4H_{10} (4,58 Å и 7,10 Å соответственно), который, в свою очередь, адсорбируется в большие полости [3].

Из полученных результатов следует, что компонент n-C_4H_{10} почти не влияет на коэффициент газогидратного распределения Xe. Это связано с тем, что компонент n-C_4H_{10} может влиять на замещение молекулами только больших полостей.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-79-20286.

Список литературы

1. *Hassanpouryouzband A. et al. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chem. Soc. Rev., 2020. – Vol. 49. – P. 5225–5309.*
2. *Фык М. И., Хрипко Е. И. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. – Харьков: Фолио, 2015. – 301 с.*
3. *Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 752 p.*

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Д. О. Судаков
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, dos12@tpu.ru

В настоящее время в промышленности наиболее распространенным процессом удаления гетероатомов из нефтяного сырья является процесс гидроочистки. Он позволяет получать топливо требуемого качества и является гидрооблагораживающим процессом на нефтеперерабатывающих заводах. В последнее время актуальность процесса гидроочистки очень высока, так как наблюдается тенденция к тому, что в пе-

Таблица 1. Содержание гетероатомных соединений в вакуумном газойле

Дата отбора пробы	Содержание, мас. %					
	$S_{общ}$	БТ	ДБТ	$N_{общ}$	БХ	ДБХ
исходный вакуумный газойль						
06.01.2021	1,589	0,6287	5,7404	0,620	0,1984	1,4282
09.01.2021	1,611	1,5174	5,7281	0,733	0,3961	1,4366
23.09.2021	1,794	0,9608	7,2879	0,633	0,3636	1,3488
гидроочищенный вакуумный газойль						
06.01.2021	0,126	0	0,2952	0,465	0,1895	1,1043
09.01.2021	0,124	0	0,4962	0,588	0,3840	1,1108
23.09.2021	0,122	0	0,5520	0,452	0,3472	1,0429

БТ – бензотиофены, ДБТ – дибензотиофены; БХ – бензохинолины, ДБХ – дибензохинолины.

реработку вовлекается все более тяжелое сырье, в частности, вакуумный газойль.

В большей мере процесс гидроочистки нацелен на удаление серосодержащих соединений в составе сырья, однако данный процесс необходимо рассматривать в комплексе с удалением азотсодержащих соединений. Известно, что азотсодержащие соединения блокируют активные центры катализатора, тем самым препятствуя гидрированию/гидрогенолизу серосодержащих соединений.

Таким образом, целью данной работы было рассмотреть комплексное удаление как серо-, так и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля.

Объектом исследования являлся вакуумный газойль до и после процесса гидроочистки. Данный образец был взят с секции гидроочистки вакуумного дистиллята одного из российских нефтехимических заводов.

Условия проведения процесса: давление 0,4–0,8 МПа, температура 350–450 °С, объемная скорость 0,8–1,2 $ч^{-1}$, циркуляция ВСГ 360–600 $м^3/м^3$ сырья, концентрация водорода в циркуляционном газе не менее 95 % (об.), при этом содержание в нем сероводорода после метилдиэтаноламиновой очистки не более 0,003 % (об.).

В качестве катализаторов использовалась смесь, состоящая из нескольких слоев основного катализатора, в качестве которого применяется высокоэффективный кобальт молибденовый катализатор: форма четырехлистник, номинальный размер 2,4 мм × 2,8 мм.

Для определения серосодержащих соединений вакуумного газойля использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S и Хроматограф «Кристалл-200М» с кварцевой капиллярной колонкой 25м × 0,22 мм, со стационарной фазой SE-54. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД) линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин.

Выделение азотсодержащих соединений из образца вакуумного газойля проводили по методике, описанной в литературе [1].

Результаты представлены в таблице 1.

Степень удаления серы в процессе гидроочистки составила 92–93 % мас. Соединения бензотиофенового ряда удаляются полностью, остаточное содержание серы в гидроочищенном образце вакуумного газойля представлено гомологами дибензотиофенов.

Степень удаления азотсодержащих соединений оставила 25–28 % масс. Среди азотистых оснований легче подвергаются гидроочистке дибензохинолины, бензохинолины практически не претерпевают изменений.

Таким образом, удаление серы происходит более эффективно, по сравнению с азотом.

Список литературы

1. *Герасимова Н. Н. Азотсодержащие основания смол тяжёлой нефти Усинского месторождения / Н. Н. Герасимова, А. С. Классен, Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко // Химия в интересах устойчивого развития, 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМЕСЕЙ-ИНГИБИТОРОВ ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СМОЛ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

В. Е. Тарасов, К. Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К. Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vet8@tpu.ru

В связи с истощением запасов легкой нефти в разработку вовлекается все более тяжелое сырье, основной сложностью использования которого является образование осадка асфальтеновых агрегатов на стенках технологического оборудования и скважин. Возникший вопрос стабилизации нефтяной дисперсной системы (НДС) может быть решен путем ингибирования процессов агрегации асфальтенов.

Согласно теории строения НДС [1], асфальтены существуют в нефти в виде твердых частиц, стабилизированных оболочками из молекул нефтяных смол, препятствующих их агрегации. Следовательно, повысить устойчивость НДС можно введением дополнительного количества нативных смол. Практически данная теория была подтверждена в работе [2], где введение смесей-ингибиторов на основе двух фракций нативных смол в высоковязкую нефть приводило к повышению устойчивости НДС.

Цель работы – изучение ингибирующей способности природных нефтяных смол на процесс осаждения асфальтенов.

В качестве объекта исследования выбрана нефть Верхнесалатского месторождения.

Смеси готовились из выделенных ранее нефтяных смол, разделенных экстракцией на бензоловые и спирт-бензоловые. Первая серия смесей характеризуется наличием в составе только бензоловых смол, вторая – только спирт-бензоловых, в третьей серии использованы обе фракции смол в равной пропорции, в четвертой серии количество спирт-бензоловых смол двукратно превышает количество бензоловых.

Вещественный анализ был выполнен с использованием «холодного» метода Гольде.

На Рисунке 1 представлены результаты исследования компонентного состава образцов при введении различных смесей-ингибиторов в сравнении с исходной нефтью. Видно, что при введении смесей-ингибиторов достигается снижение содержания экстрагируемых асфальтенов от 53 до 88 % в зависимости от состава используемого ингибитора, что прямо свидетельствует о возрастании агрегативной устойчивости НДС. Наблюдается резкое снижение экстрагируемых бензоловых смол, обладающих схожим с асфальтенами строением, – до 53 %. При этом уменьшение выхода спирт-бензоловых смол (выполняют функцию сольватной оболочки ССЕ) не так значительно – до 17 %. В следствии непосредственного влияния смесей на НДС на молекулярном уровне, устойчивость полученных систем «НДС+ингибитор» сохраняется в течении длительного времени.

Таким образом, внесение в НДС смесей-ингибиторов на основе природных нефтяных смол приводит к изменению компонентного состава, и, как следствие, повышению агрегативной устойчивости.

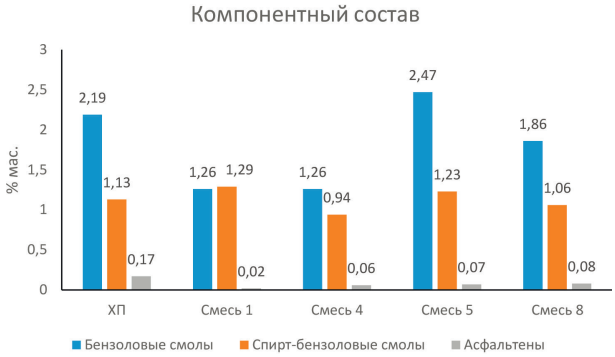


Рис. 1. *Изменение компонентного состава образцов*

Список литературы

1. *Yen T. F. // Energy Sources,Part ARecovery-,Utilization, and Environmental Effects, 1974. – V. 1. – № 4. – 447–463 p.*
2. *К. Б. Кривцова, А. Д. Стреляев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2021. – № 1. – С. 20–22.*

УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВВОДА ДЕПРЕССОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЖСЕЗОННОГО И ЗИМНЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

К. М. Титаев, И. А. Богданов, М. В. Киргина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина 30, kmt5@tpu.ru

Дизельное топливо (ДТ), в зависимости от условий применения делят на марки: летнее (Л) – используется при температуре воздуха выше –5 °С; межсезонное (Е) – при температуре выше –15 °С; зимнее (З) – рекомендуют использовать в интервале температур от –25 до –35 °С, а арктическое ДТ (А) – возможно эксплуатировать при температурах до –45 °С.

Цель данной работы: исследовать возможность получения более низкозастывающей марки ДТ, с помощью увеличения температуры ввода депрессорной присадки.

Для проведения исследования были приготовлены смеси двух прямогонных ДТ ($ДТ_1$ и $ДТ_2$) с коммерческой депрессорной присадкой

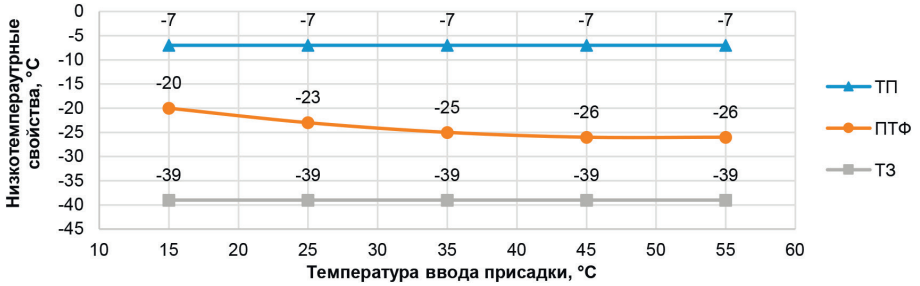


Рис. 1. *Результаты определения низкотемпературных свойств $ДТ_1$ в зависимости от температуры ввода депрессорной присадки*

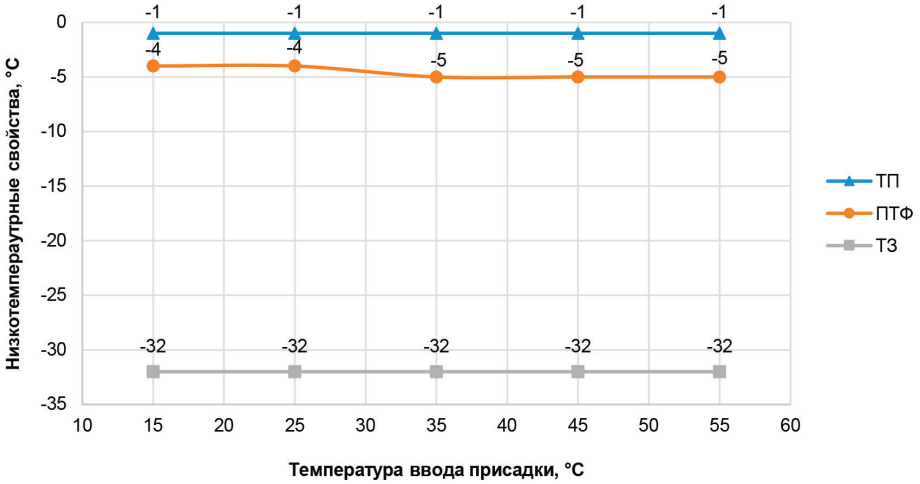


Рис. 2. *Результаты определения низкотемпературных свойств $ДТ_2$ в зависимости от температуры ввода депрессорной присадки*

при температурах ввода от 15 до 55 °С, с шагом в 10 °С.

Концентрация присадки в смесях соответствует рекомендациям, указанным производителем (0,26 мл на 100 мл ДТ).

Смеси приготавливались в колбах, закрытых пробкой с термометром, путём термостатированния образца в течение 30 минут до заданной температуры и вводом депрессорной присадки. Далее полученные смеси остужали до комнатной температуры.

Температуру помутнения (Тп), температуру застывания (Тз) и предельную температуру фильтруемости (ПТФ) определяли согласно [1–3].

Низкотемпературные свойства полученных смесей представлены на рисунках 1–2.

Из рисунков видно, что изменение температуры ввода депрессорной присадки не оказывает влияние на температуру помутнения и температуру застывания для обоих образцов ДТ.

ПТФ с ростом температуры ввода депрессорной присадки снижается на 6 °С для образца $ДТ_1$ (что позволяет получить из межсезонное ДТ – зимнее), и на 1 °С для образца $ДТ_2$ (что позволяет получить из некондиционного ДТ – летнее) Отметим, что без присадки ПТФ образца $ДТ_1$ составляла –5 °С, $ДТ_2$ – 0 °С.

Таким образом показано, что при увеличении температуры ввода депрессорной присадки, возможно получение ДТ с улучшенными низкотемпературными характеристиками, однако данный эффект возможен только в том случае, если присадка в принципе эффективна в отношении ПТФ исследуемого образца.

Список литературы

1. *ГОСТ 5066-2018 «Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания». – Москва: Стандартинформ, 2019. – 14 с.*
2. *ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре». – Москва: Стандартинформ, 1992. – 16 с.*
3. *ГОСТ 20287-91«Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». – Москва: Стандартинформ, 2006. – 9 с.*

ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТОРФА

Н. Д. Уржумова, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ Ю. В. Передерин

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, Томск, Томская обл., 634050, ndu1@tpu.ru

Торф относится к возобновляемым органическим веществам сложного состава, которые образуются при разложении болотистых растений. Он имеет высокую ценность для агрохимической и химической промышленностей. Глубокая переработка торфа является одним из самых простых и выгодных, с экономической точки зрения, производств.

Существуют различные методы переработки: газификация – нагрев торфяных масс для получения углеводородного материала, гидролиз – взаимодействие с водой и другими реагентами для получения гуминовых кислот и гуматов, получение гранул – получение торфяных пеллет. В основном, продуктами переработки торфа являются удобрения [1–2].

Наиболее эффективная и легко осуществимая переработка торфяных масс – это гидролиз.

В данной работе были произведены эксперименты по получению гуминовых кислот из торфа по известному патенту, но с изменением концентрации перекиси водорода.

Технология используется для получения стимулятора роста растений, включает взаимодействие 1,5 торфа и воды до достижения гидромодулята 9,5 : 1, с последующим добавлением водного 25 % раствора аммиака объемом 150 мл и 30 % перекиси водорода порциями по 50 мл каждые 3 минуты при нагревании, отделение жидкой фазы и ее сушку, после достижения гидромодулята подвергают механоактивации в роторно-пульсационном аппарате, при показании

частотного регулятора аппарата 50 Гц по замкнутому контуру в течение 3 минут [3].

Исходя из полученных данных, был построен график зависимости концентрации гуматов и гуминовых кислот от времени отбора пробы (рисунок 1).

Можно сделать вывод, что добавление перекиси водорода влияет на концентрацию гуминовых кислот. Наблюдается снижение концентрации в пробе 4. Падение связанно с тем, что начинается окислительная деструкция гуминовых кислот, так как дополнительные порции перекиси усиливают процессы окислительной деструкции, тем самым снижая выход гуминовых кислот.

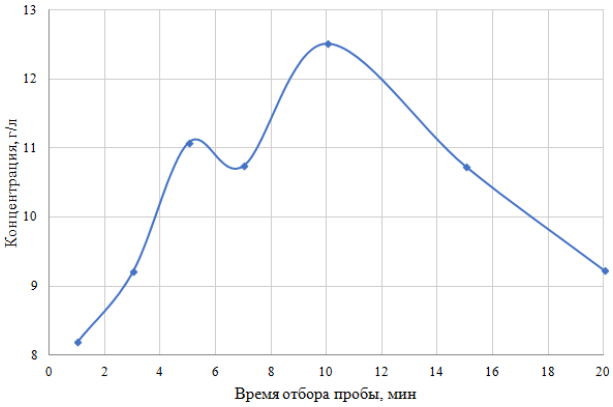


Рис. 1. *Зависимость концентрации гуматов и гуминовых кислот от времени отбора пробы*

Список литературы

1. *Штин С. М. Гидромеханизированная добыча торфа и производство торфяной продукции энергетического назначения. – М.: Горная книга, 2012.*
2. *Пат. RU 2259385 Рос.Федерация: МПК C10F7, C05F11/02. Способ переработки торфа / А. И. Подзоров., В. А. Котельников. – № 2004107101/12; заявл. 11.03.2004; опубл. 27.08.2005. – 6 с.*
3. *Пат. 2748166 Рос.Федерация: МПК C05F 11/02. Способ получения стимулятора роста растений / Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева, А. С. Кантаев, Н. В. Чухарева, А. Ф.Монастырев, И. Г. Зимина. – № 2020133643; заявл. 14.10.2020; опубл. 20.05.2021. – 5 с.*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ C_{2+}-АЛКАНОВ НА НАНЕСЕННЫХ Rh-КАТАЛИЗАТОРАХ

А. С. Урлуков, Д. И. Потемкин, С. И. Усков, П. В. Снытников
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Д. И. Потемкин

ФГБУН Федеральный исследовательский центр
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5, aurlukov@mail.ru

Эффективная утилизация попутного нефтяного газа (ПНГ) является актуальной проблемой современной нефтегазовой отрасли России. В состав ПНГ, помимо метана, входят тяжелые C_{2+}-алканы, которые не позволяют напрямую использовать ПНГ в качестве топлива или транспортировать его на нефтеперерабатывающие заводы, вследствие их конденсации в трубопроводах. Поэтому на многих месторождениях реализуется сжигание ПНГ на факелах, что отрицательно сказывается на экологической ситуации в районе нефтедобычи. Однако существует несколько возможных вариантов эффективной утилизации ПНГ.

На данный момент одним из наиболее удобных путей полезной утилизации ПНГ является его использование непосредственно на месторождении для выработки электричества или тепла. Однако для достижения необходимых характеристик (теплота сгорания, метановое число, число Воббе) получаемого топлива необходимо использовать каталитическую низкотемпературную паровую конверсию (НТПК) C_{2+}-алканов, входящих в состав ПНГ. Этот процесс позволяет уменьшить концентрацию «жирных» углеводородов, увеличить мольную долю метана, и, таким образом, повысить теплотворную спо-

собность и метановое число получаемого топливного газа [1].

Методом сорбционно-гидролитического осаждения была приготовлена серия 1 масс. % Rh-катализаторов, нанесенных на разные коммерческие носители: $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Y_{0,05}La_{0,05}Ce_{0,4}Zr_{0,5}O_2$, γ-Al_2O_3 и TiO_2 (рутил). Главная идея этого метода синтеза катализаторов заключается в том, чтобы приготовить раствор, содержащий соль родия (III) и щелочной агент (карбонат натрия), который является метастабильным при комнатной температуре по отношению к гомогенному осаждению гидроксида родия (III), однако при внесении носителя в эту систему инициируется гидролиз родия (III) и гетерогенное нанесение частиц получаемого гидроксида металла, что приводит к его равномерному осаждению на поверхности носителя [2]. Далее получаемый гидроксид родия (III) на поверхности носителя восстанавливается до металлического родия в токе водорода при температуре дальнейшей работы катализатора в реакции НТПК «жирных» углеводородов.

Свойства приготовленных катализаторов были исследованы в НТПК пропана в избытке метана (модельный ПНГ) при температурах 200–400 °C. Эксперименты проводились в кварцевом U-образном реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора. Скорость потока реакционной смеси задавалась равной 2500 мл • $ч^{-1}/г_{cat}$. Концентрации реагентов и продуктов определяли с помощью хроматографа Хромос ГХ-1000, оборудованного двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором. Катализаторы были активны и стабильны и обеспечивали полную конверсию C_{2+}-углеводородов в CH_4, CO_2 и H_2 при T = 300–350 °C и мольной долей воды в исходном газе равной 40 %.

Стоит отметить, что при НТПК пропана на родиевых образцах в диапазоне низких температур (до 300 °C) наблюдается увеличивается концентрация этана в реакционной смеси [3], что не наблюдается в присутствии других катализаторов паровой конверсии углеводородов. Таким образом, этан является промежуточным продуктом реакции и Rh катализаторы способствуют его накоплению в получаемом газе. Известно, что этан обладает большей теплотворной способностью по сравнению с метаном и водородом, и его образование благоприятно сказывается на топливных характеристиках получаемой смеси. Образование этана в качестве промежуточного продукта возможно вследствие протекания параллельной реакции гидрогенолиза, которая в присутствии водяных паров протекает менее интенсивно для этана по сравнению с пропаном и позволяет увеличивать концентрацию этана в диапазоне низких температур (до 300 °C). Выбор оптимального катализатора и условий проведения реакции позволит варьировать количество получаемого этана, а также топливные характеристики продукта при НТПК ПНГ на Rh катализаторах.

Список литературы

1. *Zyryanova M. M., Snytnikov P. V., Shigarov A. B., Belyaev V. D., Kirillov V. A., Sobyanin V. A. // Fuel, 2014. – V. XXX. – P. 1–7.*
2. *Shoynkhorova T. B., Simonov P. A., Potemkin D. I., Snytnikov P. V., Belyaev V. D., Ishchenko A. V., Svintsitskiy D. A., Sobyanin V. A. // Applied Catalysis B: Environmental, 2018. – V. 237. – P. 237–244.*
3. *Lin Yu, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka // ChemCatChem., 2019. – V. 11. – P. 1472–1479.*

СОСТАВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРООЧИСТКИ

Ч-С. Э. Хертек

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

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

Наиболее распространенным процессом для удаления сернистых соединений из нефтепродуктов является процесс гидроочистки. Основным назначением гидроочистки вакуумного газойля является гидрообессеривание с целью

Таблица 1. Содержание серы в сернистых соединениях вакуумного газойля

Дата отбора пробы	Содержание, % мас.									
	$S_{общ}$	C_1БТ	C_2БТ	C_3БТ	C_4БТ	(C_5+C_6) БТ	ДБТ	C_1ДБТ	C_2ДБТ	(C_3+C_4) ДБТ
исходный вакуумный газойль										
6.01.21	1,5893	0	0,0002	0,0038	0,0233	0,0726	0,0183	0,1596	0,3706	0,3051
9.01.21	1,6109	0,0001	0,0008	0,0143	0,0585	0,1683	0,0491	0,2616	0,3641	0,1951
12.01.21	1,6081	0	0,0006	0,0114	0,0434	0,1192	0,0475	0,2403	0,3399	0,3139
20.09.21	1,7970	0	0,0067	0,0431	0,1422	0,2566	0,0829	0,2698	0,3251	0,1568
23.09.21	1,7940	0	0,0014	0,0108	0,0405	0,1011	0,0486	0,2453	0,3894	0,4058
гидроочищенный вакуумный газойль										
6.01.21	0,126	0	0	0	0	0	0	0,0023	0,0142	0,0262
9.01.21	0,1243	0	0	0	0	0	0	0,0041	0,0304	0,0377
12.01.21	0,1257	0	0	0	0	0	0	0,0043	0,0258	0,0376
20.09.21	0,1214	0	0	0	0	0	0	0,0184	0,0187	0,0299
23.09.21	0,1215	0	0	0	0	0	0	0,0101	0,0427	0,0287

$S_{общ}$ – общая сера; C_1–C_6 – алкильные заместители; БТ – бензотиофены; ДБТ – дибензотиофены.

подготовки сырья для дальнейшей переработки на установке каталитического крекинга.

В последнее время происходит утяжеление сырья (нефти), соответственно, выход фракций утяжеляется и все больше гидроочистке подвергаются тяжелые фракции, так и фракции вторичного происхождения. Утяжеление сырья приводит к снижению степени его очистки от сернистых соединений, так как с увеличением молярной массы доля серы увеличивается. Поэтому актуальным является тема гидроочистки вакуумного газойля и степень удаления из него сернистых соединений.

Цель работы – изучить содержание состава серосодержащих соединений вакуумного газойля и продуктов его гидроочистки, а также степень их удаления.

Объектом исследования является вакуумный газойль до гидроочистки и стабильный вакуумный газойль, получаемый после установки гидроочистки. Процесс гидроочистки проводят при следующих условиях: температуре 350–430 °С, давлении 3,0–6,0 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 100–600 $м^3/м^3$ и объемной скорости подачи сырья 3–10 $ч^{-1}$ с использованием катализатора [1].

В качестве катализаторов данного процесса используют такие катализаторы, которые отличаются стойкостью к отравлению ядами и тяжелыми металлами. В данном случае в качестве основного слоя катализаторной системы используется высокоэффективный кобальт молибденовый катализатор: форма четырехлистник, номинальный размер 2,4 мм × 2,8 мм.

Для анализа вакуумного газойля использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S и Хроматограф «Кристалл-200М» с кварцевой капиллярной колонки 25 м × 0,22 мм, со стационарной фазой SE-54. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, а скорость нагрева колонки – 4 град/мин.

Результаты определения состава сернистых соединений вакуумного газойля и продуктов его гидроочистки приведены в таблице 1.

Общее содержание серы является суммой детектируемых индивидуальных компонентов серы, разницу по содержанию общей серы в образце и идентифицируемой можно отнести к сульфидам и дисульфидам.

По результатам исследования степень удаления серы в процессе гидроочистки составила 92–93 % мас. Остаточное содержание серы, после процесса гидроочистки представлено гомологами дибензотиофена, степень удаления которых снижается с увеличением размера алкильных заместителей.

Список литературы

1. *Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.*

ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Ю. В. Хомякова, П. В. Гладыш, С. Б. Аркенова, Т. А. Калиев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, yvh6@tpu.ru

Различные соединения серы, кислорода и азота негативно сказываются на качестве нефтепродуктов и работе промышленных установок при переработке углеводородного сырья. Так, например, наличие серы в нефтяных фракциях приводит к активному образованию смол и нагара, коррозии металлов, ухудшению детонационных свойств бензинов и другим негативным воздействиям. Процесс гидроочистки является одним из наиболее эффективных и распространенных способов очистки топлива от данных соединений.

Гидроочистка – это химический процесс превращения серо-, азот- и кислородсодержащих веществ в реакциях с водородом в условиях высоких давления и температуры. Один из основных типов химических превращений во время процесса гидроочистки топливных фракций – гидрогенолиз сернистых соединений (рис. 1).

Реакция гидрогенолиза, в данном случае, заключается в гидрировании связи C–S и получении на выходе углеводородов и сероводорода. Реакционная способность S-соединений определяется термодинамическими факторами (прочность связи C–S) и кинетическими (изменение скорости гидрогенолиза в присутствии других соединений) [1].

Целью настоящей работы является определение содержания сернистых соединений в вакуумном дистилляте до и после процесса гидроочистки.

Процесс гидроочистки вакуумных дистиллятов промышленности протекает при температуре 350–400 °C и давлении 4–5 МПа в присутствии алюмокобальтмолибденовых либо алюмоникельмолибденовых катализаторов. Основное назначение процесса – гидрооблагораживание сырья процесса каталитического крекинга.

Наряду с реакциями гидрогенолиза в данном процессе протекают следующие химические превращения: гидрирование непредельных углеводородов (олефины превращаются в алканы) и гидрирование и деалкилирование ароматических углеводородов (ароматические углеводороды превращаются в циклоалканы и алканы) [1].

Для достижения поставленной цели были проанализированы несколько образцов с установки гидроочистки. Результаты представлены в таблице 1.

Для проведения исследований был использован рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор СПЕКТРОСКАН S. Принцип действия анализатора основан на облучении образца источником рентгеновского излучения, измерении характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнении полученного сигнала счетчика импульсов с сигналами счетчика калибровочных образцов [2].

Полученные результаты показали, что глубина гидроочистки составляет 92–93 %. В первую очередь гидрируются меркаптаны, сульфиды и дисульфиды. Остаточное содержание серы представлено такими трудногидрируемыми со-

Таблица 1. Результаты определения массовой доли серы в вакуумном газойле до и после процесса гидроочистки

Показатель	Негидроочищенный вакуумный газойль		Гидроочищенный вакуумный газойль	
	НВГ-1	НВГ-2	ВГ-1	ВГ-2
Содержание серы, % мас.	1,6081	1,7970	0,1257	0,1214

единениями, как алкилзамещенные бензотеофены и дибензотеофены [3].

Таким образом, с увеличением внимания к снижению содержания серы в топливе роль десульфуризации на нефтеперерабатывающем заводе становится все более важной. В настоящее время предпочтительным процессом является гидроочистка топливных фракций, в том числе и вакуумных дистиллятов. В технологии каталитического крекинга роль гидроочистки сырья трудно переоценить, так как она позволяет снизить содержание серы продуктах крекинга – бензиновой и дизельной фракциях, которые в

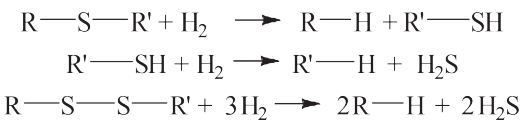


Рис. 1. *Схема реакций гидрогенолиза сульфидов и дисульфидов*

дальнейшем направляются на производство товарных топлив. В связи с повышенным вниманием к десульфурации топлива разрабатываются различные новые технологические концепции с различными требованиями эффективности и результативности.

Список литературы

1. *Speight J. G. Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies. – USA: Journal Elsevier Science, 2013. – P. 176.*
2. *ГОСТ Р 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [Электронный ресурс] – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200030508.*
3. *Ивашкина Е. Н., Юрьев Е. М., Кривцова Н. И., Белинская Н. С. Технология переработки нефти и газа. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 172 с.*

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, yana.chaykina.99@mail.ru

При разработке нефтяных скважин увеличивается доля закачиваемой воды в пласт, это приводит к тому, что образуются водонефтяные эмульсии с высокой степенью обводненности, что в свою очередь осложняет их подготовку. Поскольку с понижением температуры таких нефтей значительно ухудшаются их реологические и гидродинамические характеристики. В связи с этим осложняется и процесс разделения в целом.

Для решения данной проблемы применяют малоэнергетические технологии, которые способствуют изменению структуры нефтяных дисперсных систем без заметных эксплуатационных затрат. Данные методы являются одними из перспективных направлений за счет своей экономичности, эффективности и доступности [1]. Эти методы находят все более широкое применение в нефтяной промышленности при добыче, транспорте и хранении нефтей.

Цель работы заключалась в исследовании влияния постоянного магнитного поля на физико-химические свойства водонефтяной эмульсии.

В качестве объекта исследования были взяты три образца водонефтяной эмульсии с месторождения Томской области, обводненность которых составляла 41 %.

В качестве источника постоянного магнитного поля использовали магнитную систему 58 см, индукция которой составляла 200 мТл.

Перед проведением эксперимента первоначально пропустили образец № 2 и образец № 3 через магнитную систему. Затем измеряли вязкость всех образцов водонефтяной эмульсии с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1. Измерение проводилось при температуре 20 °С. В экспериментах каждое измерение проводили по три раза.

На рисунке 1 представлены результаты эксперимента.

Согласно полученным результатам, можно наблюдать снижение вязкости водонефтяной эмульсий при увеличении количества магнитной обработки с 71 мм^2/с до 44 мм^2/с, что также подтверждается авторами работы [2].

Таким образом, полученная зависимость свидетельствует о том, что силовые магнитные поля оказывают влияние на структуру нефтяной дисперсной системы, в результате чего происходит её изменение, что приводит к фазовым переходам. Как следствие, изменение физико-химических свойств, в данном случае вязкости. В дальнейшем планируется полученные экспериментальные данные использовать для прогнозирования изменения вязкости с помощью программного обеспечения Ansys-Fluent, с целью создания гидродинамической модели.

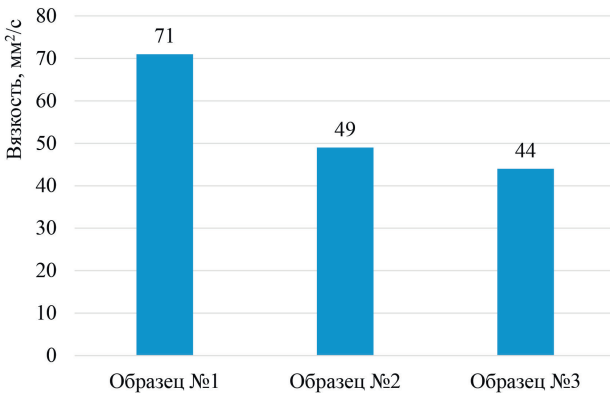


Рис. 1. *Результаты изменения вязкости водонефтяной эмульсии после магнитной обработки: образец № 1 – исходная водонефтяная эмульсия; образец № 2 – водонефтяная эмульсия после МО 1 раз; образец № 3 – водонефтяная эмульсия после МО 5 раз*

Список литературы

1. *Пивоварова Н. А., Использование волновых воздействий в переработке углеводородного сырья (обзор) // Нефтехимия. – 2019, Т. 59. – № 6–2. – С. 727–738.*

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

М. Н. Чернышов, Н. С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. С. Белинская
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mnc4@tpu.ru

Повышение глубины переработки нефти и улучшение качества производимых нефтепродуктов являются принципиально важными целями нефтеперерабатывающей отрасли в настоящее время [1, 2]. Гидрокрекинг позволяет перерабатывать практически любой тип нефтяного сырья с получением широкого ассортимента продуктов высокого качества, включая сжиженные газы C_3–C_4, бензин, реактивное топливо, дизельное топливо, компоненты масел [3]. Также фактор высокой наукоемкости цифровизации процесса гидрокрекинга говорит об актуальности данной тематики.

Целью работы является разработка математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Для реализации программы, основанной на математической модели процесса гидрокрекинга, использовалась следующая схема реакций, представленная на рисунке 1.

Отслеживание динамики изменения содержания компонентов в сырье и продуктовой смеси описывается системой из дифференциальных уравнений по времени:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum a_{i,j} \bullet k_j \bullet C_i$$

Используя содержание углеводородных соединений в сырье, с помощью программы мы можем оценивать выход ключевых продуктов, а именно содержание предельных углеводородов (важный показатель для дизельного топлива), а также содержание ароматических соединений, при варьировании температуры и давления в реакторе в зависимости от времени контакта.

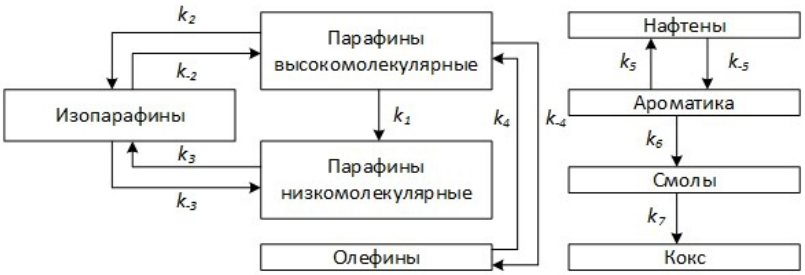


Рис. 1. *Схема превращения*

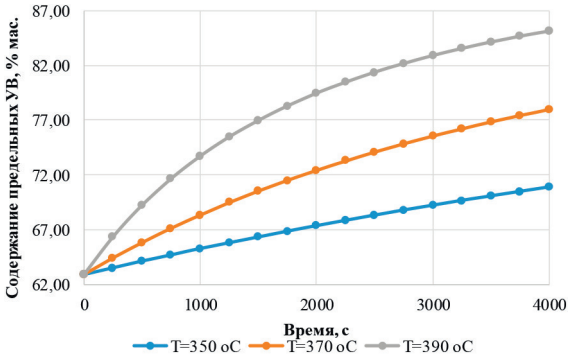


Рис. 2. *Зависимость выхода предельных УВ от времени контакта и температуры*

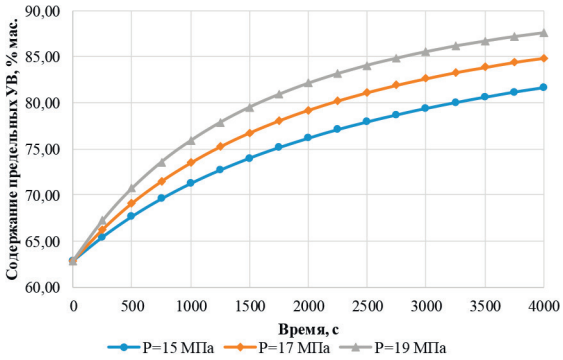


Рис. 3. *Зависимость выхода предельных УВ от времени контакта и давления*

На рисунке 2 показана зависимость выхода парафинов при изменении температуры в реакторе.

На рисунке 3 показана зависимость выхода парафинов при изменении давления в реакторе.

Анализируя полученные результаты наблюдаем увеличение выхода предельных УВ при повышении температуры и давления в реакторе, что позволяет говорить о работоспособности математической модели процесса гидрокрекинга.

Список литературы

1. *Онищенко М. И. Активность нанесенных и сформированных катализаторов на основе цеолита в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля / М. И. Онищенко, А. Л. Максимов // Нефтехимия, 2018. – Т. 58. – № 4. – С. 443–450.*
2. *Белинская Н. С., Афанасьева Д. А., Быкова В. В., Костень М. С. Исследование закономерностей и разработка модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля // Технологии нефти и газа, 2021. – № 4 (135). – С. 10–15.*
3. *Ахметов С. А., Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.*

ВЛИЯНИЕ н-ПАРАФИНОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО/ДЕПРЕССОР

С. Е. Шафер, А. М. Орлова
Научный руководитель – аспирант А. М. Орлова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, г. Томск, пр. Ленина, 30, ses17@tpu.ru

Согласно данным, представленным в [1, 2] с 2017 г. по 2021 г., можно наблюдать увеличение объемов производства и потребления дизельного топлива (ДТ). Несмотря на это, вопрос повышения объемов производства ДТ с оптимальными низкотемпературными свойствами для регионов крайнего севера и Сибири все еще является актуальным. Наиболее выгодным с экономической

Таблица 1. Влияние добавочных концентраций н-парафина на низкотемпературные свойства смеси ДТ/депрессор

Концентрация н-парафинов, % мас.	Тп	ΔТп	ПТФ	ΔПТФ	Тз	ΔТз
	°С					
0,00	**–6**		**–20**		**–38**	
0,50	–2	4	–3	17	–36	2
0,25	–3	3	–6	14	–35	3
0,10	–5	1	–13	7	–34	4
0,05	–7	1	–22	2	–36	2

и технологической точки зрения способом получения низкозастывающего ДТ является добавление депрессорных присадок (депрессоров).

Существует несколько теорий механизма действия депрессорных присадок, однако все они основаны на взаимодействии молекулы депрессора и кристалла н-парафина. Эффективность действия депрессора зависит от того, насколько тяжелые н-парафины в составе ДТ выпадают в виде первых кристаллов. Создание искусственных центров кристаллизации за счет введения более тяжелых нефтяных н-парафинов активирует действие присадки, таким образом, препятствуя росту кристаллов н-парафинов, входящих в состав топлива.

В работе рассмотрены низкотемпературные свойства смесей прямогонного ДТ с депрессором, а также добавочной концентрацией н-парафина (0,05; 0,10; 0,25; 0,50 % мас.). Определение температуры помутнения (Тп), предельной температуры фильтруемости (ПТФ) температуры застывания (Тз) проводилось по методикам, описанным в [3, 4, 5]. Результаты представлены в Таблице 1.

Согласно данным представленным в Таблице 1, образец прямогонного ДТ с присадкой соответствует межсезонной марке [6], что говорит о нецелесообразности использования данного топлива при более низких температурах.

Также можно видеть, что характер влияния на эффективность действия присадки существенно зависит от концентрации добавочных парафинов. Так, при добавлении н-парафина в концентрациях 0,10–0,50 % мас., можно говорить об отрицательном влияния на эффективность действия присадки в отношении всех низкотемпературных свойств. Однако при концентрации добавляемого н-парафина 0,05 % мас. наблюдается улучшение эффективности действия присадки в отношении Тп (Δ1 °С) и ПТФ (Δ2 °С).

Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом: при добавлении 0,05 % мас нефтяного н-парафина создается оптимальное число добавочных центров кристаллизации, способствующих более эффективному действию присадки. При концентрациях 0,10–0,50 % мас. число добавочных центров кристаллизации становится избыточным и молекулы депрессора не останавливают рост всех кристаллов н-парафинов, что способствуют негативному влиянию на низкотемпературные свойства смеси ДТ/депрессор.

Список литературы

1. *Росстат: федеральная служба государственной статистики: [сайт]. – URL: https://rosstat.gov.ru (дата обращения: 23.10.2021). – Текст: электронный.*
2. *Министерство энергетики РФ: [сайт]. – URL: https://minenergo.gov.ru (дата обращения: 23.10.2021). – Текст: электронный.*
3. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://docs.cntd.ru.*
4. *ГОСТ EN 116-2013 «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://docs.cntd.ru.*
5. *ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://docs.cntd.ru.*
6. *ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия (Переиздание)» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://docs.cntd.ru.*

Секция 5 Процессы и аппараты химической технологии

CFD-МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕГЕНЕРАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

А. В. Антонов, Г. Ю. Назарова, В. А. Чузлов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ava77@tpu.ru

При оптимизации процесса важным параметром является температура в регенераторе при контакте горячего катализатора с воздухом. Исходя из этого, была построена гидродинамическая модель узла смешения лифт-реактора каталитического крекинга [1].

В данной работе проведено моделирование гидродинамики промышленного регенератора каталитического крекинга. При проведении исследований сделано допущение о том, что воздух, подаваемый на регенерацию, состоит преимущественно их кислорода и азота. Моделирование основано на двухжидкостном эйлерово-эйлеровом подходе, предполагающем, что газ и гранулированная фаза представляют собой два взаимопроникающих континуума, не имеющих границы раздела и без свойств поверхностного натяжения, которые могут быть связаны с границами раздела. Предполагается, что частицы гранулированной фазы очень малы, т.е. намного меньше любых других геометрических размеров, имеют сферическую форму, и все частицы характеризуются одинаковым диаметром [2].

Моделирование проводилось с использование программной системы ANSYS Fluent. На первом этапе моделирования была создана трехмерная геометрия, соответствующая размерам промышленного регенератора каталитического крекинга (рисунок 1), а также сгенерирована расчетная сетка (рисунок 2).

Моделирование с использованием рабочих параметров установки КТ-1/1, показало что в верхней части регенератора прослеживается снижение объемной доли катализатора до 0,1,

Таблица 1. Геометрические размеры регенератора установки КТ-1/1

Наименование параметра	Значение
Высота регенератора, м	27,05
Диаметр регенератора, м	8,8 (с увеличением диаметра до 10,8)

Рис. 1. *Геометрия регенератора каталитического крекинга установки КТ-1/1*

Рис. 2. *Сгенерированная расчетная сетка*

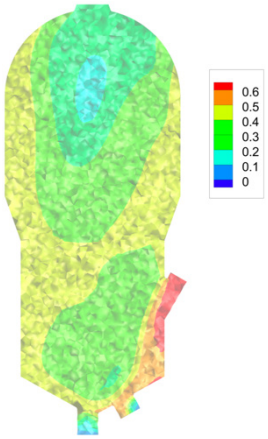


Рис. 3. *Распределение объемной доли катализатора*

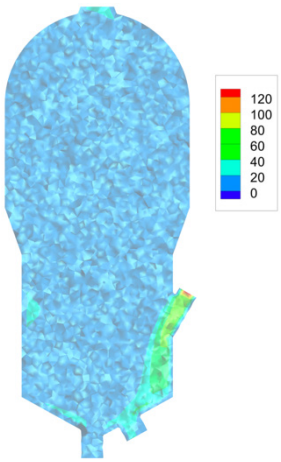


Рис. 4. *Распределение скоростей катализатора*

что связано с высокой скоростью катализатора на входе в аппарат, которая в этой области достигает 80 м/с. В свою очередь, несмотря на то, что скорость катализатора на входе в регенератор достигает 80 м/с, в процессе кипения, доходя до зоны ввода сырья, снижается до 20 м/с.

Таким образом, была построена гидродинамическая модель регенератора промышленной установки каталитического крекинга, с учетом геометрии и производительности реального промышленного объекта, позволяющая оценить распределение температуры, скоростей движения катализатора и углеводородов по высоте аппарата с учетом гидродинамических факторов. В дальнейшем в модели будут учтены химические реакции, протекающие в процессе регенерации.

Представленное исследование профинансировано Российским фондом фундаментальных исследований (грант №21-53-10004) и Королевским обществом (грант IEC\R2\202051).

Список литературы

1. *Chang J., Wang G., Gao J., Zhang K. // Computational Investigation of a turbulent Fluidized-bed FCC Regenerator. Ind. Eng. Chem. Res., 2013. – Vol. 52. – P. 4000–4010.*
2. *Gulec F., Erdogan A., Glough P., Lester E. // Investigation of the hydrodynamics in the regenerator of fluid catalytic cracking unit integrated by chemical looping combustion. Fuel Processing Technology, 2021. – Vol. 223. – P. 1–14.*

РАСЧЕТ ОБОРУДОВАНИЯ БЛОКА РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Н. С. Багдасарян, А. А. Алтынов, И. А. Богданов
Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР ТПУ А. А. Алтынов

Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30, 10030077@mail.ru

Колонна фракционирования продуктов является частью практически любой установки, на которой реализуются каталитические процессы.

На первом этапе работы была осуществлена переработка прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе с целью улучшения низкотемпературных свойств. Однако был получен продукт с широким фракционным составом, включающим в себя бензиновую, керосиновую и дизельную фракции.

В связи с чем, целью данной работы является расчет колонны фракционирования продукта переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе. Колонна обеспечивает разделение на три узкие фракции: 1) начало кипения – 140 °С (бензиновая фракция); 2) 140 –

Таблица 1. Характеристики сырья

Параметр	Ед. изм.	Значение
Плотность при 15 °C	г/см^3	0,8254
Вязкость динамическая при 15 °C	мПа/с	1,7074
Плотность при 20 °C	г/см^3	0,8204
Вязкость динамическая при 20 °C	мПа/с	1,4914
Фракционный состав		
начало кипения	°C	38
10 % об.		90
20 % об.		156
30 % об.		187
40 % об.		220
50 % об.		250
60 % об.		274
70 % об.		299
80 % об.		329
90 % об.		335

Таблица 2. Характеристика колоны фракционирования

Параметр	Ед. изм.	Значение
Количество тарелок	шт.	73
Диаметр колонны	мм	2800
Давление в колонне	кПа	350
Температура верха колонны	°C	155,5
Температура низа колонны	°C	354,5

Таблица 3. Состав выходных продуктов колонны в массовых долях

Фракция, °C	Начало кипения – 140 °C	140–240 °C	240 °C – конец кипения
45	0,1167	0,0020	0,0000
59	0,1721	0,0038	0,0000
73	0,1099	0,0032	0,0000
87	0,1097	0,0043	0,0000
101	0,1072	0,0058	0,0000
115	0,1058	0,0086	0,0000
129	0,1008	0,0137	0,0000
143	0,0858	0,0249	0,0000
158	0,0614	0,0571	0,0000
172	0,0283	0,1123	0,0000
185	0,0022	0,1357	0,0011
199	0,0001	0,1148	0,0040
213	0,0000	0,1068	0,0120
227	0,0000	0,0849	0,0277
241	0,0000	0,0579	0,0476
255	0,0000	0,0432	0,0711
269	0,0000	0,0345	0,0864
283	0,0000	0,0285	0,0903
297	0,0000	0,0234	0,0846
311	0,0000	0,0200	0,0790
329	0,0000	0,0444	0,1871
335	0,0000	0,0360	0,1541
354	0,0000	0,0138	0,0615
366	0,0000	0,0102	0,0465
381	0,0000	0,0056	0,0260
395	0,0000	0,0045	0,0208

240 °C (керосиновая фракция); 3) 240 °C – конец кипения (дизельная фракция).

Характеристики сырья ректификационной колонны (продукта переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе) представлены в Таблице 1.

В процессе работы производился технологический, тепловой, конструктивный и механический расчет. Часть расчетов была осуществлена с помощью программного обеспечения UniSim Design [1]. В результате выполнения работы разработан проект колонны фракционирования с клапанными тарелками. Характеристики колонны представлены в Таблице 2.

Учитывая количество тарелок и принятое межтарельчатое расстояние 600 мм, высота колоны составила 49 м. Состав полученных продуктов представлен в Таблице 3.

При производительности установки 100 м^3/час по сырью, выход бензиновой фракции составляет – 9 м^3/час, керосиновой – 27 м^3/час, дизельной – 64 м^3/час.

Список литературы

1. *Будник В. А. // Методическое пособие по программе подготовки студентов технологических дисциплин работа в среде «Hysys», 2010. – С. 28.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ТЕРМООБРАБОТКИ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР ПЕРЕД ПРОЦЕССОМ hydrogen decrepitation

А. Д. Бочанов, А. А. Чуркин, Е. С. Роскош, И. К. Кикеина
Научный руководитель – Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, snakysy@gmail.com

Любые свойства сплава напрямую зависят от его структуры. Термическая обработка применяется для получения требуемых свойств за счет изменения внутреннего строения и структуры сплава. Под воздействием разных температурных условий можно добиться улучшения механических, физических и химических свойств сплава, а в случае с магнитами улучшения их магнитных свойств. В настоящее время в промышленности предъявляют повышенные требования к характеристикам исходного сырья. Исходные материалы за редким исключением могут отвечать таким требованиям, и именно термообработка позволяет достичь высокого качества сырья.

Термообработка после процесса спекания одна из технологических операций, позволяющих получить еще более высокие магнитные свойства сплавов. Так же можно влиять на микроструктуру, фазовый состав и добиваться наилучших магнитных характеристик получаемых в дальнейшем магнитов.

Многие исследования, в которых магнитные сплавы изготавливаются по методу порошковой металлургии, перед процессом гидридного диспергирования сплавы подвергают так называемой «активации», но во всех исследованиях не приводится обоснований применяемых технологических характеристиках (т. е. температуры, время выдержки, подачи инертных газов и вакуумирование).

Некоторыми исследователями доказано, что применение термообработки после операций получений сплавов положительно сказывается на последующем процессе гидридного диспергирования.

Так, например, β- и γ-церий, существующие при комнатной температуре, относятся к водороду различно: γ-Ce поглощает водород без предварительной термообработки, в то время как β-Ce с водородом не реагирует. Для перевеления γ-Ce в β-Ce достаточно кратковременного нагревания в вакууме до 70 °C, чтобы β-Ce начал реагировать с водородом при комнатной температуре [1].

Для улучшения показателей процессов гидридного диспергирования требуется изучить параметры процессов термообработки, изучить их влияние на структуру материалов и фазовые состояния исследуемых сплавов магнитных материалов. группу. Была составлена программа по экспериментальному определению оптимальных параметров Т.О. магнитных сплавов и лигатур перед процессом гидрирования.

В ходе экспериментов применялась термообработка по следующим режимам:

1) Нагрев в вакууме до нужной температуры, выдержка от 1 до 4 часов с последующим охлаждении в среде Ar;

2) Нагрев в вакууме до нужной температуры, выдержка от 1 до 4 часов с последующим охлаждении в вакууме.

Температура выдержки от 100 до 800 °C.

После проведения Т.О. исследуемый сплав магнитных материалов. при комнатной температуре поглощает водород уже через 7 мин в отличие от того же сплава без Т.О., который сорбирует водород при 25 °C в течении 53 минут.

В докладе авторами будут рассмотрены теоретические процессы термообработки перед гидридным диспергированием сплавов и лигатур на основе РЗМ, а также представлены результаты исследований по данному направлению.

ПРОИЗВОДСТВО СЛИТКОВ ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

А. В. Вавилов, А. П. Замятин, В. С. Тибилов, А. Ю. Грушко, Ю. В. Снопков, А. Л. Татаренко

ПАО «Новосибирский завод химических концентратов»
630110, Россия, Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, д. 94

На сегодняшний день ПАО «НЗХК» обладает масштабным литиевым производством, представляющее собой технологический комплекс, способный перерабатывать исходное сырьё, получая максимально чистый литий и его соединения.

Освоение направления производства и переработки литий-алюминиевой продукции является привлекательной возможностью внедрения в существующие технологические процессы на ПАО «НЗХК».

Целью данной работы являлась разработка технологии получения литий-алюминиевых слитков с прецизионным содержанием алюминия 0,3 %. Требуемый химический состав слитков достигается шихтовкой расплава лития с применением лигатур с разным содержанием алюминия. В данной работе представлен способ получения лигатур с содержанием алюминия ~2 % и ~4 % и последующим их использованием в производстве готовых слитков литий-алюминиевого сплава.

Проведённые исследования и испытания изготовленной пробной партии продукции у зарубежного Потребителя подтвердили возможность изготовления слитков литий-алюминиевого сплава с заданным содержанием алюминия с применением лигатур.

Качество готовой продукции подтверждается исследованием состава примесей при проведении анализов. Методики определения состава примесей в веществе, применяемые в ПАО «НЗХК», позволяют качественно определять химический состав готовой продукции и выявлять продукцию, несоответствующую требованиям заказчика.

Список литературы

1. *Техническое сообщение по отработке технологии изготовлении Li-Al сплава от 30.12.2020 г. № 21/39-95/38303-вк. – 7 с.*
2. *Плющев В. К. // Литий: Сборник переводов. – М.: Изд. иностр. Лит., 1959. – 331 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА «hydrogen decrepitation» ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЗМ

Е. К. Грачев, А. А. Чуркин, А. Д. Бочанов, Д. К. Грачева
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. С. Буйновский

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, e.k.grachev@gmail.com

В последнее десятилетие значительное внимание мировой редкоземельной и магнитной промышленности сосредоточено на разработке высококоэрцитивных магнитов с пониженным содержанием тяжелых редкоземельных металлов (далее – РЗМ). Это обусловлено тем, что запасы этих металлов ограничены и сосредоточены главным образом в руках одной страны, определяющей их стоимость.

Поэтому, в некоторых странах была запущена программа по рециклированию магнитных материалов, содержащихся в отработанной электронике. Например, в высококоэрцитивных магнитных сплавах NdFeB из отработанных твердотельных накопителей и CD-приводов, для увеличения коэрцитивной силы добавляют диспрозий. Поэтому, переработкой данных сплавов можно не только добиться меньшего потребления диспрозия, но и металлов среднетяжелой группы РЗМ, таких как празеодим и неодим. Так же в процессе переработки можно добиться получения магнитов с более качественными магнитными характеристиками.

Для переработки сплавов NdFeB и SmCo широко используется методы HD-hydrogen decrepitation и HDDR-hydrogen decrepitation

desorption recombination. Однако, применение процесса HDDR для переработки отработанных материалов является не рентабельным для промышленности, ввиду увеличенного времени процесса и нагрева. Несмотря на то, что при получении порошков гидридов методом HD получается более низкие магнитные характеристики, процесс является наиболее часто применяемым в промышленных масштабах. При применении данного процесса после измельчения сплава в порошок гидридов не проводится процесса высокотемпературной десорбции. Порошки гидридов сразу же направляются на процесс прессования в магнитном поле и последующем их спеканием, в процессе которого происходит и процесс десорбции, и одновременный процесс спекания. Так же, одним из главных преимуществ данного процесса является возможность проведения его при комнатной температуре, что удешевляет процесс ввиду отсутствия затрат электроэнергии на нагрев.

Например, в работе [1] был рассмотрен процесс переработки отработанного сплава SmCo из дисководов, который был переработан методом HD при комнатной температуре, с последующей дегазацией порошка в вакууме при температуре 150–200 °C. В данной статье так же было показано, что при дегазации порошка при температурах выше 300 градусов снижаются магнитные характеристики конечной продукции из данного материала.

Обычно, при проведении процесса HD перед гидрированием сплавов проводится измельчение исходных сплавов до размера ~1см. При этом ряде работ доказано, что перед проведением процесса HD, проведение таких технологических операций как термообработка (далее Т.О.) сплавов при различных режимах, сказывается не только на повышении качества ГХ, но и на улучшении параметров процессов последующего процесса HD. При этом, в большинстве работ не досконально исследован процесс Т.О. сплавов перед гидрированием. Проведение данного процесса Т.О. для сплава $(Nd, Pr, Dy)(Fe, Co)_{2,6}$ показало, что последующее гидрирование сплава проходит при комнатной температуре практически без индукционного периода и без последующего снижения магнитных характеристик. Соответственно, данный процесс можно применять и при переработке отработанных магнитных материалов.

Помимо вышеперечисленного, в процессе переработки сплавов NdFeB можно провести твердофазное легирование порошками гидридов различных сплавов, содержащих РЗМ. Например, для увеличения коэрцитивной силы и остаточной магнитной анизотропии можно проводить дополнительное легирование порошком гидридов сплава $(Nd, Pr, Dy)(Fe, Co)_{2,6}$ с повышенным содержанием диспрозия. Так же в ряде работ было показано увеличение магнитных характеристик легированием порошком лантана и церия. Отличительной особенностью некоторых гидридов сплавов лантана является то, что при дегидрировании при 50 °C они являются донорами активной формы водорода. Данное свойство можно реализовать в процессе HD, добавлением к исходным сплавам гидридов сплава лантана в определенном соотношении и проведением нагрева до 50 °C, с проведением измельчения исходного отработанного сплава.

Исследования по данному направлению, включающие теоретические и экспериментальные аспекты будут представлены авторами доклада на конференции.

Список литературы

1. *Hydrogen decrepitation of a 2/17 sintered magnet at room temperature M. Zakotnik, A. J. Williams, A. G. Martinek, I. R. Harris. Journal of Alloys and Compounds Volume 450, Issues 1–2, 14 February 2008, Pages L1–L3.*

ИССЛЕДОВАНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА «hydrogen decrepitation» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ

Е. К. Грачев[1], А. А. Чуркин[1], Д. К. Грачева[1], М. С. Сыртанов[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. С. Буйновский[1]

[1]Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, e.k.grachev@gmail.com

В последнее десятилетие, материалы на основе редкоземельных металлов (далее РЗМ) находят все большие сферы применения в промышленности и энергетике. Сплавы на основе NdFeB, SmCo уже на протяжении долгих лет являются основными магнитными материалами, которые используются в разных отраслях. В последнее десятилетие внимание исследователей приковано к разработке высококоэрцитивных магнитных материалов с пониженным содержанием неодима, поскольку развивается дефицит данного металла в некоторых странах и областях промышленности.

Соответственно к данным материалам предъявляются особые требования к сохранению высоких магнитных свойств, чистоте и качеству их состава.

Из дополнительных, но не менее важных требований стоит выделить следующие: получение частиц доменов с размерами 5–10 мкм, механизм формирования специфической структуры, механизм диффузии и десорбции водорода.

Следование данным требованием предполагает усовершенствование и модернизацию существующих промышленных переделов и технологий производства магнитных материалов.

Первое усовершенствование должно начинаться с формирования составов будущих сплавов магнитных материалов. В данный момент уже реализована технология, основанная на частичной замене неодима, на празеодим, что снижает стоимость сплава без потерь его магнитных характеристик. Так же легирование металлами тяжелой группы лантаноидов, в особенности диспрозием, положительно сказывается на величине коэрцитивной силы, при правильном соотношении легирования совместно с кобальтом.

Вторым усовершенствованием должен стать процесс получения самих сплавов. Например, сплавы, полученные способом внепечного кальциетермического восстановления фторидов, имеют более качественный химический состав, структуру, более высокую степень очистки чем сплавы и выход целевых продуктов в сплав, в отличии от методов электролиза или переплава исходных компонентов.

Третьим усовершенствованием – проведение термообработки сплавов при различных режимах. Это сказывается не только на повышении качества магнитных характеристик, но и на улучшении параметров процессов последующего гидридного диспергирования (измельчения), которое по своим преимуществам все больше вытесняет механические процессы измельчения материалов на основе редких и РЗМ. При этом, в большинстве работ не досконально исследован процесс Т.О. сплавов перед гидрированием и не приведено обоснования выбора технологических режимов данного процесса.

И четвертым, главным усовершенствованием всей технологии производства магнитных сплавов выполняет процесс гидрирования или hydrogen decrepitation (HD), играя основную роль в формировании всех вышеописанных требований Данный процесс увеличивает магнитные характеристики получаемых порошков магнитных материалов на 10–15 %. Так же данный процесс способствует исключению попадания в систему кислорода, который сильно снижает магнитные свойства сплава, находясь в его кристаллической решетке.

При исследовании процесса hydrogen decrepitation учеными СТИ НИЯУ МИФИ было сделано предположение, что при комнатной температуре и низких давлениях, водород в определенном процентном содержании, реагирует со сплавами РЗМ в разных аллотропных состояниях. Это подтверждается повышенной степенью гидрирования, обозначающей количественное содержание водорода, абсорбированного редкоземельными элементами сплава.

При гидрировании образцов исследуемых сплавов, прошедших термообработку при определенных режимах, так же была подтверждена вышеописанная гипотеза. Подтверждением служили следующие результаты: процесс гидрирования сплавов, прошедших Т.О. проходил за 5 минут с разогревом сплава, практически не имея индукционного периода, в то время как гидрирование исходного сплава длилось около 1,5 часов без разогрева. Это объясняется появлением дополнительных активных центров на поверхности сплава, ускоряющих процесс хемосорбции.

В известной научной литературе данное явление мало изучено и поэтому авторами на конференции будут представлены подробные результаты исследований взаимосвязи всех вышеописанных процессов для достижения качественных технологических параметров процесса HD и улучшения ГХ получаемых этим методом порошков.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЗМ

Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, Е. К. Грачев, А. В. Муслимова
Научный руководитель – Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, ptiza24@yandex.ru

В связи с недавно обострившейся проблемой дефицита неодима, который широко используется в высококоэрцитивных магнитных сплавах NdFeB проводится все больше исследований по замене неодима другими редкоземельными металлами. И, чтобы получить данные сплавы с высокими магнитными характеристиками требуется подобрать правильное соотношение элементов и установить точных химический состав. Так же следует изучить структуру поверхности сплава, убедиться в качестве поверхности и ее химического состава перед проведением таких процессов как термообработка и гидрирование.

Исследования проводились со следующими сплавами: $LaNi_5$, образцы исходных сплавов (РЗМ)Fe–Co и (РЗМ)Fe–Co прошедших термообработку. Сплав (РЗМ)Fe–Co был получен методом кальциетермического восстановления исходных фторидов на Химико-металлургическом заводе АО «СХК».

Структура поверхности изучалась на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH. Образцы сплава $LaNi_5$, который используется в процессе гидрирования для получения водорода частотой 99,9999 %, а также сплавы (Nd, Pr, Dy)(Fe, Co) и (Nd, Pr, Dy)(Fe, Co) после процесса термообработки. В ходе исследования пробы $LaNi_5$ был подтвержден ее качественный состав. Подтвердилось отсутствие примесей в сплаве. Полученные результаты сплава состава (Nd, Pr, Dy)(Fe, Co) можно описать формулой: $Nd_{1,0}Pr_{0,1}Dy_{0,8}Fe_{4,0}Co_{1,0}$. Было отмечено, что после процесса восстановительной плавки произошло неравномерное распределение элементов в сплаве.

Полученные на сканирующем электронном микроскопе снимки структуры поверхности сплава, показали, что поверхность сплава до термообработки стабильная и не имеющая трещин, изломов поверхности. В ходе исследования поверхностной структуры сплава было доказано, что после термообработки, поверхность имеет грубую структуры, по всей площади которой встречаются множественные изломы. Предположительно, данные изломы могут отрицательно сказываться на магнитных характеристиках сплава.

Кроме того, вследствие наличия данных изломов увеличивается удельная поверхность сплавов и количество микропустот из-за рекристаллизации. Это приведет к большей площади фронта абсорбции сплава при гидрировании (создавать пленку на большей поверхности сплава).

Так же в ходе одного из процессов исследования – процесса переработки отработанных магнитов NdFeB извлеченных из жестких дисков, требовалось установить их количественный состав до и после дополнительного твердофазного легирования их гидридами NdFe и (Nd, Pr, Dy)(Fe, Co).

Во всех процессах исследований использовались не только методы изучения поверхности, но и методы атомно-эмиссионной спектроско-

пии, а также рентгено-флюоресцентный анализ для более точного определения качественного и количественного состава.

В докладе авторами будут представлены подробные результаты с приведением снимков морфологии исследуемых сплавов, таблиц с количественным и качественным составом исследуемых сплавов и выводы проведенного исследования.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЛЬМЕНИТА

Б. Т. Киеу, Ш. Х. Ле, В. А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В. А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivn16@tpu.ru

Для обогащения ильменитовых руд в промышленности применяют гравитационную и магнитная сепарацию или используют комбинированные методы для отделения ильменита от пустой породы [1, 2]. Для мелкодисперсного ильменита, вкрапленного в породы, эти методы разделения не работают [3, 4]. Пенная флотация как физико-химический процесс разделения, основанный на различии смачиваемости минералов, обладает наибольшей эффективностью для отделения ильменита от мелких вкрапленных частиц за счет различия физических свойств минералов.

При использовании нитрата свинца в качестве коллектора бензилгидроксамовая кислота (БГА) является наилучшим вспенивателем в процессе флотации ильменита и титанаугита. В настоящей работе исследовано влияние концентрации катионов Pb^{2+} на флотационные свойства ильменита и титанаугита с использованием БГА с концентрацией 48 мг/л при pH = 8 (рис. 1). Степень извлечения ильменита и титанаугита при флотации возрастает с увеличением концентрации Pb^{2+}. При концентрации Pb^{2+} более $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ М флотационные свойства ильменита наилучшие.

На рис. 2 показано влияние pH при предварительной кислотной обработке на флотационные свойства вышеуказанных минералов.

Если раствор не удалялся после предварительной обработки поверхности кислотой, то степень извлечения ильменита и титанаугита при флотации значительно снижалась за счет уменьшения pH до 3,5. В этих условиях расход коллектора резко увеличивался. После промывки минералов от кислоты степень извлечения ильменита быстро увеличивалась, и максимальное значение приходилось на pH менее 2,0. Однако степень извлечения титанаугита при флотацией значительно снижалась с уменьшением

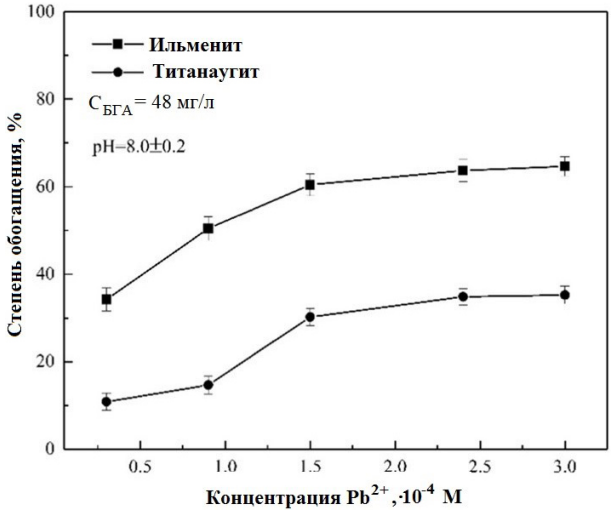


Рис. 1. *Влияние концентрации Pb^{2+} на степень извлечения ильменита и титанаугита*

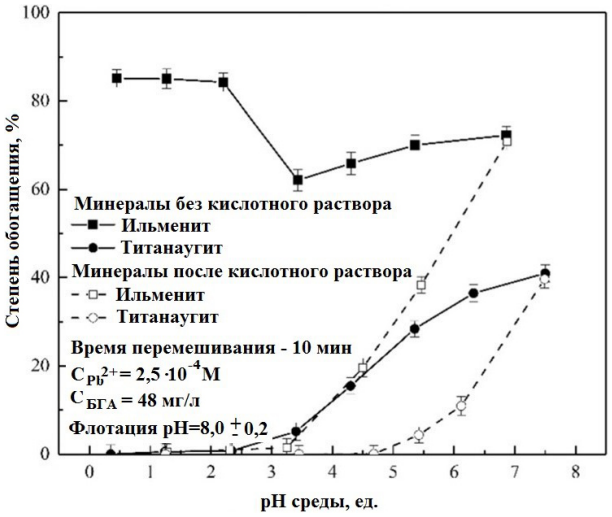


Рис. 2. *Влияние pH среды после предварительной кислотной обработки на степень извлечения ильменита и титанаугита*

значения pH после предварительной кислотной обработки и она была практически нулевой при pH ниже 3,0. Полученные результаты показывают, что различия во флотируемости ильменита и титанаугита возрастают после предварительной обработки поверхности минералов кислотой.

Список литературы

1. *Bulatovic S., Wyslouzil D. M. // Miner. Eng., 1999. – № 12. – P. 1407–1417.*
2. *Chen D. S., Zhao L. S., Tao Q. I., Guo-Ping H. U., Zhao H. X., Jie L. I., Wang L. N. // Trans. Nonferrous Metals Soc. China, 2013. – V. 23. – P. 3076–3082.*
3. *Samal S., Mohapatra B. K., Mukherjee P. S., Chatterjee S. K. // J. Alloys Compd., 2009. – V. 474. – P. 484–489.*
4. *Mehdilo A., Irannajad M., Rezai B. // Int. J. Miner. Process, 2015. – V. 137. – P. 71–81.*

ОПТИМИЗАЦИЯ КОЛОННЫ ОЧИСТКИ СОЛЯНОГО СТОКА ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

П. И. Кульчаковский[1,2]

Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Н. С. Белинская[1]

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

[2]ООО НИОСТ
г. Томск, Кузовлевский тракт 2, строение 270, kulchakovskiypi@niost.sibur.ru

Многие химические производства, использующие кислоты в качестве катализатора или сырья, такие как производство акрилатов, пластификаторов, изоцианатов и др. используют стадию нейтрализации и водной промывки для удаления образующихся солей и остатков, применяемых оснóвных соединений. Известно, что растворимость органических соединений в подобных потоках снижена благодаря эффекту высаливания, тем не менее сточные воды по-прежнему содержат следы органических примесей.

Так, при производстве полиизоцианатов на основе метилендифенилдиизоцианата (МДИ) на стадии получения полиамина образуется поток фузельной воды, содержащий в себе ряд органических примесей. Основной примесью в данном потоке является анилин, избыток которого применяется на стадии синтеза полиамина по реакции:

$$(n + 1)C_6H_5NH_2 + nCH_2O \xrightarrow{HCl} [NH_2HCl –$$

$$– C_6H_4 – CH_2]n – C_6H_4 – NH_2HCl + H_2O$$

Также анилин используется для извлечения из фузельной воды метилендифенилдиамина (МДА) методом экстракции анилином.

Типовыми решениями по утилизации соляного стока является его сброс в морскую воду или использование в качестве сырья для электролиза [1]. Вне зависимости от способа утилизации необходимо извлечение анилина из потока, поскольку в первом случае компонент является высокотоксичным веществом, а во втором случае низкий показатель общего органического углерода (ТОС) является входным требованием для электролиза. Стоит также упомянуть, что анилин сам по себе довольно ценный компонент и его прямая утилизация нецелесообразна по экономическим причинам.

На данный момент существуют или разрабатываются различные способы извлечения анилина из потока фузельной воды, однако, традиционным остается способ ректификации [2].

Целью настоящей работы является разработка узла ректификации потока фузельной воды, а также оптимизация режима его работы. Разработка узла проводилась методом математического моделирования в среде Aspen Plus. Для проведения расчета использовался термодинамический пакет elecNRTL.

В работе проведен анализ равновесия Txxy, рассчитанный с помощью elecNRTL и сопоставление результатов с экспериментальными данными, полученными из базы NIST. Начальная концентрация анилина на выходе из экстрактора МДА сравнивается с данными работы Даллоса [3] для учета эффекта высаливания.

В работе проведено сопоставление различных вариантов организации узла – от однократной дистилляции до узла выделения чистого

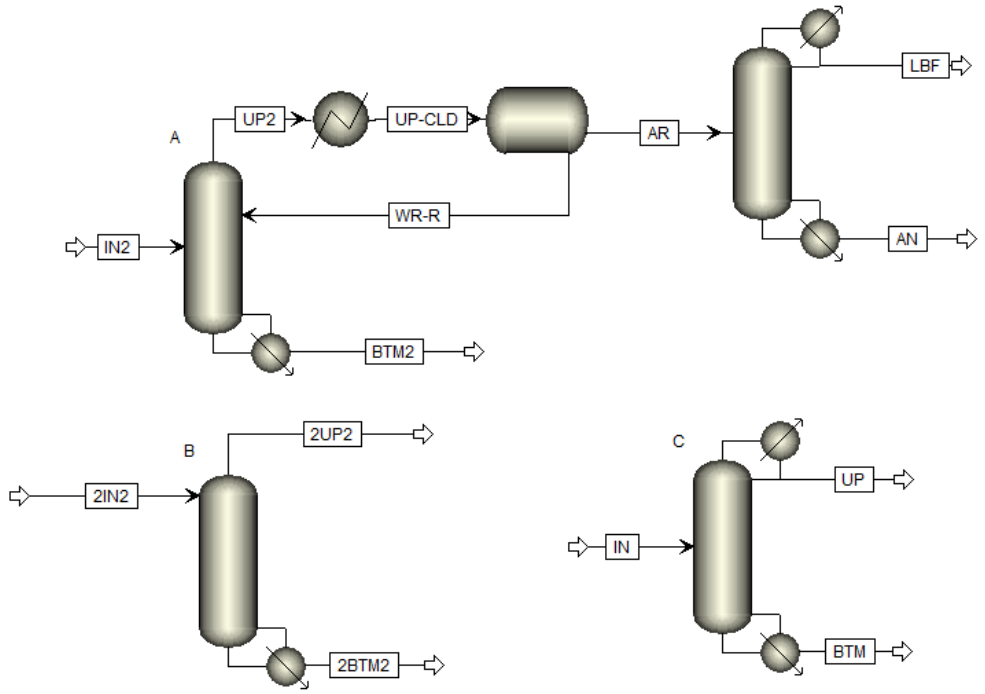


Рис. 1. *Варианты организации узла очистки фузельной воды от анилина. А – с выделением чистого анилина, В – однократной дистилляции, С – ректификации*

анилина, а также промежуточный вариант ректификации, позволяющий определять качество верхнего продукта. Варианты организации узла представлены на рис. 1.

Вариант ректификации (С по рис. 1) оптимален для реализации при производстве полиамина, поскольку позволяет использовать отогнанную воду на этапе промывки и таким образом свести к минимуму подпитку свежей водой всей технологии. Для этого варианта определено оптимальное количество тарелок и тарелка питания, обеспечивающее минимальную нагрузку на куб. Также показан способ подбора внутренних устройств из базы данных Aspen, расчет габаритов колонны и ее гидравлики.

Список литературы

1. *Ding J., Hua W., Zhang H., Lou Y. // Journal of Cleaner Production, 2013. – Vol. 41. – P. 97–104.*
2. *Falcke H., Holbrook S., Clenahan I., et al. // Industrial Emission Directive 2010/75/EU. Best Available Techniques, 2017. – 693 p.*
3. *Dallos A., Imre O., Ratkovics F. // Fluid Phase Equilibria, 1983. – Vol. 11. – P. 91–102.*

ВЛИЯНИЕ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРАТА МОЛИБДЕНИЛА

И. В. Никитин, В. А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В. А. Карелин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivn16@tpu.ru

Молибден – это один из продуктов деления облученного ядерного топлива (ОЯТ). С различными катионами, например с Zr^{4+}, он может образовывать комплексные соединения, которые в процессе экстракционной переработки ОЯТ переходят в органическую фазу вместе с целевыми компонентами и загрязняют их. Поэтому знание условий, при которых молибден экстрагируется трибутилфосфатом (ТБФ) чрезвычайно важно. В ТБФ в качестве солюбилизирующей добавки

Таблица 1. Экстракция Mo во времени из пересыщенных растворов в 1 M HNO_3 80 %-ным ТБФ в присутствии высаливателей (нитрата уранила или нитрата натрия)

Время, ч	[Mo], г/л, при указанных n и [U] в экстракте, г/л													
	n=4						n=0,5							
	0		30		130		0*		0		30		120	
	(в)	(о)	(в)	(о)	(в)	(о)	(в)	(о)	(в)	(о)	(в)	(о)	(в)	(о)
0	54,0	0	54,0	0	54	0	54,0	0	54,0	0	54,0	0	52,0	0
2	38,0	4,1	45,0	2,2	47	1,7	–	2,2	46,0	11,2	49,0	8,8	–	2,8
5	33,0	7,5	39,0	3,5	46	2,7	51,0	5,3	44,0	13,0	47,0	10,4	50,0	4,7
8	–	9,8	–	5,4	–	3,3	–	5,8	–	16,4	–	11,9	–	6,1
18	13,7	9,8	14,1	9,5	39	4,1	–	7,2	42,0	22,0	43,0	17,5	–	6,4
33	14,2	9,7	14,0	9,5	31	6,2	49,0	7,5	40,0	23,8	44,0	17,5	48,0	6,3

** Добавлен 1 M $NaNO_3$ (о), (в) – органическая и водная фазы.*

обычно вводят сложный экстрагент на основе диалкилфосфорных кислоты. При экстракции молибдена диалкилфосфорные кислоты могут выступать в качестве синергетной добавки [1, 2].

Методом УФ-спектроскопии [3] показано, что при экстракции молибдена из 6–10 M HNO_3 растворами Д2ЭГФК в деароматизированном керосине с добавкой 3 % ТБФ с ним совместно экстрагируется нитрат-ион или HNO_3. В процессе экстракции Mo раствором дибутилфосфорной кислоты (ДБФК) в смеси с ТБФ [4] в определенных условиях ТБФ может не только увеличивать емкость экстрагента с ДБФК с образованием соли $MoO_2(ДБФ)_2$, но и в значительных количествах экстрагировать молибден из азотнокислых растворов.

Наиболее эффективно экстракционные процессы протекают в присутствии высаливателей. В настоящей работе изучено влияние высаливателей на экстракционные свойства молибдена.

Из результатов, представленных в таблице 1, видно, что в присутствии урана в экстракте уменьшается и предельная растворимость Mo в органической фазе, и скорость массопереноса, но изменения минимального содержания Mo в водной фазе не происходит. При этом не происходит совместной экстракции Mo с U при отсутствии исходного пересыщения системы по Mo. В тоже самое время при отсутствии исходного пересыщения Mo не происходит совместной экстракции U с ним. В системах с высокой концентрацией урана в экстракте (192 г/л U) в обеих фазах выпадает осадок. Также установлено, что увеличение концентрации HNO_3 в экстракте с 0,7 до 1,3 моль/л, которое происходит при добавлении 1 M раствора $NaNO_3$ в качестве высаливателя, приводит к резкому снижению экстрагируемости Mo.

Для оценки роли не связанного ТБФ и концентрации HNO_3 были проведены исследования по экстракции Mo из 1 M HNO_3. В первой серии опытов вместе с Mo экстрагировался нитрат уранила. Во второй – концентрация кислоты в экстракте возрастала за счет добавления высаливателя (1 M $NaNO_3$). Исследования проводили при различном соотношении водной и органической фаз (n). Результаты этой серии исследований представлены в таблице 1.

Для сравнения были проведены исследования по экстракции Mo растворами ТБФ в ксилоле при более низкой концентрации ТБФ. Из полученных данных можно сделать вывод, что предельная растворимость Mo зависит от концентрации ТБФ, растворенного в ксилоле. Низкая скорость экстракции наблюдалась при использовании 50 %-ного раствора ТБФ.

Список литературы

1. *Зеликман А. Н., Нерезов В. М. // ЖНХ, 1969. – Т. 14. – № 5. – С. 1307–1313.*
2. *Tytko K. H., Crlemser O. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976. – V. 19. – P. 239–315.*
3. *Cruywagen J. J., Hems J. B. B. Rohwer E. F. C. H. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1978. – V. 40. – № 1. – P. 53–59.*
4. *Ojo J. F., Taylor R. S., Sykes A. G. // J. Chem. Soc, Dalton Trans., 1975. – № 8. – P. 500–505.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РАБОТЫ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ НАПЫЛЕНИИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

И. А. Очередько[1], А. Е. Сергеевна[2]
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры специальных материалов АлтГту Е. С. Ананьева

[1]Amanzholov University
Казахстан, Усть-каменогорск, ул. 30-й Гвардейской дивизии, 34, egor007kz@mail.ru

[2]Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
Барнаул, пр. Ленина, 46, eleana2004@mail.ru

Введение

Полимерные покрытия полученные газотермическим методом напыления важны для многих отраслей промышленности, в том числе нефтехимической, автомобильной и авиационной промышленности. Они используются для защиты поверхности от влажности, коррозии и агрессивных химических сред. [1–5]. При этом сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает высокой химической устойчивостью и износостойкостю. Разработка технологии напыления СВМПЭ имеет важное экономическое значение для химических предприятий.

При разработке технологии газотермических полимерных покрытий накоплен определенный опыт, однако физико-химическое взаимодействие в системе полимерная частица-газотермическое пламя малоизучен из-за быстроты и сложности протекающих процессов. До сих пор нет четких представлений о процессе нагрева частиц полимера [3–5]. Рекомендации по гранулометрическому составу материала базируются на общих соображениях, что мелкие частицы окисляются и выгорают, а крупные не успевают полностью проплавиться [4]. Технология переработки полимерных порошков имеет узкий температурный интервал. Технолонические режимы так же должны обеспечить необходимую оптимальную степень проплавления частицы. В данной работе проведены данные исследования – методом конечных элементов.

Методы исследования

Объект исследования – порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена с молекулярной массой $n \cdot 10^6$ г/моль и размером частиц 60 меш, как сырьё для переработки в защитное покрытие газотермическим методом. Газотермическое оборудование пропан-воздух для напыления термопластов.

Схема исследования. На первом этапе методом ТГА –определены температура плавления и удельная теплоёмкость СВМПЭ. Полученные данные были внесены в программный комплекс конечного элементного анализа где получали данные по оптимальным параметрам газотермического оборудования обеспечивающим переработку СВМПЭ без деструкции.

Результаты

Методом конечных элементов определены необходимые технологические параметры газотермического оборудования в зависимости от свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена и его гранулометрического состава. Опрелелено необходимое время пребывания частицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена в факеле и необходимый градиент температуры. Определены значения степени проплавления частицы в зависмости от режимов напыления. На основании полученных данных создана экспериментальная установка газотермического напыления, полученны покрытия на поверхности металлической подложки.

Список литературы

1. *Eugene B. Caldona, Dennis W. Smith Jr, and David O. Wipf. Protective action of semi-fluorinated perfluorocyclobutyl polymer coatings against corrosion of mild steel// Metals & corrosion, September, 2019. – Pages 32–37.*
2. *HuXua, Yuqing Bao, David T,Gawne ,TaoZhang. Process control for thermal-spray deposition of thermoset coatings using computer simulation// Progress in Organic Coatings Volume 101, December, 2016. – P. 407–415.*

3. *Carlos R. C. Lima, Natália F. C. de Souza, Flávio Camargo. Study of wear and corrosion performance of thermal sprayed engineering polymers // Surface & Coatings Technology 220 (2013). – P. 140–143.*
4. *E. Petrovicova & L. S. Schadler (2002) Thermal spraying of polymers//International Materials Reviews, 47:4, Pages 169–190.*
5. *Y. Bao, D. T. Gawne, D. Vesely & M.J. Bevis (1994) Production of Polymer Matrix Composite Coatings by Thermal Spraying, Transactions of the IMF. Pages 73–75.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ТИПОВ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ НА МИНЕРАЛЬНОМ НОСИТЕЛЕ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ В ХЕЛАТНОЙ ФОРМЕ

А. П. Попов, Г. Р. Афлятунова
Научный руководитель – к.т.н., старший научный сотрудник В. И. Назаров

ФГУП Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский Вал, д. 3, schrei6@yandex.ru

Промышленность выпускает различные виды гранулированных сложных фосфорных минеральных удобрений типа PK, NPK, NPKS, а также органо-минеральные (ОМУ). Для их получения широко используются методы окатывания в барабанных грануляторах-сушилках (БГС) и на тарельчатых грануляторах [1]. Для повышения качества минеральных удобрений в агрохимии дополнительно используются микроэлементы в хелатной форме [2].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА был разработан способ получения гранулированных микроэлементов в хелатной форме (МЭ) с использованием минеральных носителей (МН). Объектами исследования выбраны: водный раствор хелата меди, минеральные носители (известняк, гидроксид магния и фосфоритная мука).

Гранулированные хелатные микроэлементы получали методом окатывания на тарельчатом грануляторе минерального носителя с диспергированием смеси водного раствора микроэлемента меди и связующего на основе лигносульфонатов «Биопан-Б2» (Б2). Гранулирование минерального носителя осуществляли на тарельчатом грануляторе в динамическом режиме при превышении критической частоты вращения с использованием отбойных элементов [3]. Это позволило увеличить используемую поверхность тарельчатого гранулятора до (60–70) % и, соответственно, повысить интенсивность процесса гранулирования. При размере исходных частиц минерального носителя 100–200 мкм и режимных параметров процесса гранулирования n = 40 об/мин и угле наклона тарели α = 45 град также изменяли соотношение МН : МЭ : Б2. В результате получены плотно-прочные гранулы в виде окатанных агломератов. Микрофотографии см. рис. 1.

Количество диспергированной жидкой фазы составило 20 % от массы загрузки МН при концентрации хелатов меди и твёрдой фазы Б2 соответственно 3,5 и 30 %.

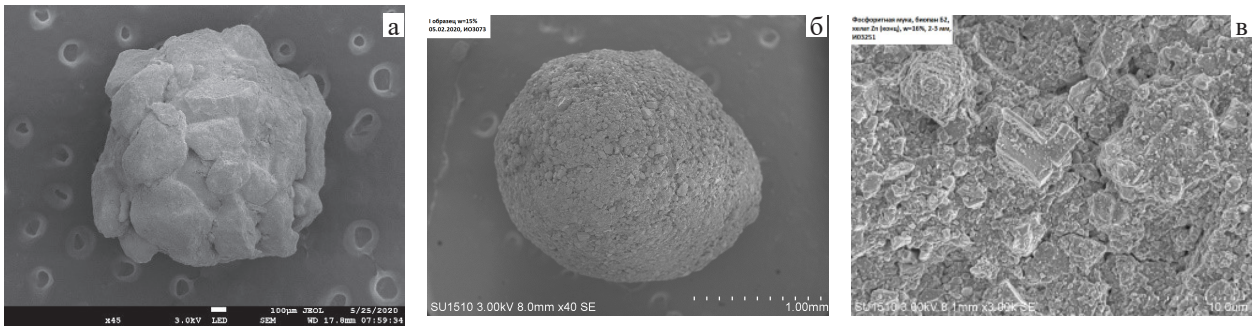


Рис. 1. *Микрофотографии образцов гранул и их поверхности, d = 2–3 мм: а) гидроксид магния (брусит) ; б) известняк; в) фосфоритная мука.*

Таблица 1. Массовые соотношения используемых компонентов и результаты измерения характеристик получаемых гранул

Минеральный носитель	Массовое соотношение компонентов МН : МЭ : Б2	Содержание меди в гранулированном продукте, %	Прочность гранул d = 2–3 мм, Н/гранулу	Основная фракция гранулированного продукта
Известняк	500 : 50 : 50	0,25	20,5	1–4 мм
Гидроксид магния	400 : 50 : 50	0,33	25,0	1–3 мм
Фосфоритная мука	500 : 50 : 50	0,60	56,9	3–4 мм

Сушку продукта проводили в сушильном шкафу при температуре 105 °С, прочность гранул определяли с помощью измерителя YD-II, а содержание меди в гранулах – методом АЭС-ИСП спектрометрии. Результаты см. в таблице 1.

Из таблицы видно, что наиболее прочными получаются гранулы из фосфоритной муки при повышенном содержании меди по сравнению с другими носителями. Это объясняется высокой смачиваемостью частиц фосфоритной муки при окатывании. Результаты анализа грансостава показали, что кривые описываются нормальным распределением.

Результаты исследований позволили определить возможность гранулирования микроэлемента в хелатной форме на минеральных носителях различных типов.

Список литературы

1. *Классен П. В., Гришаев И. Г. и др. // – М.: Химия, 1991. – 240 с.*
2. *Темкина В. Я., Цирульникова Н. В. и др. // Журн. всесоюз. Хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева, 1989. – Т. 29. – № 3. – С. 53–60.*
3. *Макаренков Д. А., Назаров В. И. и др. // Патент RU 2515293, 2012. – 8 с.*

ОБРАЗОВАНИЕ МОЛИБДАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

И. В. Распутин, В. А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В. А. Карелин

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

Гидратированный молибдат циркония, $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, является одним из наиболее распространенных нерастворимых остатков, встречающихся во время операций по переработке топлива [1]. Известно, что он вызывает серьезные проблемы в процессе осветления и экстракционной переработки облученного ядерного топлива [2]. Изучению свойств $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и определению условий, влияющих на его осаждение посвящен ряд работ [3–4].

Все исследования по изучению структуры молибдата циркония выполнены на модельных растворах. Исходные растворы с концентрацией 1,96 г/л по цирконию приготавливали из 35 %-ного раствора нитрата цирконила в HNO_3. Исходные растворы гетерополимолибдата приготавливали растворением оксида молибдена MoO_2 в 3 М HNO_3.

Для определения элементного состава и структуры пленки и частиц молибдата циркония применяли рентгеноспектральный анализ (EDX-спектр). Образующийся молибдат циркония осаждали на циркониевой фольге или пластине. Хотя сигнал от пластины или фольги был виден на EDX-спектрах анализируемых образцов, он не мешал определению структуры частиц размером ~2 мкм. На рис. 1 проведено сравнение EDX-спектров исследуемых частиц с табличным EDX-спектром кристаллического молибдата циркония.

Соотношение Zr : Mo = 0,58 для синтезированной частицы и теоретическим их соотношением в молибдате циркония, равном 0,5, свидетельствовало о том, что осажденные частицы представляли собой молибдат циркония. Это было также подтверждено при рентгенографическом исследовании. На EDX-спектре также показал наличие Te. По-видимому, этот элемент был находился в циркониевом материале, но его содержание не превышало 1 %. Это также было подтверждено при проведении аналогичных исследований, которые показали наличие Te в молибдате циркония, осажденном из высокоактивных жидких отходов переработки облученного ядерного топлива.

Хотя Zr и Mo могут образовывать комплексы Zr–Mo, имеющие структуру, $[ZrMo_{12}O_{40}]^{4-}$ (т. е. соотношение Mo : Zr равно 12) в растворе, соотношение Zr : Mo в пленке позволяет предположить, что такие комплексы не образуются в пленке молибдата циркония.

Рентгенографический анализ, проведенный после растворения частиц молибдата циркония в карбамате аммония показал, что кроме Te в этих частицах находятся следовые количества Gd и Ni. Хотя их концентрации в анализируемых

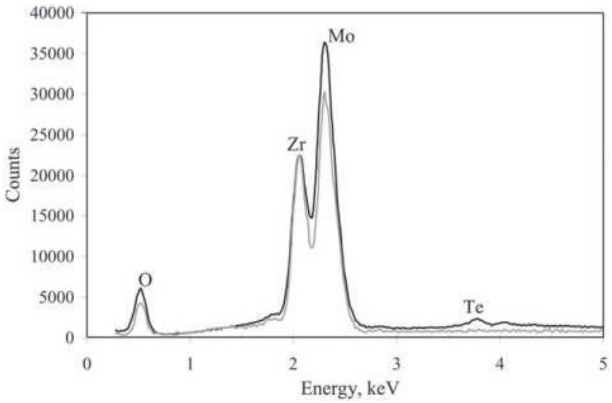


Рис. 1. *Сравнение EDX-спектра кристалла $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (черная линия), осажденного на пластину из циркониевой фольги при 100 °C с табличным EDX-спектром кристалла молибдата циркония (серая линия)*

частицах невозможно определить с высокой точностью, но их доля в общем количестве образовавшейся твердой фазы была не менее 1 % отложений. Однако на рентгенограмме молибдата циркония показано, что содержание в нем Te, Gd и Ni очень низкое, поэтому они не влияют на формирование упорядоченной структуры молибдата циркония.

Список литературы

1. *Kondo Y., Kubota M. // J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997. – V. 221. – P. 45–52.*
2. *Izumida T., Kawamura F. // J. Nucl. Sci. Technol., 1990. – V. 27. – P. 267–274.*
3. *Gonda K., Oka K., Nemoto T. Nucl. Technol., 1982. – V. 57. – P. 192–202.*
4. *Ojo J. F., Taylor R. S., Sykes A. G. // J. Chem. Soc, Dalton Trans., 1975. – № 8. – P. 500–505.*
5. *Rao B. S. M., Gantner E., Muller H. G., Reinhardt J., Steinert D., Ache H. J. // Appl. Spectrosc., 1986. – V. 40. – P. 330–336.*

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ МЕТАНОЛ – ЭТАНОЛ – АЦЕТОНИТРИЛ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

Д. А. Рыжкин

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

МИРЭА Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86, dima-ryzhkin@mail.ru

Ранее были предложены принципиальные технологические схемы ректификационного разделения смеси метанол (М) − этанол (Э) − ацетонитрил (АЦН) − вода (В), в которых предусмотрена экстрактивная ректификация (ЭР) безводной смеси растворителей. В качестве экстрактивного агента предложен диметилсульфоксид (ДМСО), в присутствии которого увеличивается летучесть ацетонитрила относительно спиртов. После выделения АЦН, входящего в состав обоих бинарных азеотропов разделяемой смеси М−Э−АЦН, проводится разделение зеотропной смеси спиртов и ДМСО [1].

При использовании других агентов результат ЭР может отличаться. В настоящей работе рассмотрена ЭР смеси М−Э−АЦН с N-метил-пир-

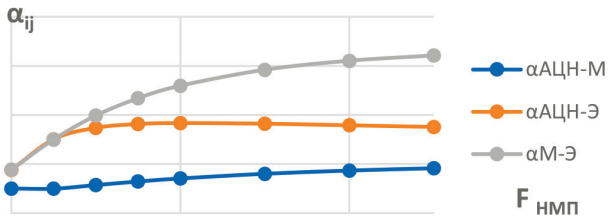


Рис. 1. *Относительные летучести компонентов в присутствии разных количеств N-метилпирролидона ($F_{НМП}$, кмоль)*

ролидоном (НМП), который используется как экстрактивный агент в промышленности [2].

Расчеты фазовых равновесий и ректификации проведены на платформе Aspen Plus V.10.0. Далее все результаты представлены для 100 кмоль/ч смеси М–Э–АЦН состава (0,333; 0,333; 0,334) мол. д. при 101,32 кПа.

Относительные летучести компонентов (1) рассчитаны по данным парожидкостного равновесия для смесей М–Э–АЦН–НМП (рис. 1).

$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \qquad (1)$$

Анализ зависимостей $\alpha_{ij}(F_{НМП})$ показывает, что возможны разные варианты ЭР смеси М–Э–АЦН (рис. 2). При введении НМП в количестве не более 200 кмоль/ч возможно концентрирование этанола в кубовом продукте (рис. 2а). При введение в количестве 750 кмоль/ч, возможно выделение метанола в дистилляте (рис. 2б). Качество метанола соответствует ТУ 20.14.22-018-29483781-2018: не менее 99,5 %.

Использование НМП обеспечивает снижение капитальных затрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-19-00620).

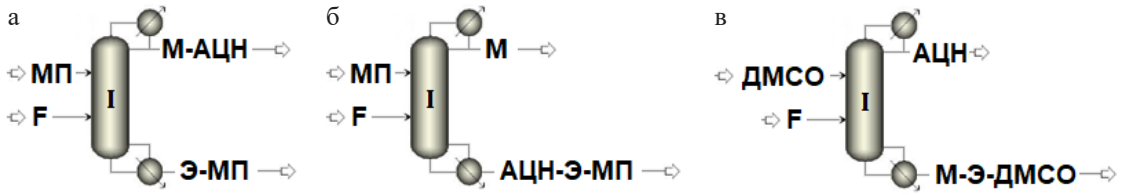


Рис. 2. *Результаты экстрактивной ректификации смеси М–Э–АЦН с НМП (а, б) и ДМСО (в), F = 100 кмоль/ч*

Таблица 1. Статические параметры колонны ЭР

Параметр	а	б	в [1]
$F_{агент}$, кмоль/ч	142	750	493
$F_{агент}/F$	1,9/1	10/1	6,6/1
Дисиллят/куб, кмоль/ч	50	25/800	25/543
Флегмовое число R	0,5	0,5	0,7
Чило теор. тарелок	29	29	50
Уровень ввода $N_{агент}/N_F$	4/19	4/22	4/27

Список литературы

1. *Рыжкин Д. А., Раева В. М. Анализ энергопотребления схем экстрактивной ректификации четырехкомпонентной смеси растворителей. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2021. – Т. 64. – № 6. – С. 47–55. – DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6326.*

2. *Raeva V. M., Sukhov D. I. Selection of extractive agents for the separation of chloroform − methanol − tetrahydrofuran mixture. Fine Chemical Technologies, 2018. – V. 13. – № 3. – P. 30–40. – (In Russ.) doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40.*

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ БЕНЗОЛ – ЦИКЛОГЕКСАН – ТОЛУОЛ С АНИЛИНОМ

И. Е. Стоякина, А. Н. Новрузова
Научный руководитель – к.т.н., доцент В. М. Раева

МИРЭА Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86 iraidastoyakina@mail.ru

Экстрактивная ректификация (ЭР) используется для разделения углеводородных смесей [1, 2].

Изучено разделение смеси бензол (Б) – циклогексан (ЦГ) – толуол (Т) экстрактивной ректификацией с анилином (АН) в схемах разной структуры (рис. 1). Схемы состоят из колонн стандартной конфигурации и различаются очередностью выделения компонентов из зеотропных смесей Б–Т–АН.

Расчеты проведены на платформе Aspen Plus V.10.0. Для моделирования фазовых равновесий использовали уравнение NRTL (Non-Random Two Liquid). Рассмотрено разделение 100 кмоль/ч трехкомпонентной смеси эквимолярного состава при 101,32 кПа. Рабочее давление колонн регенерации агента 20 кПа. В присутствии АН увеличивается относительная летучесть ЦГ в системе Б–ЦГ–Т–АН. При введении 185 кмоль/ч АН возможно выделение ЦГ то-варного качества (рис. 1).

Оптимизация работы ректификационных колонн проведена с использованием модуля Sensitivity Analysis (Aspen Plus V.10.0). Выбор итогового варианта осуществляли по наименьшим суммарным энергозатратам на разделение (нагрузка кипятильников ректификационных колонн Q, МВт). Варьируемые параметры: число теорети-ческих тарелок в колонне (N), уровень ввода питания (N_F) и анили-на ($N_{АН}$), флегмовое число (R), расход анилина (кмоль/ч). Агент вводили при 313 К, разделяемую смесь Б–ЦГ–Т − при температуре ее кипения 358 К.

Статические параметры ректификационных колонн представлены в таблицах 1, 2. Во всех режимах достигнута чистота веществ (масс. %) не менее: 99,8 – бензол, циклогексан, 99,5 – толуол.

Таблица 1. Статические параметры ректификационных колонн схемы I

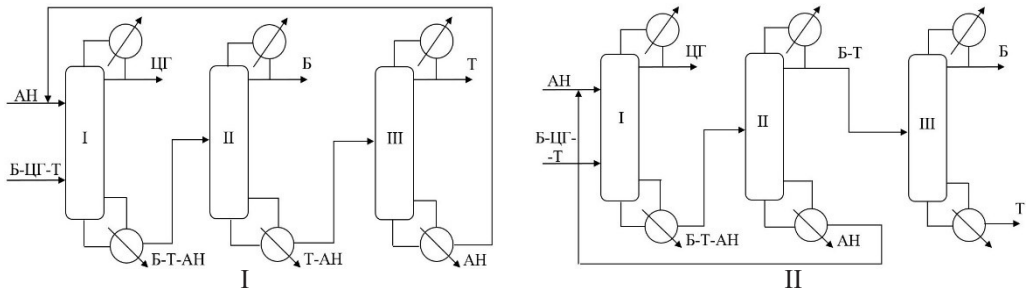
№	N, $N_{АН}/N_F$	R	Дистиллат, мол. д.					Куб, мол. д.					Q
			$x_Б$	$x_{ЦГ}$	$x_Т$	$x_{АН}$	Т, К	$x_Б$	$x_{ЦГ}$	$x_Т$	$x_{АН}$	Т, К	
I	45, 6/29	1	0,0015	0,9983	0,0000	0,0002	353,92	0,1321	0,0002	0,1327	0,7350	400,55	1,67
II	35, –/16	3,5	0,9982	0,0017	0,0001	0,0000	308,47	0,0000	0,0000	0,1529	0,8471	367,17	0,81
III	20, –/11	0,8	0,0003	0,0000	0,9995	0,0002	383,82	0,0000	0,0000	0,0001	0,9999	457,01	1,55
ΣQ	4,03												

Примечание: температура входящего потока: колонна II – 365,05 К, колонна III – 367,22 К.

Таблица 2. Статические параметры ректификационных колонн схемы II

№	N, $N_{АН}/N_F$	R	Дистиллат, мол. д.					Куб, мол. д.					Q
			$x_Б$	$x_{ЦГ}$	$x_Т$	$x_{АН}$	Т, К	$x_Б$	$x_{ЦГ}$	$x_Т$	$x_{АН}$	Т, К	
I	45, 6/29	1	0,0015	0,9983	0,0000	0,0002	353,92	0,1321	0,0002	0,1327	0,7350	400,55	1,67
II	20, –/14	0,6	0,4985	0,0009	0,5006	0,0000	318,24	0,0000	0,0000	0,0001	0,9999	404,16	0,77
III	33, –/18	2,3	0,9982	0,0017	0,0001	0,0000	353,26	0,0003	0,0000	0,9996	0,0001	383,82	1,10
ΣQ	3,54												

Примечание: температура входящего потока: колонна II – 365,05 К, колонна III – 318,35 К.



I II

Рис. 1. *Принципиальные схемы экстрактивной ректификации смеси бензол – циклогексан – толуол с анилином*

При использовании сульфолана в схемах такой же структуры значения ΣQ (МВт) составили: 4,44 (I) и 4,14 (II) [3]. ЭР с анилином может рассматриваться как альтернативный вариант, т. к. суммарные энергозатраты на разделение (ΣQ) при использовании анилина ниже на 9 % и 15 %.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00620).

Список литературы

1. *Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные рас-творители. Разделение и очистка углеводородосодержащего сырья. – СПб.: Химиздат, 2008. – 736 с.*
2. *Li M., Xu X., Li X., Ma K., Qin B., Zhu Z., Wang Y. // Scientific Reports, 2017. – Vol. 7. – № 9497. – P. 1–12.*
3. *Стоякина И. Е., Новрузова А. Н., Раева В. М. // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной эколо-гии и техносферной безопасности: сб. тезисов II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – СПб, 2021. – С. 125–129.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ГАФНИЯ В КВАРЦЕВОМ РЕАКТОРЕ НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ

С. В. Хидирова[1], А. В. Кардаполов[2], П. П. Кудрин[1], М. И. Петров[1], И. И. Наливайко[1], В. В. Апанасенко[1], Л. Ю. Межевая[1]
Научный руководитель – начальник лаборатории С. А. Василенко[1]

[1]АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»
111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2. стр.1, SVKhidirova@rosatom.ru

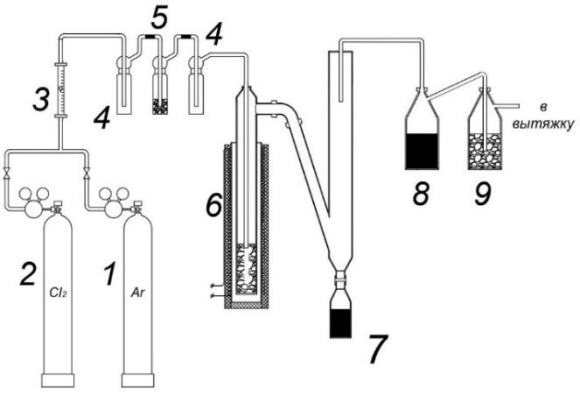
[2]АО «Чепецкий механический завод»
427622, г. Глазов Удмуртской Республики, ул. Белова, 7, chmz@rosatom.ru

Возможность получения тетрахлорида гафния из диоксида методом хлорирования газообразным хлором в присутствии углерода была показана ранее [1, 2, 3], однако описанные технологии имеют ряд существенных недостатков. Важной проблемой является сложность аппаратурного оформления этих процессов: возможность забивания соединительных патрубков частицами сублимирующегося тетрахлорида гафния, загрязнение продукта графитовой пылью и элементами конструкционного материала хлоратора. Также, для предотвращения реакции с парами воды, содержащимися в атмосферном воздухе, тетрахлорид гафния необходимо выгружать из сборника и хранить только в защитной атмосфере инертного газа.

Для решения этих проблем перед нами была поставлена задача – разработка реактора новой конструкции, в которой будут учтены уже имеющиеся наработки по хлорированию циркония и гафния. В ходе НИОКР «Разработка технологии производства тетрахлорида гафния» был разработан такой реактор – реактор «N-типа». Реактор представляет собой кварцевое изделие из труб различных диаметров, выбранных таким образом, чтобы исключить их забивание при заданном расходе газовых потоков. В качестве материала хлоратора выбран кварц, так как он устойчив в атмосфере хлора при рабочих темпе-

ратурах процесса хлорирования диоксида гафния и не загрязняет продукт, а также позволяет визуально контролировать ход процесса.

В качестве исходного сырья использовали диоксид гафния производства АО «ЧМЗ». Для подготовки к хлорированию из диоксида гафния, графита и раствора связующего формировали гранулы, затем гранулы подвергали коксованию. В хлоратор реактора загружали полученные сухие гранулы, хлоратор помещали в вертикальную печь, нагревали до необходимой температуры и подавали в зону реакции газообразный хлор. В ходе хлорирования диоксид гафния из гранул переходил в тетрахлорид, возгонялся, конденсировался в холодной зоне реактора и ссыпался в специальную банку – приёмник продукта. В банку-приёмник не попадала графитовая пыль, так как высота хлоратора была специально рассчитана таким образом, чтобы предотвратить пылеунос частиц графита при заданных расходах газов. Так как примеси, содержащиеся в исходном диоксиде, имеют температуры кипения (или сублимации) отличные от тетрахлорида гафния, они конденсировались в разных частях установки и не попадали в сборник продукта. По мере наполнения банки продуктом её заменяли, предварительно заполнив установку инертным газом, таким образом исключая контакт с воздухом.



1 – баллон с аргоном; 2 – баллон с хлором; 3 – ротаметр; 4 – предохранительные ёмкости; 5 – ёмкость с осушителем газов; 6 – печь сопротивления трубчатого типа; 7 – банка-приёмник; 8 – предохранительная ёмкость; 9 – нейтрализатор

Рис. 1. *Схема установки хлорирования диоксида гафния*

Общая схема разработанной установки показана на рисунке 1.

В результате конверсии диоксида гафния в тетрахлорид происходит очистка от ряда примесей, таких как алюминий, железо, титан, цинк, никель, натрий и кальций. Разработанная конструкция реактора удовлетворяет критериям технологической эффективности и в укрупнённой версии планируется к внедрению на АО «ЧМЗ» для получения тетрахлорида гафния в промышленных масштабах.

Список литературы

1. *Батаев Я. С. Дисс. … канд. техн. наук. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2010. – 118 с.*
2. *Барышников Н. В., Гегер В. Э., Денисова Н. Д. и др. Металлургия циркония и гафния. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.*
3. *Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния. – Киев: Наукова думка, 1973. – 456 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕИМУЩЕСТВ ПРОЦЕССА hydrogen decrepitation ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЗМ

А. А. Чуркин, Д. К. Грачева, А. Д. Бочанов
Научный руководитель – Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, Lexxxa2000@bk.ru

В современной промышленности огромное значение имеет производство высококоэрцитивных магнитов. Они используются во многих областях машиностроения и производства различной техники. Так, например, магниты используются в жестких дисках для создания магнитного поля которое позволяет записывающей головке двигаться с огромной скоростью для записи и считывания данных.

В связи с таким широким распространением высококоэрцитивных магнитов на основе сплавов Nd, остро встает вопрос об удешевлении технологии получения порошков для последующего их спекания и получения магнитов. В современной промышленности используются способы механического измельчения, что негативно сказывается на стоимости и качестве продукта так, как эти способы требуют больших затрат как по электроэнергии, так и по времени, также порошки, получаемые данным способом, легко окисляются на воздухе и обладают достаточно высокой твердостью.

Гидрирование металлов является высокоперспективным направлением в порошковой металлургии так, как позволяет удешевить процесс и получать порошки лучше качества, чем при механическом измельчении. Гидриды металлов обладают высокой хрупкостью что позволяет при меньших затратах получать порошки, размер частиц в которых меньше чем в порошках, полученных другими способами, что положительно сказывается на магнитных свойствах, полученных из этих порошков магнитов. Недостатком данного метода является опасность при работе с водородом.

Основой процесса гидрирования является адсорбирование газообразного водорода богатой неодимом фазой уже при комнатной температуре и давлении 1 МПа. При этом происходит перестройка электронной структуры и изменение расстояния между магнитоактивными ионами, что влечет изменение фундаментальных магнитных характеристик сплава. Это выражается в росте намагниченности на 7–10 %, увеличении температуры Кюри и в существенном снижении константы магнитной анизотропии. Так же в результате гидрирования материал легко разрушается в порошок, так как зерна основной фазы Nd–Fe–B уже не связаны.

Существуют два основных метода гидроидного получения порошков: HD и HDDR.

Метод HDDR (hydrogen decrepitation-desorption-recombination) представляет собой процесс из четырех стадий: гидрогенизация, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация. И проводится при температурах 50–800 °C на разных стадиях.

Метод HD – hydrogen decrepitation (или простое гидрирование).

Хоть метод HDDR считается наиболее современным и высокотехнологичным, HD зарекомендовал себя как эффективный метод изготовления порошков типа Nd–Fe–B с использованием текстурированных слитков или полосовых отливок, поскольку на текстурированной микроструктуре порошков, полученных по этому методу отсутствуют повреждения, что положительно сказывается на магнитных свойствах (1). Так же плюсом процесса HD является то, что этот способ, в отличие от HDDR, не требует нагрева, водород начинает реагировать со сплавом при комнатной температуре.

Большую роль в процессе гидрирования играет водород и его чистота. Водород, для процесса гидрирования, может быть получен из разных источников. Это может технический водород, закаченный в баллон под давлением или сплавы способные десорбировать водород при нагревании. Например, $LaNi_5$. Десорбированный водород обладает высокой степенью чистоты равной примерно 99,9999 %, что положительно сказывается на степени гидрирования.

Степень гидрирования – величина которая эквивалентна доле прореагировавшего водорода

На степень гидрирования оказывают влияние ряд факторов, таких как: температура, давление водорода в реакторе и его форма, используемая для гидрирования.

Авторами доклада будут подробно рассмотрены преимущества использования метода HD для получения порошков на основе магнитных сплавов (РЗМ)Fe–Co и приведены экспериментальные данные.

Список литературы

1. *X. T. Lia, M. Yue, S. X. Zhou, C. J. Kuang, G. Q. Zhang, B. S. Dong, H. Zeng // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019. – 473. – 144–147 c.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Г. Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, 634003, Томск, пл. Соляная, 2

На сегодняшний день известны десятки методов получения ультрадисперсных порошковых материалов различного химического состава [1, 2]. Особое место занимает применение электродуговой плазмы. На кафедре прикладной механики и материаловедения ТГАСУ в лаборатории «Плазменные нанотехнологии» разработан плазмохимический реактор для получения ультрадисперсных порошковых материалов из тугоплавких оксидов (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2) [3].

На рисунке 1 представлена схема (а) и фотография (б) разработанного плазмохимического реактора для получения ультрадисперсных тугоплавких оксидных порошковых материалов.

Плазмохимический реактор состоит из плазмотрона с вынесенным электродуговым разрядом 1, составной водоохлаждаемой цилиндрической камеры, включающей крышку 2, корпус 3 и основание 4, графитового анода 5, системы наложения внешнего магнитного поля 6, шнекового устройства для подачи твердофазного сырья 7. Отвод для откачки ультрадисперсного порошка обозначен позицией 8, дуговой шнур 9, твердофазное сырье 10, смотровое окно 11.

На рисунке 2 представлены результаты исследования электрофизических характеристик плазменного шнура.

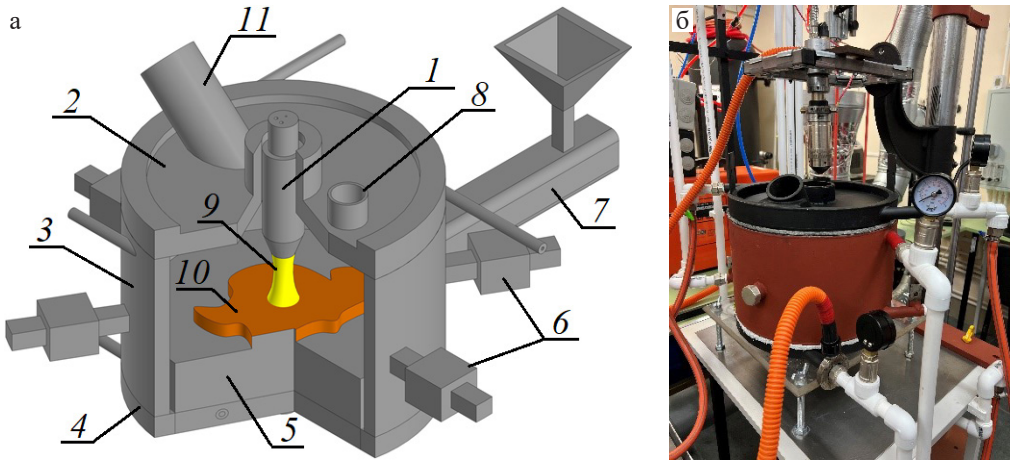


Рис. 1. *Плазмохимический реактор для получения ультрадисперсных тугоплавких оксидных порошковых материалов: а – схема; б – фотография (описание смотреть по тексту)*

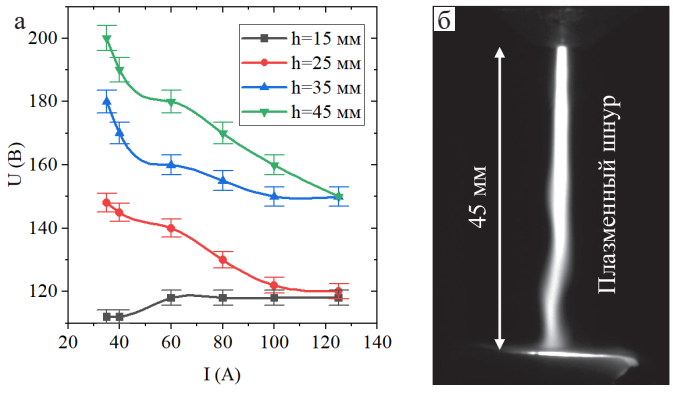


Рис. 2. *Электрофизические характеристики плазменного шнура: а – вольтамперная характеристика; б – фотография плазменного шнура*

Установлено, что в зависимости от межэлектродного пространства (h = 15–45 мм) используемый генератор низкотемпературной плазмы имеет падающую вольтамперную характеристику. Максимальная мощность достигает 19 кВт. Проведенные первоначальные экспериментальные исследования на диоксиде кремния показали, что средний диаметр частиц ~100 нм при максимальной рабочей мощности электродугового плазмотрона. Морфология частиц представлена сферическими объектами, удельная поверхность 56 м^2/г.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации МК-66.2022.4.

Список литературы

1. *Кузнецов Д. В., Миляева С. И., Юдин А. Г. и др. // Российские нанотехнологии, 2013. – Т. 8. – № 1/2. – С. 52–55.*
2. *Космачев П. В., Власов В. А., Скрипникова Н. К. // Известия вузов. Физика, 2017. – Т. 60. – № 2. – С. 46–50.*
3. *Shekhovtsov V. V., Skripnikova N. K., Volokitin O. G. // IEEE Transactions on Plasma Science, 2021. – 49 (9). – P. 2618–2623.*

Секция 6 Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИЗВЕРЖЕНИЯ ВУЛКАНОВ

Д. А. Акимова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор кафедры химии О. Н. Каныгина
ФГБОУ ВО Оренбургский государственный университет
460018, post@mail.osu.ru

Введение. Вулканическая деятельность, являющаяся одним из самых разрушительных физико-химических явлений, существенно влияет на состояние природных экосистем, однако образующиеся при этом вулканические продукты могут нести и пользу. На сегодняшний день растет практический интерес использования отходов вулканизма в различных промышленных областях, преимущественно в качестве ресурсо- и энергосберегающего сырья для получения строительных материалов [1–6], тем самым улучшая экологическую обстановку в местах проявления вулканической деятельности и вблизи них.

Объекты и методология исследования. Объектом исследования выбраны продукты извержения вулкана Нисирос (Греция).

Анализ гранулометрического состава, формы пепловых частиц и морфологии поверхности вулканитов проводился с помощью приложения ImageJ. В качестве метода определения химического состава был выбран рентгенофлуоресцентный анализ; параметры съемки спектров: кристалл-анализатор – LiF (200); материал анода рентгеновской трубки – Ag; дежурное напряжение – 40 кВ; дежурный ток – 100 мкА; шаг – 5 мÅ.

Результаты и их обсуждение. Согласно гранулометрическому анализу пирокластический

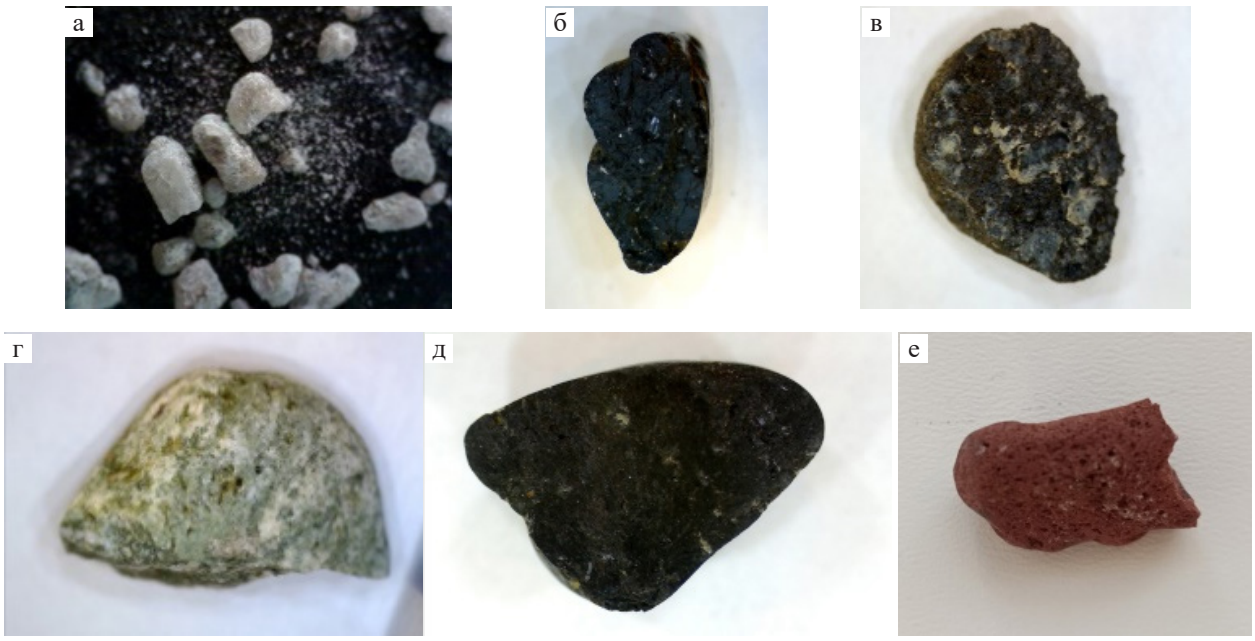


Рис. 1. *Исследуемые образцы: а – вулканический пепел; б – базальт (1); в – туф; г – дацит; д – базальт (2); е – пемза*

продукт является полидисперсным (диаметр от 4,5 до 13,2 мм; площадь – от 0,2 до 105, 5 мм^2), при этом преобладает фракция с наименьшим размером пепловых частиц; форма различна, поверхность от гладкой до шероховатой, что говорит о большой удельной поверхности частиц.

По химическому составу продукты вулкана Нисирос различны; в их составе обнаружены 39 химических элементов. Во всех образцах найдены Fe и Cu; Mn, Pd, Sr, Rb, Ag, Zn, Pu, Am, Bi, Tm; Sn, Pb, Hf, U – менее распространены; Po, Ge, Cd, Tc, Rh, Ir, Np, Re, In, As, Zn, Th, Cr, Se, Pa, Ru, Ho, Ac, Os, Lu, Y, Hg Mo – встречаются совсем редко. Химико-минералогический состав вулканических пород схож: все они содержат SiO_2 (светлые вулканиты содержат кремнезема больше, чем темные), Al_2O_3, Fe_2O_3, некоторые – базальт (1) и пемза, содержат оксиды калия, магния и натрия. Присутствие в составе дацита большого количества кварца говорит о его более высокой твердости по сравнению с другими вулканитами, содержащими минералы – пироксен, полевой шпат, плагиоклаз и другие.

Выводы. Анализ параметров и гранулометрического состава вулканического пепла вулкана Нисирос показал, что он может быть использован в качестве мелкого заполнителя, например, при производстве бетонов, а также при производстве строительных материалов – кирпича, штукатурных растворов и других. Исследуемые вулканические породы могут быть применены в изготовлении многокомпонентных вяжущих, туф и его мелкодисперсные отходы при обработке можно использовать как добавку в цементный камень или заполнитель в бетоне.

Список литературы

1. *Алфимова Н. И., Трунов П. В. Продукты вулканической деятельности как сырье для производства композиционных вяжущих // Сухие строительные смеси, 2012. – № 1. – С. 37.*
2. *Антонов В. А., Лузин В. П., Беляев Е. В. Вулканогенные породы Северного Кавказа как сырье для производства легких строительных материалов // Разведка и охрана недр, 2010. – № 1. – С. 40–45.*
3. *Бычков М. В. Самоуплотняющиеся бетоны пониженной плотности с применением вулканического туфа // Инженерный вестник Дона, 2013. – № 3. – С. 32.*
4. *Закарлюка С. Г., Яценко Н. Д. Ресурсосберегающая технология керамической черепицы низкотемпературного обжига с использованием легкоплавкого глинистого сырья и вулканического пепла // Инженерный вестник Дона, 2016. – № 3. – С. 79.*
5. *Овсюков М. Ю., Сухов А. А., Хежев Т. А. Технология фибропенобетонов с применением отходов пиления вулканического туфа // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки, 2015. – № 1. – С. 107–113.*
6. *Хежев Т. А., Хежев Х. А. Эффективные огнезащитные композиты с применением пористых заполнителей // Технологии бетонов, 2011. – № 7–8. – С. 30–31.*

ПРОИСХОЖДЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ГРИБОВ АСПЕРГИЛЛОВ К СОЕДИНЕНИЯМ ФОСФОРА

Й. А. Акосах, А. З. Миндубаев
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.З. Миндубаев
[1]ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет
[2]Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РА
mindubaev-az@yandex.ru

Биодеградация занимает почетное место среди методов обезвреживания токсичных загрязнений окружающей среды. При использовании биодеградации в окружающую среду не вносятся новые химические загрязнители, не используются жесткие физические факторы (температура, давление и прочее).

Схема метаболического обезвреживания вещества первого класса опасности метилового спирта и его токсичного метаболита – биоцида формальдегида, изображенная по литературно-

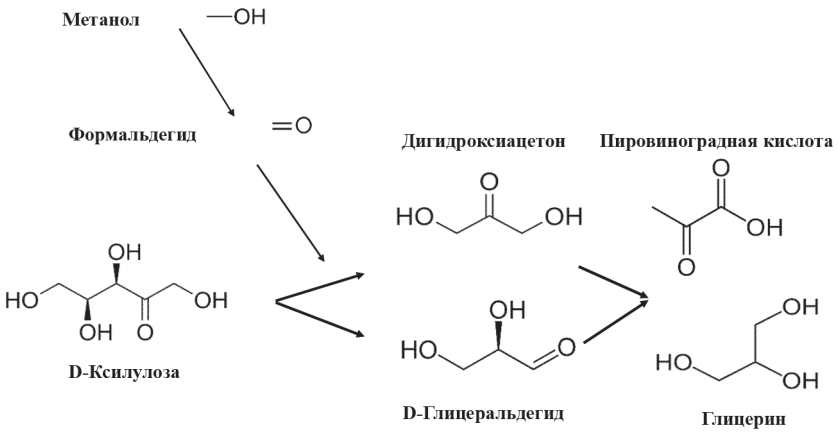


Рис. 1. *Убедительным примером биодеградации является превращение метанола и формальдегида в трехуглеродные сахара при помощи дрожжевых грибков Candida boidinii S2 и Pichia pastoris GS115. Рисунок А.З. Миндубаева*

му источнику [1], представляет впечатляющие возможности микробного метаболизма (рис. 1).

В своих исследованиях [2] мы применили эти возможности для обезвреживания соединений фосфора, ряд которых также относится к первому классу опасности.

Эволюционная история штамма *Aspergillus niger*, который был выделен из технического белого фосфора, воспроизведена при помощи метода UPGMA. Для сравнения использовались представленные в базе штаммы *A. niger*, обнаруженные в разных странах мира. Результаты свидетельствуют, что в наибольшем родстве со штаммом AM1 состоят штаммы *A. niger* NJDL-12 и *A. niger* FP1 из Китая (почва сельхозугодий в районе Нанкина), которые способны к растворению фосфатных минералов [3]. Они имеют 64 % сходства по гену ITS.

Внешние группы – штаммы других представителей рода: аспергилл дымящийся *Aspergillus fumigatus* и аспергилл атласный *A. bombycis*. Они выполняют роль контролей. Такие свойства черных аспергиллов, как патогенность или накопление микотоксинов, тесно связаны с принадлежностью штамма к определенным кластерам. И влияют на возможность практического применения культур микроорганизмов.

Проведенный нами эксперимент продемонстрировал, что *A. niger* AM1 эффективно растворяет и использует в качестве источника фосфора практически нерастворимый в воде ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, что является практическим подтверждением теоретической выкладки.

Возможно, белый фосфор, из которого он выделен, был доставлен в нашу страну из Китая – крупнейшего производителя этого сырья – и штамм завезен вместе с ним.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №14-08-31091 мол_а, и Фонда содействия инновациям, проект №С1-34299.

Список литературы

1. *Xiao S.-Q., Sun Z., Wang S.-S., Zhang J., Li K.-Z., Chen L.-M. Overexpressions of dihydroxyacetone synthase and dihydroxyacetone kinase in chloroplasts install a novel photosynthetic HCHO-assimilation pathway in transgenic tobacco using modified Gateway entry vectors // Acta Physiol Plant, 2012. – Vol. 34. – № 5. – P.1975–1985. – DOI: 10.1007/s11738-012-0998-7.*
2. *Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Bedeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G., Akosah Y. A. Biological Degradation of Yellow (White) Phosphorus, a Compound of First Class Hazard. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021. – Vol. 66. – № 8. – P. 1239–1244. – DOI: 10.1134/S0036023621080155.*
3. *Li Zh., Bai T., Dai L., Wang F., Tao J., Meng Sh., Hu Y., Wang Sh., Hu Sh. A study of organic acid production in contrasts between two phosphate solubilizing fungi: Penicillium oxalicum and Aspergillus niger // Sci. Rep., 2016. – Vol. 6. – № 25313. – P.1–8. – DOI: 10.1038/srep25313.*

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ ОБРАБОТКОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

В. Т. Асадова, А. И. Гатауллина
Научный руководитель – к.м.н., доцент М. В. Чубик

Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30, vta1@tpu.ru, aig16@tpu.ru

Согласно исследованиям Всемирной организации здравоохранения [1], более 500 млн человек по всему миру страдают от болезней, вызванных употреблением некачественной питьевой воды. При этом, количество чистой воды, пригодной для питья без предварительной очистки, постоянно уменьшается и составляет сейчас 1 % от всего мирового запаса воды. Для предотвращения передачи через воду возбудителей инфекционных заболеваний и тем самым обеспечения эпидемиологической безопасности питьевой воды её подвергают обеззараживанию на очистных станциях. Существуют два основных метода обеззараживания вод – с применением и без применения химических реагентов, реже эти методы комбинируют [2]. Ограничения применения «реагентных» методов заключаются в образовании токсичных соединений, а также необходимостью постоянного обеспечения водоочистных станций реактивами. К «безреагентным» методам относится ультразвук, кипячение, обработка ультрафиолетовым излучением и др.

Наиболее перспективным направлением в обработке воды в последние годы стало применение электронных пучков. Преимуществом данного метода является отсутствие потребности в дополнительном оборудовании или реагентах и долгий срок слубы электронного ускорителя при соблюдении правил его эксплуатации. Тем не менее существуют и недостатки. Так, согласно расчётам [3], для очистки больших объемов зараженной воды этим методом, необходимо наращивать габариты оборудования для эффективного осуществления процесса, а создание больших электронных облучателей требует больших капиталовложений. По этой причине была предложена новая технология очистки вод с использованием импульсного режима работы электронного ускорителя. Увеличение размеров установки при облучении воды импульсными пучками электронов не требуется, так как мощность энергии, поглощаемой заражённой водой, многократно повышается при облучении импульсами, в отличие от облучения непрерывными излучением, в ходе которого энергия равномерно дозируется небольшими количествами в течении какого-то длительного времени.

Целью работы было исследование эффективности обеззараживания воды обработкой импульсным электронным пучком.

Эффективность метода определялась отсутствием или уменьшением количества живых форм микроорганизмов в обеззараживаемой воде после проведения эксперимента.

Экспериментальная часть

Импульсная обработка электронным пучком суспензий, содержащих микроорганизм *E.coli* разной концентрации, проводилась на ускорителе «АСТРА-М» с частотой 5 имп/с. Определение эффекта обеззараживания достигалось путем высеивания проб обработанной воды на плотную питательную среду. Необходимо отметить, что культуры микроорганизмов находились в стационарной фазе роста в момент проведения эксперимента. Результаты роста наблюдали через 24 ч.

Результаты исследований

Освоен метод обеззараживания воды обработкой импульсным электронным пучком. Выявлено, что концентрация микроорганизмов в воде, которая может подвергаться обеззараживанию на данной установке, не должна превышать 10^5 КОЕ/мл. Дальнейшее увеличение концентрации показало неэффективность применения данной методики облучения. Установлено, что в большинстве случаев в последней пробе не обнаруживаются микроорганизмы, что свидетельствует о влиянии на них протекания процессов радиолиза воды, в ходе которого образуются свободные радикалы, способные оказывать дезинфицирующее действие. В ходе выполнения работы изучены методы последовательных разведений, которые были использованы для приготовления суспензий с разной концентрацией микроорганизмов.

Список литературы

1. *Водные ресурсы // Организация объединённых наций: официальный сайт. – URL: https://www.un.org/ru/global-issues/water (дата обращения: 26.02.2022).*
2. *Игнатьева, Л. П. Гигиена питьевого водоснабжения : учебное пособие / Л. П. Игнатьева, М. О. Потапова. – Иркутск : ИГМУ, 2015. – 99 с.*
3. *Ростов В. В., Алексеенко П. И., Выходцев П. В., Штейнле А. В. и др. Сильноточный импульсно-периодический ускоритель электронов прямого действия как средство стерилизации медицинских изделий однократного применения // Известия ТПУ, 2012. – № 2.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИФОСАТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНГИБИТОРНОГО АНАЛИЗА

К. А. Бакай, И. С. Нестеренко, А. Д. Прийма
Научный руководитель – к.х.н., заместитель заведующего отделом безопасности пищевой и кормовой продукции И. С. Нестеренко

ФГБУ «Всероссийский Государственный Центр Качества и Стандартизации Лекарственных Средств для Животных и Кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»)
123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5, vgnki@fsvps.gov.ru

Введение

Глифосат – это широкодиапазонный неизбирательный гербицид, используемый для борьбы с однолетними и многолетними сорняками при выращивании сельскохозяйственных культур (в том числе ГМО, содержащими ген устойчивости к глифосату).

В марте 2015 года Международное Агентство по изучению рака, подчиняющееся ВОЗ, отнесло глифосат в группу веществ «потенциально канцерогенных для человека» (группа 2А) [1].

В соответствии с СанПиНом 1.2.3685-21 предельно допустимая концентрация/ориентировочный допустимый уровень глифосата в воде составляет 20 мкг/л [2]. В других странах допустимые уровни глифосата сильно варьируются от 0,1 мкг/л в Европейском союзе до 1000 мкг/л в Австралии.

Основными аналитическими методами обнаружения глифосата в воде являются высокоэффективная жидкостная хроматография-масс-спектрометрия (ВЭЖХ/МС), иммуноферментный анализ (ИФА), жидкостная хроматография с флуоресцентной детекцией (ЖХ-ФЛ), высокоэффективная жидкостная хроматография в ультрафиолетовом свете (ВЭЖХ-УФ) и с электрохимическим детектированием(ВЭЖХ-ЭД). Большинство из этих методик очень чувствительны, но имеют недостатки, такие как трудоемкая процедура очистки, более низкая воспроизводимость и иногда образование нестабильных продуктов.

Цель работы заключалась в разработке экспрессной методики определения глифосата в сточных водах.

Теоретическая часть

Существует несколько ферментов, широко используемых для обнаружения пестицидов, таких как ацетилхолинэстераза, бутирилхолинэстераза, щелочная фосфатаза, фосфорорганическая гидролаза, тирозиназа и пероксидаза хрена (HRP). Метод, основанный на ингибировании ферментов, требует минимального объема реагентов/образцов, что делает их очень полезными для разработки аналитических методов, которые учитывают понятие «зеленой химии», целью которой является разработка методов и технологий, которые сокращают или устраняют использование и образование опасных веществ для здоровья человека или окружающей среды [3].

Поэтому принцип этой работы заключается в разработке методики обнаружения глифосата на основе анализа ингибирования пероксидазы хрена, измерения оптического отклика фермента до и после его контакта с растворами гербицида.

Методика эксперимента

Сначала пероксидазу хрена (10^{-5} мг/мл) и глифосат (0,1–5 мг/л), растворенные в буфере по Макилвэйну (с pH 5,0), инкубировали в течение 20 мин. Далее добавляли растворы 3,3’,5,5’-те-

траметилбензидина (ТМБ) ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и H_2O_2 ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и инкубировали в течение времени ферментативной реакции 5 мин. После этого добавляли стоп-раствор H_2SO_4 0,5 моль/л и получали поглощение при 450 нм за время считывания 2 мин.

Затем процент ингибирования (%I) рассчитывали с использованием значений поглощения ферментативной активности в присутствии (I_1) и в отсутствие (I_0) глифосата в соответствии с уравнением (1):

$$\%I = \frac{(I_0 - I_1)}{I_0} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где % ингибирования (%I) может принимать значения от 0 %, когда ингибирование отсутствует, до значений 100 %, когда фермент полностью ингибируется глифосатом.

Результаты и их обсуждение

Были оптимизированы условия проведения анализа: концентрации пероксидазы хрена, ТМБ и перекиси водорода, время инкубации с глифосатом и с субстратом. Предел обнаружения составил 1 мкг/л. Степень извлечения составила 75–120 %.

Список литературы

1. *IARC, Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides (accessed Mar. 20, 2015).*
2. *СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания", утв. 28 января 2021 года № 2.*
3. *Lucia M. E. Ibarra Bouzada, Silvia R. Hernández, Silvina V. Kergaravat. Glyphosate detection from commercial formulations: comparison of screening analytic methods based on enzymatic inhibition/ International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2019. – 1–15. – doi:10.1080/03067319.2019.1691176.*

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ИЗ СКВАЖИН АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

В. А. Беломойкина

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. В.Шакирова

ФБОУ «Астраханский государственный университет»

г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, belsi2001@mail.ru, svv_2004@mail.ru

Залог здоровья человека состоит в чистой питьевой воде. Загрязненная вода вызывает в организме человека многочисленные нарушения и болезни, в результате чего сокращает жизнь человека [1].

Цель настоящего исследования заключалась в проведении анализа воды из скважины на территории Астраханской области. Экспериментальное исследование включало проведение гидрохимического анализа проб воды из скважины и определение ее органолептических показателей [2]. Полученные результаты исследований приведены в табл. 1.

Анализируя полученные результаты (см. табл. 1), отметим, вода имеет слабую интенсивность запаха. Оценка интенсивности вкуса и привкуса составляет 3 балла, при допустимом значении ПДК равным 2 баллам. Мутность и цветность соответствует 120 градусам цветности и 3 ЕМФ мутности, что является отклонением от нормы. Также был установлен pH анализируемой воды, значение показателя составило примерно 6. Полученное значение ХПК намного меньше, гигиенического норматива [3]. Таким образом, анализируемая вода не содержит органики и минеральных компонентов, содержащих углерод.

В анализируемой воде не было обнаружено карбонатов, а содержание гидрокарбонатов превышает установленное значение нормы [4]. Содержание хлоридов превысило ПДК в 2 раза.

Общая жесткость воды составила 0,00535 °Ж, что соответствует мягкой воды, при допустимом ПДК равным 7 °Ж [5].

Определение водорастворимого иона кальция проводили при pH 12,5–13 раствором комплексона-III в присутствии индикатора мурексида. В ходе проведения испытаний было

Таблица 1. Показатели, определенные в ходе эксперимента

Показатели	Норма	Значение	Показатели	Норма	Значение
Запах, баллы	≤2	2	Хлориды, мг/дм^3	300–350	609
Привкус, баллы	≤2	3	Общая жесткость, °Ж	≤7,0	0,00535
Цветность, градусы	≤20	до 120	Кальций, мг/дм^3	25-130	57,3
Мутность, ЕМФ	1,5	3	Магний, мг/дм^3	5–65	0,24
pH, ус. ед.	6–9	6	Железо, мг/дм^3	0,3	0,4
ХПК, мг O_2/дм^3	<5	0,125	Медь, мг/дм^3	1	0,8

установлено что содержание значения 30 мг/дм^3 кальция в анализируемой воде входит в установленное ПДК которое соответствует 25–130 мг/дм^3. Массу магния определяли как разницу между общей массой кальция и магния и массой кальция, которая составила 26 мг/дм^3 (табл. 1) и входит в значения установленного ПДК равного 5–65 мг/дм^3 [6].

Также было определено содержание общего железа [7] и ионов меди (II) [8]. Установлено содержание железа в размере 0,4 мг/дм^3, что превышает ПДК в водных объектах, как хозяйственно–питьевого и культурно-бытового назначения равного 0,3 мг/дм^3, так и в рыбохозяйственного назначения. Содержание ионов меди (II) в анализируемой воде составило 0,8 мг/дм^3, что свидетельствует о минимальном значении которое меньше ПДК равного 1 мг/дм^3.

Таким образом, можно сделать вывод, что анализируемая вода, взятая из скважины на территории Астраханской области, практически не соответствует гигиеническим нормам для питьевой воды.

Список литературы

1. *Джигола Л. А., Шакирова В. В., Садомцева О. С. // Астраханский вестник экологического образования, 2019. – № 1 (49). – С. 152–160.*
2. *ГОСТ Р 57164-2016. – М., 2019. – 2–9 с.*
3. *ГОСТ 31859-2012. – М., 2019. – 3–6 с.*
4. *ГОСТ 31957-2012. – М., 2019. – 3 с.*
5. *ГОСТ 31954-2012. – М., 2018. – 2–7 с.*
6. *ГОСТ 23268.5-78. – М., 1983. – 25–29 с.*
7. *ГОСТ 4011-72. – М., 2010. – 467–468 с.*
8. *ГОСТ 4388-72 2. – М., 2010. – 504–507 с.*

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ж. Болатова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30, zsb3@tpu.ru

В современном мире из-за быстрорастущего население и развития транспортных средств растет и производство шин. По данным [1], отходы шин почти пропорциональны производству шин, и только в 2017 году производство шин в мире превысило 2,9 миллиарда. Складирование и захоронение – это два основных метода, которые традиционно использовались для утилизации отработанных шин, но эти методы представляют опасности для окружающей среды и здоровья людей [3]. Из отработанных шин образуется значительное количество резиновых отходов, в то же время неправильная утилизация приводит к пожарам [4], выбросам оксидов серы, полициклических ароматических углеводородов, мелкодисперсных частиц и других вредных соединений в окружающую среду [2–4].

В настоящее время распространёнными методами утилизации отработанных шин являются методы рекуперация энергии, в качестве заменителя бетонных компонентов [5], термическая обработка [6].

Шины имеют высокий уровень содержания летучих органических соединений и связанного

углерода [7]. Таким образом, утилизированные шины имеют большие перспективы для использования в системах рекуперации газов и утилизации отходов.

Одним из современных методов утилизации изношенных автомобильных шин является плазменная переработка с использованием электродуговой плазмы. При этом продуктами утилизации различных видов отходов могут быть углеродные наноматериалы, а также синтез-газ [8].

Плазменная утилизация резинотехнических изделий производилась на безвакуумной электродуговой установке [9]. В качестве исходного материала был использован измельченный образец изношенных автомобильных шин, полученный с предприятия по переработке резинотехнических отходов ООО «Инноватех» (г. Санкт-Петербург, Россия). Размер резиновой крошки составлял 1–3 мм. Утилизируемый образец в количестве 0,5 г помещался в катод, где были подвержен плазменной обработке. Была проведена серия экспериментов продолжительности горения дугового разряда в течение 5,5 секунд при различной силе тока разрядного контура от 50 А до 220 А.

В результате проведённого экспериментального исследования установлено, что безвакуумным электродуговым методом возможно реализовать утилизацию резинотехнических изделий. Процесс реализуется в открытой воздушной среде без применения какого-либо вакуумного или газового оборудования; это возможно благодаря эффекту самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха генерирующимся потоком газов. В процессе плазменной обработки резинотехнических изделий образуются горючие газофазные продукты с содержанием водорода и CH_4.

Установлено, что с увеличением подводимой мощности разряда наблюдается увеличение содержания углерода и снижение содержания серы и зольного остатка.

Список литературы

1. *Samar R., Garcia R. D., Guadagnini M. E.-M., Hajirasouliha I., Pilakoutas K. // Constr. and Build. Mater., 2007. – V. 147. – P. 388–397.*
2. *Nadal M., Rovira J., Díaz-Ferrero J. // Environ. International, 2016. – V. 97. – P. 37–44.*
3. *Cheng Z., Sun Z., Zhu S., Lou Z., Zhu N. // Sci. Total Environ., 2019. – V. 649. – P. 1038–1044.*
4. *Artíñano B., Gómez-Moreno F. J., Díaz E. // Sci. Total Environ., 2017. – V. 593–594. – P. 543–551.*
5. *Asutkar P., Shinde S. B. // Sci. Technol. an Int. J., 2017. – V. 20. – P. 151–159.*
6. *Zang G., Jia J., Shi Y., Sharma T., Ratner A. // Waste Manag., 2019. – 89. – P. 201–210.*
7. *Aslan D. I., Parthasarathy P., Goldfarb J. L., Ceylan S. // Waste Manag., 2017. – V. 68. – P. 405–411.*
8. *Du C., Wu J., Ma D., Liu Y., Qiu P., Qiu R., Liao S., Gao D. // Int. J. Hydrog. Energy., 2015. – V. 40. – P. 12634–12649.*
9. *Пак А. Я., Губин В. Е., Мамонтов Г. Я. // Письма в ЖТФ, 2020. – Т. 46. – № 14. – С. 21–24.*

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

С. В. Бондаренко, И. В. Пильчик, А. В. Тихонов, С. В. Макаревич

ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»
г. Новосибирск, nzhk@rosatom.ru, svmakarevich@rosatom.ru

Введение

На основании требований нормативной документации России [1–3] по обращению с радиоактивными отходами (РАО) для ПАО «НЗХК» существуют следующие ограничения:

- Передача РАО в специализированную организацию возможна только в сертифицированной таре, и только в виде твердых радиоактивных отходов (ТРО). Причем известковые осадки, кубовые остатки возможно передавать, только после их цементирования.
- Сброс жидких отходов с содержанием урана более 2,8 Бк/кг (уровень вмешательства по изотопу урана-234) невозможен.

В ходе подбора технологии и оборудования для переработки твердых и жидких урансодержащих отходов для ПАО «НЗХК» были разработаны технические требования для комплексного решения переработки ЖО и ТРО.

Основная часть

Согласно техническим требованиям, разрабатываемый комплекс переработки жидких и твердых радиоактивных отходов (КП ЖО и ТРО) должен был обеспечивать:

- прием, накопление, сортировку, фрагментирование твердых урансодержащих отходов для оптимальной загрузки оборудования по их сжиганию или кондиционированию;
- прием, накопление жидких негорючих отходов для оптимальной загрузки оборудования по их переработке;
- переработку жидких негорючих отходов методом вакуумной дистилляции;
- сжигание твердых урансодержащих отходов;
- кондиционирование отходов путем их цементирования;
- переработку образующихся на КП твердых и жидких урансодержащих вторичных отходов;
- контроль и учет ураносодержащих ЖО и ТРО с момента подачи на комплекс до получения кондиционированных отходов;
- паспортизацию кондиционированных отходов;
- контроль состава сбросов и выбросов, образующихся в результате переработки ТРО и ЖО, в том числе автоматический непрерывный контроль химического состава дымовых газов установки сжигания;
- технологический процесс переработки ЖО и ТРО должен быть максимально автоматизирован.

Заключение

Комплекс переработки жидких и твердых радиоактивных отходов позволяет:

- осуществлять приём, накопление, сортировку и контроль состава отходов для обеспечения оптимальной загрузки оборудования;
- уменьшить количество РАО до 25 %;
- снизить энергопотребление на переработку жидких и твердых урансодержаих отходов за счёт использования высокоэффективных выпарных аппаратов с естественной циркуляцией и устройством сжатия пара (до 70 Вт • ч/л);
- возврат воды в технологию в качестве дистиллята за счёт эффективной системы очистки пара;
- кондиционировать, упаковывать, контролировать ТРО, подготовленных для отправки национальному оператору;
- вести эффективный учёт РАО на установке контроля и паспортизации, обеспечивающей регистрацию и учёт данных по виду РАО, упаковке, массе, активности и др.

Список литературы

1. *Нормативы водоотведения (сброса) по составу сточных вод в систему коммунальной канализации города Новосибирска (Постановление мэрии г. Новосибирска от 13.12.2010 № 5714 «Об утверждении нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод в систему коммунальной канализации города Новосибирска».*
2. *Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002).*
3. *Методические указания МУ 2.1.5.1183-03 «Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием воды в системах технического водоснабжения промышленных предприятий».*

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

К. А. Братишко, А. А. Митина, О. А. Голубина
Руководитель – д.фарм.н, профессор М. В. Зыкова

ФГБОУ ВО Сибирский государственный медицинский университет
634050, Томск, Московский тракт, 2

В Западно-Сибирском регионе сосредоточено почти 39 % мировых запасов торфа. В торфах содержится широкий спектр органических и минеральных веществ. Среди них особое внимание уделяется гуминовым кислотам (ГК). Гуминовые кислоты обладают наибольшей биологической активность по сравнению с другими компонентами торфа. Примером такой активности служит антиоксидантная, поскольку в своем составе содержат большое количество фенольных гидроксилов и хиноидных фрагментов.

Гуминовые кислоты были выделены щелочной экстракцией из образцов эвтрофного торфяного месторождения (Томская область). Торфа пункта 1 (образцы № 1–12) сложены преимущественно древесно-травяными торфами. Залежь пункта 2 (образцы № 13–24) образована в основном травяными видами торфов [1]. Пункты 1 и 2 различаются по составу и некоторым физико-химическим параметрам [1].

Для исследования АОА ГК использовали нетрадиционный для гуминовых соединений ABTS-тест. Все измерения были проведены в трех повторностях и обработаны статистически.

Взаимодействие ГК со стабильным свободным катион-радикалом ABTS (диаммониевая соль 2,2'-азино-ди-(3-этилбензтиазолинсульфоновой кислоты) оценивали по снижению его содержания в реакционной среде в присутствии различных концентраций ГК. Антиоксидантную активность определяли по показателю снижения концентрации катион-радикала ABTS$^{\bullet+}$ в системе в 2 раза (IC_{50}). Для контроля использовали водорастворимый аналог токоферола – препарат «Тролокс» [3].

Полученные результаты представлены в таблице 4 в виде показателя IC_{50} и свидетельствуют о том, что образцы ГК в модельной системе в конечных концентрациях 12,5, 25, 37,5 и 50 мкг/мл в разной степени ингибировали катионрадикал ABTS$^{\bullet+}$. Экспериментально установлено, что все исследуемые образцы ГК обладают выраженной способностью снижать концентрацию катион-радикала ABTS$^{\bullet+}$ в модельной системе, о чем свидетельствует снижение оптической плотности раствора.

Наибольшую активность в снижении концентрации катион-радикала ABTS$^{\bullet+}$ в модельной системе проявили образцы древесно-травяных торфов пункта 1 (среднее значение $IC_{50} = 8{,}73 \pm 0{,}67$ мкг/мл).

Таблица 1. Способность образцов ГК торфа снижать концентрацию стабильного катион-радикала ABTS$^{\bullet+}$ в модельной системе, выраженная показателем IC_{50}

Пункт, глубина, см	IC_{50}, мкг/мл	Пункт, глубина, см	IC_{50}, мкг/мл
Пункт 1		Пункт 2	
1	24,96±2,59	13	3,70±0,06
2	7,36±0,23	14	11,87±0,33
3	6,47±0,18	15	23,27±1,69
4	12,42±0,37	16	13,69±0,99
5	9,11±0,25	17	5,16±0,27
6	9,75±0,18	18	8,83±0,59
7	13,79±0,32	19	12,89±0,67
8	7,37±0,19	20	8,81±0,16
9	6,39±0,33	21	8,78±0,58
10	5,92±0,23	22	5,57±0,11
11	9,13±0,31	23	4,89±0,12
12	21,83±0,39	24	6,56±0,35

Список литературы

1. *Голубина О. А. Химическая характеристика углеводородного сырья месторождения «Таган» // Вестник Воронежского государственного ун-та. Серия: Химия, биология, фармация, 2015. – № 3. – С.11–18.*

2. *Bentayeb K., Rubio C., Nerín C. Study of the antioxidant mechanisms of Trolox and eugenol with 2,2'-azobis(2-amidinepropane) dihydrochloride using ultra-high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry // Analyst., 2012. – Vol. 137. – № 2. – P. 459–470.*

3. *Братишко К. А., Зыкова М. В., Иванов В. В, Буйко Е. Е и др. Гуминовые кислоты – перспективные биологически активные вещества с антиаксидантной активностью для разработки протекторных средств // Химия растительного сырья, 2021. – № 1. – С. 287–298.*

ИЗУЧЕНИЕ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АРКТИЧЕСКОЙ ТЕРРИТОРИИ, ПОСТРАДАВШЕЙ ОТ РАЗЛИВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Н. А. Волкова[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор, зав. лаборатории О. В. Серебренникова[2]

[1]Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН
Томский филиал
634055 г. Томск, пр. Академический 4, natalyav95@mail.ru

[2]Институт химии нефти СО РАН
634055 г. Томск, пр. Академический, 4

Одним из источников поступления загрязняющих веществ в объекты окружающей среды является нефтяная промышленность. Причинами воздействия могут быть не только аварийные ситуации, но и утечка нефтепродуктов в результате миграции при обычной эксплуатации промышленных объектов. Поэтому целесообразно проводить мониторинг с целью выявления источников загрязнения.

Целью данной работы являлось изучение влияния разлива нефтепродуктов на состав органического вещества (ОВ) в поверхностном слое почвы, отобранной на разном расстоянии от разлива нефтепродуктов.

Для определения состава ОВ битуминозные компоненты, выделенные экстракцией из почвы, были исследованы методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия).

В составе исходных нефтепродуктов идентифицированы н-алканы состава C_{12}–C_{29} (*н*-Алк), изопреноидные алканы (*и*-Алк) состава C_{14}–C_{20}, циклогексаны C_{11}–C_{25} (ЦГ), ароматические соединения (нафталины, фенантрены, их гомологи), н-алкалбензолы C_{12}–C_{25}, а также триметилалкилбензолы (ТМАБ), стераны и гопаны. По данному составу органических веществ возможно идентифицировать продукты этого разлива в исследуемых объектах и определить область их распространения [2].

Почвы, особенно торфяные, обладают высокой сорбционной способностью, поэтому хо-

Таблица 1. Содержание групп нефтяных УВ в донных отложениях и почвенном слое (мкг/г) по пути распространения нефтяного загрязнения

УВ	Расстояние от источника загрязнения, км					
	0,5	1–2	4–7	16–19	40–50	80–90
	1П	2П	3П	4П	5П	6П
н-Алканы	0,71	0,93	0,22	12,69	1,42	0,36
и-Алканы	0,024	0,343	0,019	3,486	0,082	0,049
н-АБ	0,016	0,088	0,004	0,759	0,012	0,014
ТМАБ	0,006	0,018	0,001	1,667	0	0
ЦГ	0,107	0,122	0,013	3,389	0,185	0,028
Ns	0,034	0,058	0,007	1,129	0,017	0,018
Phs	0,142	0,099	0,064	0,703	0,053	0,034
ПАУ	0,168	0,037	0,01	0,025	0,007	0,003
Гопаны	0,098	0,104	0,017	0,037	0,001	0,014
Стераны	0,178	0,158	0,026	0,061	0	0
Сумма	**1,52**	**2,01**	**0,39**	**24,9**	**1,79**	**0,53**

рошо аккумулируют поллютанты различного происхождения.

Содержание хлороформных битумоидов (ХБ) в почве варьируется от 0,01 % до 0,28 %, а углеводородов (УВ) от 0,003 % до 0,18 %. Результаты анализа представлены в таблице 1.

По полученным результатам высокая концентрация всех идентифицированных соединений зафиксирована в районе временного водотока примерно в 20 км от разлива нефтепродуктов (точка 4П). Основными компонентами являются н-алканы, которые имеют смешанное происхождение как нефтяное (C_{11}–C_{20}), так и растительное (нечетные гомологи C_{23}–C_{33}). Характер распределения ПАУ неравномерный по всей исследуемой территории. Наблюдается закономерность преобладания стеранов над гопанами в образцах почв. Отличительной чертой присутствия разлившихся нефтепродуктов является наличие ТМАБ, которые определены во всех образцах, за исключением образцов, отобранных на расстояние свыше 50 км от разлива (4П и 5П).

В ходе анализа, определено, что характерные признаки разлившихся нефтепродуктов выявлены в почве на расстоянии от 1 до 20 км от источника загрязнения. На более удаленной территории значительного загрязнения не обнаружено.

Список литературы

1. *Оборин А. А. Нефтезагрязненные биоценозы / А. А. Оборин, В. Т. Хмурчик, С. А. Иларионов, М. Ю. Макарова, А. В. Назаров. – Пермь: УрО РАН; Перм. Гос. Ун-т; Перм. Гос.техн. ун-т, 2008. – 511 с.*
2. *Русских И. В. Идентификация загрязняющих компонентов в реке Оби в районах нефтедобычи / И. В. Русских, О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов, А. А. Иванов // Журн. Сиб. Федер. ун-та. Химия, 2020. – 13 (2). – С. 157–166.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СОДЕРЖАНИЯ МОЛЛЮСКА *Achatina f.* В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА БИОГУМУСА

Н. А. Воронин, Д. Е. Добрынин
Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой В. А. Сомин
Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
656038, Россия, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, altgtu@list.ru

На территории России ежегодно образуется около 150 млн. тонн органических отходов, из них порядка 100 млн. тонн составляет навоз сельскохозяйственных животных, около 40 млн. тонн – органические фракции твёрдых бытовых отходов, 2,5 млн. тонн приходится на осадки сточных вод. Из общего количества отходов порядка 11 % используются в качестве удобрений в сельскохозяйственном производстве, в то время как остальная часть утилизируется методом захоронения на полигонах ТКО. Поэтому актуальным является использование органических отходов методом биохимической деструкции, в результате чего могут быть получены удобрения с повышенной агрономической ценностью. Существует несколько способов биологической переработки, большинство предполагает использование микробиологических процессов. Нами был предложен и рассмотрен перспективный метод двухстадийной переработки органических отходов при помощи моллюсков – *Achatina f.* (Ахатина гигантская) и дождевых червей – *Lumbricina*. Результатом переработки предложенным методом является биогумус.

На первом этапе исследования были выявлены оптимальные условия для жизнедеятельности Ахатины гигантской. На второй стадии проводилась деструкция отходов дождевыми червями, что в настоящее время достаточно хорошо изучено, и нами осуществлялось тестирование нескольких методик вермикомпостирования [1].

Первоочередной задачей являлось выставление рациона для моллюсков с целью последующей интенсификации переработки органики и наращивания биомассы особей. Для этого в террариумы были помещены партии моллюсков по 20 штук одинаковой массы (порядка 23 г), которым скармливались органические отходы. Всего было представлено 3 вида рационов питания:

«А» – только овощи, «В» – смешанный (овощи и фрукты), «С» – только фрукты. По прошествии 105 дней были получены следующие результаты, представленные на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что наибольший прирост биомассы отмечен у группы особей со смешанным типом питания. Также было выявлено, что моллюски, питающиеся высушенной и измельчённой органикой, гораздо интенсивнее набирают массу по сравнению с моллюсками, питающимися отходами в нативной форме. Относительный прирост биомассы особей, питающихся сухой и измельчённой органикой, за семидневный период, на 15 % выше, чем у особей, питающихся отходами в их естественной форме.

Таким образом, в результат исследований было установлено, что оптимальным питанием, обеспечивающим наибольший прирост биомассы, является смешанный тип, включающий как фруктовые, так и овощные отходы. В дальнейшем предполагается изучение производимого биогумуса и подбор оборудования и технологиче-ского режима для его получения.

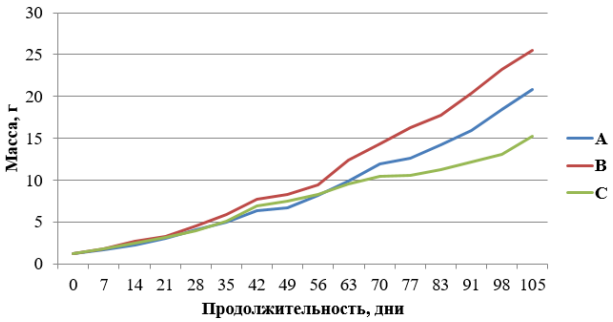


Рис. 1. *Динамика прироста средней массы особей*

Список литературы

1. *Суханова И. М., Шарафеева Ф. Г., Газизов Р. Р., Биккинина Л. М.-Х., Ильясов М. М. Вермикомпостирование как решение экологической проблемы утилизации отходов животноводства // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана, 2015. – № 3. – С. 194–198.*

2. *Маслова Н. А. Физиология размножения и выращивание улитки ахатины гигантской в условиях домашнего содержания г. Красноярска // Материалы XVI Всероссийской студенческой научной конференции. – Красноярск: Красноярский государственный аг-рарный университет (Красноярск), 2021. – С. 173–176.*

ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ГРУНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ОТ МИКРОБНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

М. С. Гладышева
Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель А. С. Данилов
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»
marmag.s@yandex.ru

Микробные топливные элементы (МТЭ) довольно новые и интересные биотехнологические устройства, которые способны к биоремедиации токсичных органических загрязнителей посредством выработки энергии и в которых одновременно сочетаются основы биофизики, биоэнергетики и других смежных дисциплин.

Целью данной работы является оценка различных грунтов для получения энергии от микробного топливного элемента.

Микробные топливные элементы представляют собой устройства, в которых органические отходы распадаются на более мелкие молекулы, высвобождая электроны и протоны, тем самым вырабатывая электроэнергию. МТЭ могут напрямую преобразовывать химическую энергию в электрическую посредством биоэлектрохимических реакций, происходящих на аноде и катоде устройства с использованием микроорганизмов.

В классическом варианте МТЭ представляют собой две камеры, анодную и катодную, соединенных анионообменной мембранной. В зоне анода располагаются микроорганизмы в бескислородной или с недостатком кислорода среде, в зоне катода наоборот, находится хорошо аэрируемый раствор веществ [1].

В данной работе был спроектирован и собран микробный топливный элемент бентосного типа (рис. 1), который можно применить на природных объектах.

Анод должен обеспечивать большую удельную площадь поверхности для адгезии и образования биопленки. Преимущественно в качестве анодных материалов применяются углеродные материалы. В качестве катодных материалов используют графит, углеродный войлок, углеродную ткань [2].

Данный прототип бентосного МТЭ погружается анодом в грунт, который будет являться анодной камерой, где находятся микроорганизмы, ассимилирующие питательные вещества, образуя в процессе жизнедеятельности электроны. Общую химическую реакцию, проходящую на аноде и катоде можно показать на примере ацетата, как типичного компонента сточных вод (1):

$$\text{Анод: } CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$$

$$\text{Катод: } 2O_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2O$$

$$\text{Общая реакция: } CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + \text{электричество} \quad (1)$$

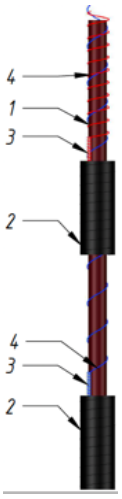
Катодная камера заполнялась водой и не имела крышки для лучшего аэрирования среды.

В ходе эксперимента были собраны два типа МТЭ, различающихся толщиной войлока, в качестве грунта использовались сапропель и торф. Для выполнения условия полного погружения анода в грунт отобрали 850 г сапропеля и 600 г торфа.

После установки МТЭ в грунты производились замеры значений напряжения в течение месяца. Результаты представлены на рис. 2.

Максимальное напряжение в 750 мВ было отмечено на конец эксперимента в пробе сапропеля с анодом шириной 5 мм. К концу эксперимента можно отметить относительное выравнивание значений напряжения во всех четырех пробах. Наименьшие показатели на 30 сут. (0,08 В) были получены в образце торфа с анодом толщиной 5 мм.

Как источники возобновляемой энергии и в качестве элементов микробиологической очистки воды (за счет образования биопленки на аноде) МТЭ могут быть интегрированы в природные или техногенные экосистемы, например в донные осадки водоёмов, заболоченные почвы.



1 – стержень из фторпласта, 2 – углеродный войлок, 3 – графитовый стержень, 4 – изолированный медный провод.

Рис. 1. *Микробный топливный элемент бентосного типа*

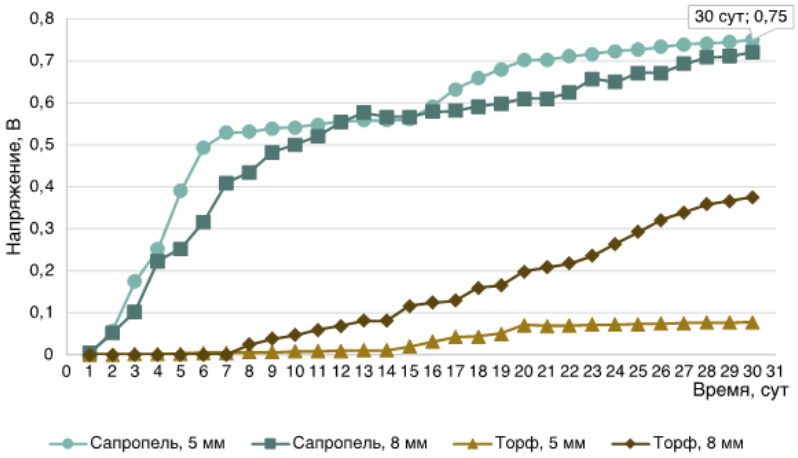


Рис. 2. *Динамика изменения напряжения за время эксперимента*

Список литературы

1. *Шеуджен Т. М., Волченко Н. Н., Самков А. А. // Проблемы науки, 2017. – № 2. – С. 1–3.*
2. *Debabrata D. Microbial Fuel Cell. New Delhi, India: Springer, 2018. – 506 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ ОБЛЕПИХИ

А. Е. Давыдкина, Н. П. Юленков, А. П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, aed11@tpu.ru

Облепиха крушиновидная является источником многих биологически активных веществ: в ягодах содержатся каротиноиды, флавоноиды, сахара, минеральные соли и др., в косточках – токоферолы, каротиноиды, сахара и др., в листьях – кумарины, дубильные вещества, флавоноиды, в коре – алкалоиды, каротиноиды, кумарины, флавоноиды, урсоловая кислота, дубильные вещества и др. [1]. Несмотря на содержание биологически активных веществ (БАВ) во всех частях растения, применяются в медицинской, косметической и пищевой промышленностях только плоды и листья облепихи, в то время как кора и ветки растения практического применения не нашли и являются отходами. Древесные «отходы» сжигают, теряя не только широкий спектр биологически активных веществ, но и принося вред природе за счет увеличения выбросов CO_2 в результате горения. Поэтому крайне актуальным является рациональное и комплексное использование источников сырья, в частности, растительного происхождения.

Целью данной работы является исследование технологии извлечения биологически активных веществ из древесных отходов облепихи крушиновидной.

Для исследования были выбраны листья, ветви и кора облепихи крушиновидной, произрастающей в Алтайском крае. В качестве биологически активного вещества – серотонин, который потенциально может найти применение в медицине. Количественное содержание серотонина исследовали в водных, кислотных и спиртовых экстрактах. Извлечение серотонина проводили методом многократной экстракцией в 5 % пищевых кислотах, воде и 70 % спирте без и с помощью ультразвука.

Содержание серотонина в экстрактах определяли с помощью вольтамперометрического метода на приборе СТА-1 (ИТМ, г. Томск) [2]. Определение проводили вольтамперометрическим методом в кислых средах (pH = 1,68 и 2,00) на стеклоуглеродном электроде. Параллельно проводили количественное определение серотонина методом флуориметрии на приборе Флюорат-02-Панорама в кислотных, водном и водно-спиртовом экстрактах [3].

Было установлено, что содержание серотонина в ветвях и коре больше, чем в листьях, примерно в 2 раза, а также то, что добавление ультразвука увеличивает экстракцию серотонина в 1,5–2 раза. Однако использование ультразвука в производственных масштабах затруднено из-за наносимого им вреда здоровью и работоспособности человека.

Сравнение содержания серотонина в полученных экстрактах показало, что его содержание в водном и водно-спиртовом экстрактах выше в 2–4 раза, чем в кислотных. Из кислотных экстрактов наилучший выход серотонина обнаружен в адипиновой кислоте, но данные экстракты активно подвергаются микробиологической контаминации.

Список литературы

1. *Азарова О. В. Дисс. Кора и побеги облепихи крушиновидной – новый сырьевой источник биологически активных веществ канд. биол. наук. – Барнаул: Алтайский государственный медицинский университет, 1998. – 143 с.*

2. *Koluaçık E., Karabiberoğlu Ş. U., Dursun Z. Electrochemical Determination of Serotonin Using Pretreated Multiwalled Carbon Nanotubepolyaniline Composite Electrode // Electroanalysis, 2018. – V. 30. – № 12. – P. 2977–2987.*

3. *De Jong J. et al. Determination of serotonin and 5-hydroxyindoleacetic acid in urine by reversed-phase ion-pair partition chromatography with fluorimetric detection // Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1987. – V. 419. – P. 85–94.*

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ ИЗ ИСТОЧНИКОВ ЮГО-ВОСТОКА ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ

Е. С. Ерофеева, К. Б. Ломаковский, Р. Э. Апрелков
Научные руководители – к.б.н., доцент Е. А. Бондаревич; к.м.н., доцент Л. А. Михайлова
ФГБОУВо «Читинская государственная медицинская академия» Минздрава России
672000, Россия, Забайкальский край, г. Чита, ул. Горького, д. 39а, pochta@chitgma.ru

Питьевая вода является важным ресурсом, качество которой определяет сохранение здоровья населения. Для оценки соответствия питьевой воды стандартом в большинстве стран мира используют жесткие гигиенические стандарты, выполнение которых призвано защитить население от опасного химического воздействия [1]. Кроме регламентации абсолютного содержания тех или иных показателей, для оценки воздействия питьевой воды могут быть использованы и интегральные показатели, одним из которых является оценка риска развития окислительного стресса [2, 3].

Целью работы было оценить качество питьевой воды разного происхождения согласно гигиеническим нормам и выявить риск развития окислительного стресса.

Материалы и методы. Питьевую воду отбирали в ходе экспедиции с 25 по 29 октября 2021 года. Всего исследовали 10 проб воды: в пгт. Кличка – скважина по ул. Пономарева 7 (проба 1), скважина по ул. Журавлева 10 (проба 2), скважина по ул. Лешкова, 9 (проба 3), скважина по ул. Октябрьская 11/1 (проба 4), скважина в школе (проба 5); с. Алекс-Завод, скважина (проба 6), окрестности пгт. Кличка – родник (проба 7), река Бутунтай (проба 8), река Урулюнгуй (проба 9) и река Газимур (с. Алек-Завод) (проба 10). Непосредственно при отборе проб производился замер величины pH (pH-метр Hanna HI 98128), окислительно-восстановительного потенциала (ОВП-метром Hanna HI 98201) и температуры. Пробы консервировались добавлением 3–5 мл хлороформа. В течение нескольких дней после прибытия в лабораторию химических состав воды анализировался рентгено-флуоресцентным методом полного внешнего отражения на спектрометре S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия). В качестве внутреннего стандарта использовался стандартный раствор соли Ge, с концентрацией 0,207 мг/л. Математико-статистический анализ данных проводился методами описательной статистики в пакете MS Excel 2010. Расчёт риска развития окислительного стресса профодили по формулам:

$$E = [M_1^{n+}] \cdot E_1^0 + [M_2^{n+}] \cdot E_2^0 + [M_x^{n+}] \cdot E_x^0,$$

где $[M_1^{n+}]$ и $[M_x^{n+}]$ – молярная концентрация элемента переменной валентности (в мкмоль/л), E_1^0 и E_x^0 – стандартный электродный потенциал элемента в В/моль. Для оценки реального поступления прооксидантов в организме оценивали по формуле: $E_{сут.} = E \cdot CR$, где $E_{сут.}$ – суточная окислительная нагрузка от воды (мкмоль•В/л), CR – скорость контакта с загрязненной средой (водой) – 2 л/сут. [2, 3]

Результаты и их обсуждение. Для комплексной оценки воды использовались данные по количественному содержанию в пробах Cr, Mn, Fe, Cu и As. При анализе концентрации микроэлементов выявлено, что превышения ПДК отмечены для Cr: проба 1 (0,0525 мг/л) и проба 2 (0,0635 мг/л), ПДК – 0,05 мг/л), Mn: пробы 9 и 10 (0,626 и 0,521 мг/кг, ПДК 0,1 мг/кг), Fe: пробы 2, 4, 6, 9 и 10 (соответственно 0,3, 0,68, 2,4, 0,8 и 0,7 мг/л при ПДК 0,1 мг/л) и по As: все пробы воды из скважин в условиях пгт. Кличка (0,0275, 0,023, 0,055, 0,04 мг/л при ПДК 0,01 мг/л). Превышений ПДК по Cu (0,1 мг/л) не отмечено (предел варьирования содержания Cu 0,0035 до 0,0095 мг/л.

Значения pH в питьевой воде скважин пгт. Кличка от 8,05 до 8,23, в скважине с. Алек-Завод 7,97, в поверхностных водах от 7,86 до

8,46. Окислительно восстановительный потенциал в воде из скважин пгт. Кличка и Алек-Завод – 0,036–0,084 В, в поверхностных водах 0,046–0,122 В. Больше всего превышений ПДК отмечено для воды из пробы 2 (по Cr, Fe и As). Максимумы зафиксированы по Cr в пробе 2 – 0,0635 мг/л, по Mnв пробе 9 – 0,626 мг/л, по Fe в пробе 6 – 2,4 мг/л, по Cu и As в пробе 3 – 0,0095 и 0,055 мг/л соответственно. Отмечается, что вода из скважин пгт. Кличка (пробы 1, 2, 3, 4 и 5) содержали As в количестве на порядок большем, чем поверхностные воды.

В результате анализа реального поступления прооксидантов с питьевой водой выявлено, что максимальные показатели были в пробе 6 (76,66 мкмоль • В/л), также высокие показатели имели пробы 9 и 10 – 56,96 и 49,05 мкмоль • В/л соответственно. Вероятнее всего это связано с высокими концентрациями в этих водах Fe и Mn. Минимум показатель имел в воде скважины школы пгт. Кличка (0,38 мкмоль • В/л), для проб из других скважин пгт. Кличка показатель варьировал в пределах от 3,69 (проба 3) до 18,48 (проба 4) мкмоль • В/л.

Таким образом, качество подземных вод в пгт. Кличка является неудовлетворительным, а в с. Алек-Завод имеется явный избыток содержания Fe, поверхностные воды в основном обогащены Fe и Mn, что повлияло на значение их прооксидантной активности.

Список литературы

1. *Размахнин Ю. А. и др. // Гигиена и санитария, 2014. – № 2. – С. 5–18.*
2. *Красиков С. И. и др. // Гигиена и санитария, 2009. – № 4. – С. 35–38.*
3. *Боев В. М. и др. // Гигиена и санитария, 2006. – № 5. – С. 19–20.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧНЫХ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ НЕМАТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ГЛИНЫ

Н. Л. Ертилецкая, А. А. Суханова, А. Н. Бояндин
Научный руководитель – к.б.н. А. Н. Бояндин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева 660123, Красноярск, Красноярский край, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, natalya.ertiletskaya@gmail.com

В современном сельском хозяйстве существует необходимость в стратегиях снижения токсической нагрузки на окружающую среду. Одной из таких стратегий может быть использование систем контролируемого высвобождения на основе полимеров, которые действуют как носители пестицидов и обеспечивают их медленное высвобождение в течение вегетационного периода, что позволяет снизить концентрацию химических веществ на гектар без потери их эффективности. В данной работе получена и исследована серия гранул на основе биоразрушаемого полимера поли-ε-капролактона (ПКЛ) и органомодифицированной глины монтмориллонита (ММТ) с 10 %-ным депонированием оксамила («СитиЛаб», Россия) – широко применяемого нематицида из класса карбаматов.

Гранулы из ПКЛ/ММТ с различным включением ММТ (5, 10, 25, 50 % от массы полимера) и с включением оксамила 10 % от массы гранул получали с помощью портативного экструдера (Bestfillaments, Россия) при температуре плавления 90 °С. Образцы гранул анализировали методами ИК-спектроскопии и ДСК, исследовали выход оксамила (растворимость 280 г/л) из полученных композитных гранул в лабораторных условиях *in vitro* в течение 30 суток. В качестве контроля использовали коммерческий препарат оксамила «Видат 5Д».

По данным ИК-спектров полученных гранул интенсивность пиков в области 2945 $см^{-1}$ и 3340 $см^{-1}$ менялась в зависимости от включения ММТ: при включениях ММТ 5 и 10 % можно было наблюдать снижение интенсивности (высоты) пика в области 1656 $см^{-1}$, 1500 $см^{-1}$ и 1571 $см^{-1}$, и смещение пиков в области 3308 $см^{-1}$. Включение ММТ 25 и 50 % в гранулах

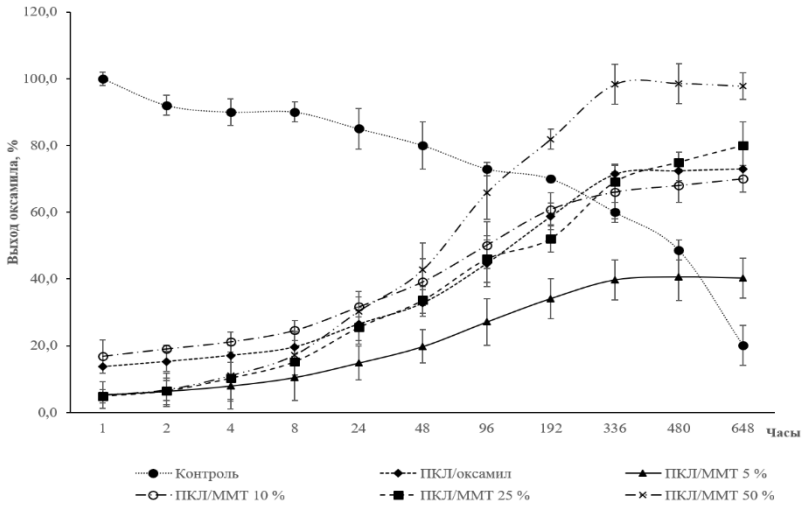


Рис. 1. *Выход оксамила из коммерческого препарата «Видат 5Д», гранул ПКЛ + оксамил и гранул ПКЛ/ММТ/оксамил с разным включением ММТ, в течение 30 суток*

ПКЛ/ММТ с оксамилом приводили к исчезновению пика в области 3340 $см^{-1}$.

На Рисунке 1 представлены результаты исследования выхода оксамила из полученных гранул в водную среду. Выход оксамила из «Видат 5Д» в первый час составил около 100 % и после 24 часов начал снижаться до конца эксперимента, вероятно, в связи с гидролизом препарата на оксамил-оксим. Выход оксамила из гранул ПКЛ и ПКЛ/ММТ проходил без резких выбросов и к 8 суткам (192 ч) составил для ПКЛ, ПКЛ/ММТ 5 %, ПКЛ/ММТ 10 %, ПКЛ/ММТ 25 % и ПКЛ/ММТ 50 %, соответственно, 58, 34, 60, 52 и 80 % от исходного. На 30 сутки максимальный выход оксамила был зарегистрирован для гранул ПКЛ, ПКЛ/ММТ 25 % и ПКЛ/ММТ 50 %, (73 , 80 и 97 %).

Полученный результат позволил сделать вывод о высокой степени гидролиза оксамила в водных средах и необходимости его инкапсулирования в полимерные носители для получения долговременного эффекта.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента для молодых ученых РФ «Экологичные препараты с пролонгированным выходом биологически активных веществ для борьбы с картофельной нематодой» МК-4374.2021.5 № 075-15-2021-059 от 16.04.2021. Участие в XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера по проекту № 2022031008458 осуществлено при поддержке Красноярского краевого фонда науки.

БИОРАЗЛАГАЕМОСТЬ ПЛАСТИКОВ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

А. С. Ершова
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. В. Артёмов

ФБГОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, artemovav@m.usfeu.ru

На сегодня большой интерес представляет получение различных материалов на основе различного растительного (в т. ч. древесного) сырья [1, 2].

В настоящее время экологическим законодательством регламентируется комплексная переработка отходов, в том числе и отходов сельского хозяйства и растениеводства в виде различных порубочных остатков и биомассы растений. Данные виды отходов не находят должного применения и подвергаются сжиганию.

Особую актуальность представляет переработка порубочных остатков сорняковых растений, а том числе борщевика Сосновского (*Heracleum Sosnowskyi Manden*) [2, 3].

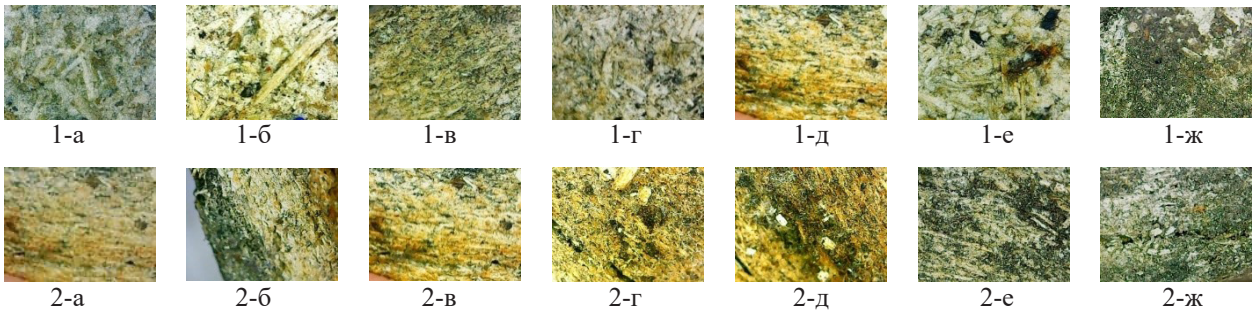


Рис. 1. *Результаты микроскопирования образцов ПБС: 1 – лицевой поверхности, 2 – в срезе; а) контроль, б) 7, в) 14, г) 21, д) 30 е) 60 ж) 90 суток*

Целью данного исследования являлась оценка возможного потенциала к биоразложению лигноуглеводного материала – пластика без добавления связующего (ПБС) на основе борщевика Сосновского.

В качестве исходного сырья использовались биомасса (растительные порубочные остатки) борщевика Сосновского (*Heracleum Sosnowskyi Manden*). Фракционный состав пресс-сырья – 0,7 мм. Влажность пресс-сырья – 12 %.

Методом горячего прессования в закрытой пресс-форме были изготовлены образцы-диски диаметром 90 мм и толщиной 2 мм.

Условия получения образцов ПБС были следующие: давление прессования – 40 МПа; температура прессования – 170 °С; время прессования – 10 мин; время охлаждения под давлением – 10 мин; время кондиционирования – 24 ч.

Оценка биоразлагаемости материалов на основе ПБС проводилась визуально по изменению внешнего вида образцов при экспозиции их в почвогрунте. В качестве почвогрунта был принят грунт для рассады (ТУ 0392-001-59264059-03).

Время выдержки образцов в грунте при комнатной температуре (20±2 °С) и средней влажности грунта 40 % составило 90 суток. После экспозиции (7, 14, 21, 30, 60, 90 суток) образцы изымались из грунта, промывались и высушивались при комнатной температуре в течение суток. Для высушенных образцов проводилось микроскопирование для оценки изменения внешнего вида поверхности образцов. Микроскопирование проводилось с помощью микроскопа «Микромед 3» при увеличении 1 : 400.

Результаты микроскопирования лицевой поверхности образцов и в срезе представлено на рис.

Экспозиция в течение 90 суток в почвенном грунте привела к внешним изменениям образцов ПБС на основе борщевика Сосновского. По визуальному наблюдению большинство образцов были подвержены сильным изменениям, а именно наблюдались частичное или полное разрушение образцов (расслоение и разбухание), имелась цветовая пигментация. При этом большим повреждениям с визуальной точки зрения образцы были подвержены уже на 60 сут экспозиции в почвогрунте.

Список литературы

1. *Митрофанов В. Е. Комплексное использование отходов фанерного производства / В. Е. Митрофанов, Е. В. Микрюкова // Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины: Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Красноярск, 2020. – С. 117–119.*
2. *Получение технической целлюлозы из борщевика окислительно-органосольвентным способом / А. В. Вураско, Д. И. Шестаков, Е. И. Симонова, А. Р. Минакова // Химия. Экология. Урбанистика, 2021. – Т. 2021-4. – С. 129–133.*
3. *Ершова А. С. Использование отходов борщевика для получения материалов на его основе / А. С. Ершова // Eurasia Green: Тезисы работ участников XI Международного конкурса научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов. – Екатеринбург: Уральский государственный экономический университет, 2020. – С. 31–35.*

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СИБИРСКОГО ШЕЛКОПРЯДА НА СОСНУ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕЕ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А. А. Имамов, И. И. Прикатов, М. А. Лучкин
Научный руководитель – доцент, кандидат технических наук Ю. А. Амбросович

ФГБОУ ВО Сибирский государственный университет
науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва
660022, Россия, г. Красноярск, пр. им. газ. Красноярский рабочий, 31, ambrosovichja@sibsau.ru

В настоящее время актуальной проблемой остаётся использование пораженной и сухостойной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. В лесах сибирского федерального округа площадь пораженной и сухостойной древесины составляет от 4,1 млрд. м^3 от общего запаса [1]. Качественные показатели у пораженной древесины ниже, чем у растущего дерева и зависят от содержания влаги и степени поражения, а также деструктивного и биологического разрушения. Заметную роль в биологическом разрушении играет дереворазрушающие насекомые. Одним из самых опасных первичных стволовых вредителей хвойных лесов считается – сибирский шелкопряд (*Dendrolimus superans sibiricus Tschetv*). Массовое размножение шелкопряда приводит к вспышке вторичных вредителей – короедов, усачей и уссурийского полиграфа [2]. Эти вредители поселяются на ослабленных деревьях, а также на заготовленной древесине, что приводит к древесному высыханию и потери технических характеристик древесины.

Основным видом сырья для целлюлозно-бумажной промышленности служит древесина хвойных и лиственных пород.

Для исследования делигнификации, собственно варки, древесины сосны различной степени пораженности готовилась щепа (ГОСТ 15815-83). Предварительно взвешенную щепу помещали в металлические ампулы, которые погружались в автоклав, заполненный глицерином, заранее нагретый до 50 °С. Варку проводили по предварительно заданному температурно-временному графику соответствующей сульфатному способу (САЦ) [3]. Помимо температурно-временного графика составлялся перечень технологических показателей: влажность древесной щепы 3,5 %, гидромодуль – 5, расход активной щелочи – 18 % к абсолютно-сухой щепе, температура варки 170 °С, продолжительность составляла 180 минут. По окончанию варки ампулы вынимали из автоклава и охлаждали проточной водой. Целлюлозу из ампулы выгружали в сцежу и тщательно промывали с разделением от непровара. Влажную целлюлозу после варки, взвешивали на технических весах, высушивали до постоянной массы и определяли общий выход полуфабриката табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные

Номер образца	Выход целлюлозы (экспериментальные образцы), %	Выход САЦ по литературным данным [3]
Сосна, 2 года поражения	39,2	44–46 %
Сосна, 3 года поражения	38,5	
Сосна, 5 лет поражения	38,8	

Таким образом, получение целлюлозы сульфатным способом из пораженной сосновой древесины открывает возможности комплексной переработки неликвидной древесины хвойных пород. По полученным данным определение выхода целлюлозы на наш взгляд является перспективным и рациональным направлением использования пораженной древесины для получения целлюлозы. Результатом использования такой древесины несет снижение лесных пожаров и благоприятных условий для лесовосстановления.

Участие в «XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера» по проекту №2022030208285 осуществлено при поддержки Красноярского краевого фонда науки.

Список литературы

1. *Рослесинфорг: ГИЛ Сибирский ФО [Электронный ресурс]. – URL: https://roslesinforg.ru/services/gil/sibirskiy-fo/ (дата обращения 10.02.2022).*
2. *Шелкопряд сибирский [Электронный ресурс] // Российский центр защиты леса : [rcfh.ru.] / URL: http://rcfh.ru/wiki/index.php/%D0%A8%D0%B5%D0%BB%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D1%80%D1%8F%D0%B4_%D1%81%D0%B8%D0%B1%D0%B8%D1%80%D1%81%D0%BA %D0%B8%D0%B9 (дата обращения: 10.02.2022).*
3. *Иванов Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы. Часть 1: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. – СПб., 2010. – 78 с.*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА РАДИОХИМИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ

А. А. Казютина

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

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты Красноярский рабочий, 31, arina.arinaka@yandex.ru

На многих предприятиях нашей страны эксплуатируются очистные сооружения, которые были сконструированы по проектам прошлого столетия. В настоящее время ни одна из станций биологической очистки старого образца не может в полной мере обеспечить очистку сточных вод до нормативных требований, предъявляемых к составу и свойствам сточных вод.

Актуальность работы связана с необходимостью повышения эффективности очистки сточных вод радиохимических предприятий на очистных сооружениях биологической очистки, находящихся в длительной эксплуатации с целью минимизации негативного воздействия сточных вод на качество водных объектов.

Объектом исследования является технология очистки сточных вод на станции биологической очистки ФГУП «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК»), г. Железногорск, Красноярский край.

Для повышения эффективности очистки сточных вод радиохимического предприятия в 2019 г. и 2020 г. были предприняты следующие меры: произведена замена старого фильтрующего материала в песчаном фильтре очистного сооружения кварцевого песка и частичная его замена на цеолит по замене фильтрующего материала в песчаном фильтре очистного сооружения; был установлен дополнительный фильтрующий элемент – активированный уголь; заменены металлические и бетонные элементы, подвергшиеся коррозии [2]. Все вышеуказанные меры в 2020 г. привели к повышению эффективности биологической очистки на 10 % по сравнению с 2019 г. по показателям сухой остаток и нитрит-ион.

Помимо этого, были проанализированы отчеты предприятия об эффективности работы комплекса биологической очистки сточных вод. В ходе анализа предоставленных данных было отмечено, что иловые площадки, предназначенные для естественного обезвоживания осадков, образующихся на станциях биологической очистки сточной воды практически лишены обезвоженного илового осадка, что может свидетельствовать о сниженном количестве активного ила по сравнению с нормальными условиями их функционирования на сооружении биологической очистки. Активный ил из-за низкой концентрации органических веществ в сточной воде испытывает «голодание». С целью увеличения количества активного ила в очистных сооружениях, летом 2021 г. был проведен эксперимент по подкормке активного ила в аэротенках микробиологическим препаратом «Байкал ЭМ-1», содержащим необходимый комплекс полезных микроорганизмов, в результате чего выявлено частичное восстановление биоценоза.

После эксперимента по подкормке активного ила степень очистки сточных вод на выходе из очистных сооружений в 2021 г. по сравнению с 2019 г повысилась по веществам азотной группы, в частности, по нитрит-иону, нитрат-иону. Кроме того, значительное повышение эффективности очистки было выявлено по показателю ХПК. Среднегодовое значение по данным веществам полностью соответствует характеристикам вод рыбохозяйственного назначения.

Стоит отметить, что на данный момент на финальном этапе очистки перед сбросом сточных вод в водоем предприятием используется гипохлорит натрия. Неэффективность действия гипохлорита натрия против вирусов предложено компенсировать следующей ступенью очистки (барьером) – установкой ультрафиолетового (УФ) обеззараживания. Дополнительная установка полностью автоматизированной системы УФ-доочистки сточных вод, оснащенной амальгамными лампами высокой мощности, позволит обеспечить эффективное обеззараживание и защиту от большинства известных патогенных бактерий, грибковых инфекций и вирусов.

Комплексное использование в схеме водоподготовки нескольких технологий и методов очистки, не только делает предлагаемую схему исключительно надежной и практически универсальной, но и позволяет исключить недостатки почти каждого из методов в схеме, таким образом добиться наивысшей эффективности очистки и требуемого качества воды.

Внедрение современных методов очистки сточных вод на радиохимических предприятиях, с большой долей вероятности, позволит наращивать производственные мощности предприятий, соблюдая при этом гигиенические требования к качеству сточных вод и минимизировать негативное воздействие вредных химических веществ на водные объекты.

Список литературы

1. *ФГУП «ГХК»: официальный сайт. – [Электронный ресурс]. – URL: https: // www.sibghk.ru / (дата обращения: 09.01.2022).*
2. *Ватин Н. И., Чечевичкин В. Н., Чечевичкин А. В., Шилова Е. С. // Инженерно-строительный журнал, 2013. – № 2. – С. 82–88.*

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

А. В. Козлова, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин
Научные руководители – к.т.н., доцент ОЯТЦ Ю. В. Передерин

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avk208@tpu.ru

Гуминовые кислоты обладают целым рядом полезных свойств, прежде всего ионообменных, сорбционных и поверхностно-активных. Функциональный состав гуминовых веществ определяет их способность к связыванию ионов различных металлов (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} и др.). Наибольший интерес с точки зрения экологии вызывает взаимодействие с радионуклидами и тяжелыми металлами, являющимися одним из опаснейших классов загрязняющих веществ.

При проведении анализа литературных источников на методы дезактивации ионов тяжелых металлов и радионуклидов с использованием гуминовых веществ были найдены возможные способы деактивации. Одна из работ описывает контактирование суспензии, содержащей гуминовую кислоту, с сорбентом на основе цианоферрата переходного металла [1]. В следующем методе описывается создание сорбента, содержащего полимерное связующее в виде гуминовых кислот и магнитный наполнитель-магнетит, который добавляют в загрязненную тяжелыми металлами и радионуклидами среду [2]. Другой способ дезактивации включает обработку поверхность почвенного объекта реагентом, который содержит кислоты гумусового типа [3]. Данные методы доказывают эффективность гуминовых веществ для очистки различных объектов от ионов тяжелых металлов и радионуклидов.

В рамках научной работы проведена оценка эффективности очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и радионуклидов гуминовыми веществами, полученными щелочным гидролизом образцов торфа.

Для извлечения гуминовых веществ был выбран торф и проведен щелочной гидролиз с применением водного аммиака и перекиси водорода в роторно-пульсационном аппарате [4].

Полученный раствор является сорбирующим материалом. Концентрация гуминовых веществ в растворе 8 г/л.

Рабочие растворы $UO_2(NO_3)_2$, и $Zn(NO_3)_2$ получены разбавлением исходных солей металла. Начальные концентрации солей металлов составляли 0,5 г/л. К 25 мл каждого раствора добавляли 25 мл сорбирующего раствора. Исследования для всех металлов проводились при комнатной температуре (23 °С) и постоянном pH=6–7, который поддерживался микродобавками HNO_3 или KOH. Через 2 часа осадки фильтровали. Затем брали аликвоту обработанных растворов солей и определяли концентрацию металлов титриметрическим методом.

Проведен анализ существующих метод, который доказывает возможность эффективного применения гуминовых кислот для дезактивации радионуклидов. А на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что гуматы, полученные в результате гидролиз с применением водного аммиака и перекиси водорода в роторно-пульсационном аппарате, являются эффективными сорбентами для удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред.

Список литературы

1 *Способ извлечения радионуклидов и микроэлементов [Текст]: пат. 2550343 Рос. Федерация: МПК G21F 9/12 / Е. В. Поляков, И. В. Волков, Н. А. Хлебников; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU) – №2013151987/07; заявл. 21.11.2013; опубл. 10.05.2015. Бюл. №13. – 3 с.*

2 *Магнитный композиционный сорбент [Текст]: пат. 2547496 Рос. Федерация: МПК B01J 20/30 / К. А. Кыдралиева, А. Д. Помогайло, А. А. Юрищев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) (RU) – №2012128946/05; заявл. 10.07.2012; опубл. 10.04.2015. – 7 с.*

3 *Способ дезактивации зараженных радионуклидами природных и техногенных объектов: патент Рос. Федерации №2396614; заявл.05.08.2009; опубл. 10.08.2009, Бюл. № С1.*

4 *Пат. 2748166 Рос.Федерация: МПК C05F 11/02. Способ получения стимулятора роста растений / Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева, А. С. Кантаев, Н. В. Чухарева, А. Ф.Монастырев, И. Г. Зимина. – №2020133643; заявл. 14.10.2020; опубл. 20.05.2021. – 5 с.*

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАТИОНИТА КУ-2×8 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ФЕНТОНА

М. М. Козлова[1], В. Ф. Марков[1,2], Л. Н. Маскаева[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Ф. Марков

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России 620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 22, marina.kozlova2014@mail.ru

Отработанные ионообменные смолы, значительные количества которых ежегодно накапливаются в ходе эксплуатации предприятий атомной энергетики, необходимо подвергать дальнейшей утилизации [1]. Основным недостатком применяемых в настоящее время способов переработки смол является их высокая стоимость [1, 2]. Предложена перспективная технология утилизации отработанных ионообменных смол с использованием процесса Фентона, в которой органические соединения окисляются под действием водного раствора пероксида водорода. Катализаторами реакции могут быть соли переходных металлов, в частности, железа (III) [3].

В настоящей работе исследована кинетика окислительного разложения катионита КУ-2×8 с использованием процесса Фентона. Для окисления катионообменной смолы при температуре от 323 до 353 К применяли пероксид водорода

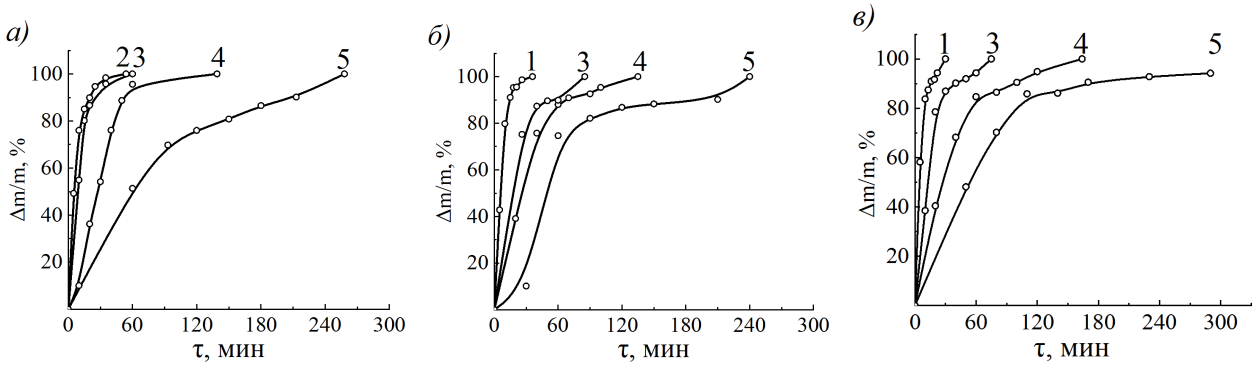


Рис. 1. *Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об. % водном растворе пероксида водорода с добавлением 0,003 моль/л $Fe_2(SO_4)_3$ (а), $FeCl_3$ (б), $Fe(NO_3)_3$ (в) при температуре, К: 353 (1), 348 (2), 343 (3), 333 (4), 323 (5)*

концентрации 20 об. % и добавляли 0,001–0,005 моль/л сульфата железа (III), хлорида железа (III) или нитрата железа (III). Графики зависимости относительной убыли массы катионита Δm/m (%) от продолжительности окислительного разложения τ (мин) приведены на рис. 1.

Из кинетических зависимостей видно, что полное окисление катионита с добавлением $Fe_2(SO_4)_3$ (а), $FeCl_3$ (б), $Fe(NO_3)_3$ (в) происходит практически за одинаковый интервал времени от 30 до 300 мин. Исходя из характера кинетических кривых, с первых минут реакция протекает с повышенной скоростью, затем наблюдается индукционный период, продолжительность которого зависит от температуры процесса. При этом процесс окисления смолы протекает интенсивно за 30–85 мин при 353, 348 и 343 К. С уменьшением температуры до 333 К скорость разложения снижается и полное растворение катионита возможно в течение 135–160 мин в зависимости от вида каталитической добавки. При 323 К на растворение катионообменной смолы понадобится в два раза больше времени – около 300 мин. Таким образом, изменение температуры процесса существенно влияет на скорость окисления катионита, тогда как увеличение концентрации каталитических добавок не приводит к значительному повышению скорости разложения смолы.

Реакция взаимодействия шарообразных гранул катионита с водным раствором пероксида водорода относится к гетерогенному процессу. Для того чтобы определить скорость окислительного разложения, учитывали изменяющуюся с течением времени площадь поверхности катионообменной смолы. Рассчитанная энергия активации реакции окисления катионита пероксидом водорода с добавлением $Fe(NO_3)_3$ составляет 68,9–81,0 кДж/моль, при введении $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ энергия активации снижается до 50,3–78,7 и 55,3–73,1 кДж/моль соответственно, что характерно процессам, которые протекают в кинетической области.

Таким образом, исследования показали, что каталитическое окисление катионообменной смолы КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода является эффективной технологией перевода отходов в состояние водного раствора. Использование процесса Фентона позволяет упростить технологические операции и значительно сократить затраты на утилизацию отработанных ионообменных смол атомных электростанций.

Список литературы

1. *Смольников М. И., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Бобылев А. Е., Мокроусова О. А. // Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 49. – № 3. – С. 119–134.*
2. *Wang J., Wan Z. // Progress in Nuclear Energy, 2015. – V. 78. – P. 47–55.*
3. *Babuponnusami A., Muthukumar K. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. – V. 2. – P. 557–572.*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЭТФ-ФЛЕКС КАК ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

М. М. Коршунов
Научный руководитель – к.п.н., доцент, заведующий кафедрой «Химическая технология и ресурсосбережение» М. В. Кравцова

ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б, kormax619@mail.ru

Проблема связанная с механической переработкой отходов ПЭТ является высокая степень загрязнения ПЭТ-сырья. Состав ПЭТ-бутылок разнообразен и разделение пластиков при механической переработке является сложным процессом. Линия по механической переработки ПЭТ ООО «ЭкоРесурсПоволжье» представлена рисунке 1.

Линия переработки ПЭТ ООО «ЭкоРесурсПоволжье» производит ПЭТФ-флекс который используется как сырье в промышленных производствах. Чаще всего потребители приобретающие данное сырье используют его в производстве полиэфирного волокна. Разница характеристик ПЭТФ-флекс для производства промышленной и первичной продукции приведена в таблице 1 [1].

Для повышения качества получаемой ПЭТ-флексы в технологический процесс переработки ПЭТ необходимо включить дополнительное оборудование, которое позволит получить «чистую» флексу (оптический сортировик ПЭТ на входе и/или оптический сортировщик ПЭТФ-флекс на выходе) [2].

Требования к ПЭТФ-флекс определяются потребителем и формируются в зависимости от

Таблица 1. Разница характеристик ПЭТФ-флекс для разных производств

Параметр:	ПЭТФ-флекс производимые на предприятии ООО «ЭкоРесурсПоволжье»	Для производства первичной продукции	Разница
Цвет и внешний вид хлопьев	бесцветные и свет-ло-голубые,	бесцветные и свет-ло-голубые	–
Содержание светло-го-лубых хлопьев	40 % +/– 10 %	40 % +/– 10 %	–
Остаточная влажность	≤ 1 %	≤ 2 %	1 %
Характеристическая вязкость	0,61–0,65 дл/г	0,70–0,80 дл/г	0,09–0,15 дл/г
Насыпная плотность	250–400 г/л	250–400 г/л	–
Фракционный со-став ПЭТ хлопьев:			
> 12 мм	≤ 4 %	≤ 2 %	2 %
0,5 мм < X < 2 мм	≤ 1 %	≤ 1 %	–
< 0,5 мм	≤ 0,5 %	≤ 5 %	4,5 %
pH водной вытяжки	7,5–8	7,5–8	–
– Полиолефины (ПЭ, ПП)	0,005 %	0,03 %	0,025 %
– Крышка	–		
– ПВХ	0,005 %	0,02 %	0,015 %
– Полиамид	0,001 %	–	0,001 %
– Клей	0,015 %	–	0,015 %
– Цветные хлопья	0,005 %	≤ 5 %	4,995 %
– Металлы (в т. ч. алюминий)	0,0025 %	0,15 %	0,1405 %
– Бумага, дерево	0,005 %		
– Прочие органические примеси	0,001 %		
– Прочие неорганические примеси	0,001 %		

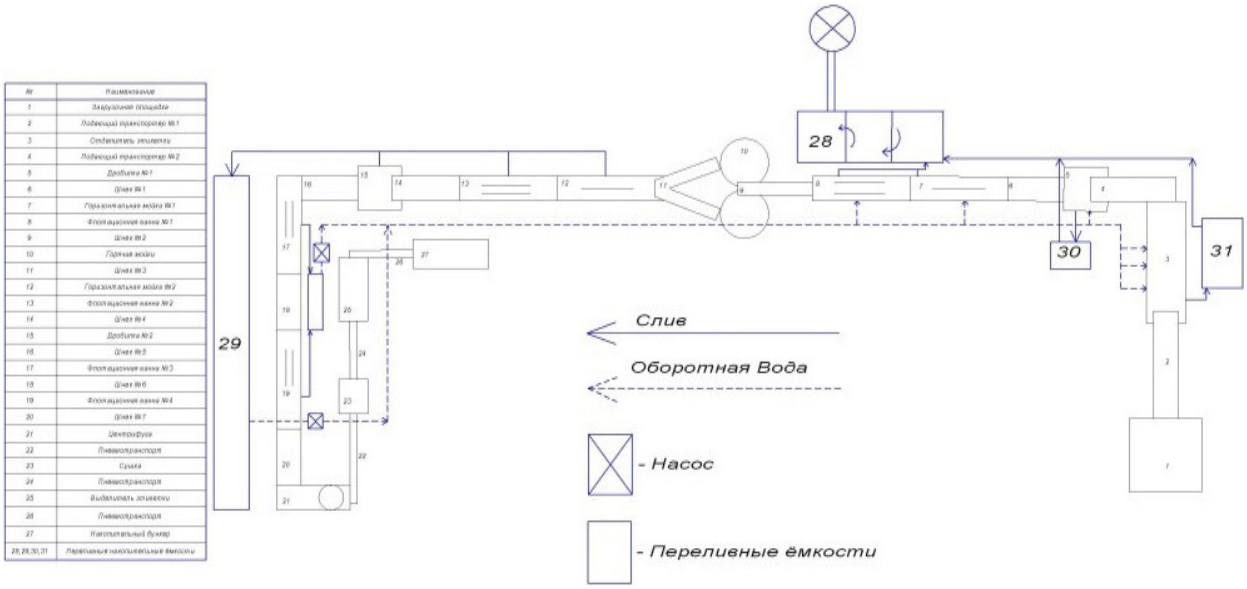


Рис. 1. *Линия переработки ПЭТ ООО «ЭкоРесурсПоволжье»*

производимого из них продукта. Главным критерием оценки качества сырья для производства первичной продукции является показатель характеристической вязкости [3].

Необходимо определить характеристическую вязкость ПЭТФ-флекс производимых на предприятии ООО «ЭкоРесурсПоволжье».

Список литературы

1. *Файдюк И. С. Вторичная механическая переработка ПЭТ [Электронный ресурс]. – URL: https://engitime.ru/tehnologi/vtorichnaya-mexanicheskaya-pererabotka-pet.html (дата обращения: 10.11.2020).*
2. *Kravtsova M. V., Volkov D. A. Methodology of research for qualitative composition of municipal solid waste to select an optimal method of recycling В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. – P. 012075.*
3. *Kravtsova M. V., Volkov D. A., Melnikova D. A., Kravtsov M. V., Bezheskaia E. V. В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference "Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering – APITECH-2019". Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations; Polytechnical Institute of Siberian Federal University, 2019. – P. 22048.*

УТИЛИЗАЦИЯ МАТОЧНОГО РАСТВОРА СО СТАДИИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАКТИДА

В. В. Кревсун, Е. П. Никулина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vvk78@tpu.ru

В связи с проблемой загрязнения окружающей среды отходами пластмасс развивается рынок биоразлагаемого полимера полилактида (ПЛА). Наиболее рациональным вариантом обращения с образующимися отходами ПЛА является их переработка до ценных веществ, в частности, до лактида. Одной из стадий подобного процесса переработки является очистка лактида от примесей. К числу возможных методов очистки относится перекристаллизация лактида из растворителя [1]. При этом в качестве побочного продукта образуется маточный раствор со стадии перекристаллизации, содержащий, помимо растворителя, такие ценные компоненты,

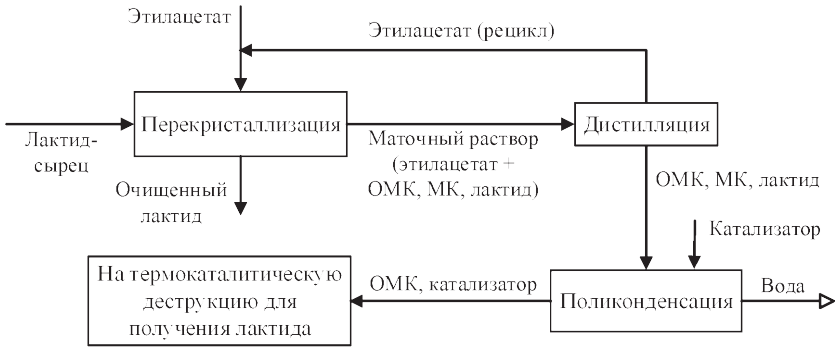


Рис. 1. *Блок-схема утилизации маточного раствора со стадии перекристаллизации лактида*

Таблица 1. Выход и характеристики продуктов на каждой из стадий

Стадия	Целевой продукт	Выход, % масс.	Характеристики
Дистилляция маточного раствора	ОМК, МК, лактид	80,54	$ММ_{ср}$ = 231 а.е.м.
Поликонденсация	ОМК	95,79	$ММ_{ср}$ = 308 а.е.м.
Термокаталитическая деструкция	лактид-сырец	72,14	$Т_{пл}$ = 99,4–111,6 °С
Перекристаллизация лактида	очищенный лактид	28,12	$Т_{пл}$ = 109,4–117,9 °С, $\omega_{МК}$ = 7,7 % масс.

как молочная кислота (МК), лактид, низшие олигомеры молочной кислоты (ОМК). Данные компоненты могут быть выделены из маточного раствора и использованы для получения дополнительного количества лактида, что способствует организации малоотходного, а следовательно, экологически безопасного процесса переработки отходов на основе полилактида.

Цель настоящей работы заключалась в разработке схемы утилизации маточного раствора со стадии перекристаллизации лактида.

Блок-схема, отражающая основные стадии процесса утилизации маточного раствора после перекристаллизации лактида из этилацетата, представлена на рисунке 1.

Поликонденсацию молочной кислоты и ее производных, выделенных из маточного раствора, проводили на роторном испарителе в течение 4 ч при ступенчатом повышении температуры и давления от 130 до 150 °С и от 30 до 50 мбар соответственно, термокаталитическую деструкцию полученного олигомера – на лабораторной установке для вакуумной перегонки при 200–250 °С и давлении 5–15 мбар. Катализатором обоих процессов выступал ZnO, вносимый в систему на стадии поликонденсации. Полученный в результате деструкции олигомера лактид-сырец подвергали очистке от примесей методом перекристаллизации.

Значения выхода целевых продуктов на каждой из стадий и их характеристики (температура плавления $Т_{пл}$, определенные титриметрическим методом средняя молекулярная масса олигомеров молочной кислоты $ММ_{ср}$ и процентное содержание молочной кислоты в лактиде $\omega_{МК}$) представлены в таблице 1.

Все стадии характеризовались достаточно высоким выходом целевых продуктов, кроме заключительной стадии перекристаллизации лактида, что связано с высоким содержанием в нем примесей. Согласно измеренным значениям температуры плавления и справочным данным ($Т_{пл(рац\text{-}лактида)}$ = 125 °С, $Т_{пл(L\text{-}лактида,\ D\text{-}лактида)}$ = 96–97 °С, $Т_{пл(мезо\text{-}лактида)}$ = 53 °С [2]), была получена рацемическая смесь L- и D-изомеров лактида.

Таким образом, из маточного раствора со стадии перекристаллизации лактида по предложенной схеме при выбранных условиях проведения каждой из стадий удалось получить рацемическую смесь L- и D-изомеров лактида с выходом 15,7 % по массе в расчете на исходный маточный раствор. На стадию перекристаллизации удалось вернуть растворитель в количестве 17,3 % от общей массы маточного раствора.

Список литературы

1. *Глотова В. Н., Заманова М. К., Иженбина Т. Н., Новиков В. Т. // Химия и химическая технология, 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 63–65.*
2. *Poly(Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. – 499 p.*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Л. Р. Кудрякова

Научный руководитель – к.х.н., доцент аналитической и физической химии В. В. Шакирова

ФГБОУ ВО Астраханский государственный университет
г. Астрахань, пл. Шаумяна 1, svv_2004@mail.ru

Сегодня очень остро стоит вопрос очистки воды различного назначения от всевозможных поллютантов. Одними и самых распространенных загрязнителей по праву можно считать продукты нефтепереработки и тяжелые токсичные металлы. Свинец, цинк, кадмий, железо, никель достаточно часто можно встретить в составе тяжелых нефтей, в качестве примесей. Концентрация тяжелых металлов в металлоносной нефти зачастую превышает их концентрацию в рудах. В процессах добычи, транспортировки и переработки нефти эти металлы попадают в объекты окружающей среды и оказывают негативное влияние на экологическую ситуацию. Кроме того, вызывают коррозию оборудования нефтедобывающих и перерабатывающих предприятий и снижают сроки их службы. Наибольшее количество тяжелых металлов попадает в производственные сточные воды.

В настоящее время наряду с новейшими технологиями переработки нефти, позволяющими снизить количество выбросов тяжелых металлов, на предприятиях используют разные методы очистки сточных вод. Широкий спектр методов очистки связан с применением сорбентов различного происхождения. В последние время предпочтение отдается природным сорбционным материалам.

Все вышеизложенное диктует необходимость разработки новых, эффективных методов очистки сточных вод от тяжелых токсичных металлов.

Настоящее исследование посвящено изучению сорбционной способности природных ресурсов Астраханской области для очистки воды от тяжелых токсичных металлов. Объектами исследования в работе послужили глинистые материалы с месторождения Кирикилинское.

В ходе экспериментальных исследований была изучена поглотительная способность глины по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов. Выбор перечня исследуемых тяжелых металлов обусловлен их высокой токсичностью и, следовательно, необходимостью их первоочередного контроля [1].

Исследование поглотительной способности проводили в статических условиях с использованием модельных растворов ионов свинца, цинка и меди. Была рассчитана величина степени поглощения, которую оценивали по уменьшению содержания ионов металлов в растворах ионометрическим методом [2]. Для учета фона проводили исследования с холостым раствором. Результаты представлены в таблице.

$$S_{\text{поглощ}} = \frac{C^0 - C_i}{C^0} \cdot 100\%$$

где C^0 – начальная концентрация ионов в растворе, ммоль/дм^3; C_τ – концентрация ионов в растворе в момент времени τ, ммоль/дм^3.

Таблица 1. Степень поглощения ионов тяжелых металлов

Ионы металлов	Степень поглощения, %
Свинец (II)	79 %
Медь (II)	72 %
Цинк	63 %

Анализируя полученные в ходе эксперимента данные, можно предположить, что рассматриваемые объекты – природные глинистые материалы Астраханского региона могут быть использованы, как сорбенты в процессах очистки на промышленных предприятиях, с целью улучшения экологической ситуации и предотвращения попадания тяжелых металлов воды различного назначения.

Список литературы

1. *Шакирова В. В., Садомцева О. С., Кошкин Е. М., Кожина Исследование процессов сорбции некоторых ионов тяжелых металлов на природных материалах // Естественные науки, 2016. – № 4 (57). – С. 118−124.*
2. *Джигола Л. А., Садомцева О. С., Шакирова В. В., Каргина К. В., Сютова Е. А., Разговоров П. Б., Нагорнов Р. С. Применение адсорбционных моделей для описания равновесий в системах «катионы меди (II) и свинца (II) – природные материалы Астраханской области» // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», 2018. – Т. 61. – № 9–10. – С. 105–112.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИЙ АППАРАТ РАСТЕНИЙ

Е. Д. Кузьменко

Научный руководитель – к.т.н., учитель химии высшей категории Н. Т. Усова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, edk10@tpu.ru

В статье рассматривается исследование, направленное на изучение влияния тяжелых металлов на фотосинтетический аппарат злаковых растений. В ходе работы установлено, что в зависимости от концентрации тяжелого металла в почве и степени его токсичности по отношению к растениям, тяжелые металлы могут как увеличивать количество фотосинтетических пигментов, так и значительно их снижать.

В настоящее время количество загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами постоянно возрастает. Источниками поступления тяжелых металлов в природу являются металлургические предприятия, горно-обогатительные комбинаты, и внос в почву сельскохозяйственных угодий удобрений [1]. С учетом того, что тяжелые металлы не деградируют в окружающей среде, большое влияние на загрязнение почвы оказало применение тетраэтилсвинца в качестве присадки к автомобильному топливу. Аккумуляция тяжелых металлов растениями связана с особенностями фотосинтетических пигментов и самого процесса фотосинтеза. Накопление тяжелых металлов в растениях, попадающих в рацион человека, опасно и является серьезной проблемой [2].

Для проведения эксперимента было культурное злаковое растение – овес. При проведении эксперимента на него воздействовали тяжелыми металлами: свинцом и кадмием. В ходе эксперимента было заложено три образца почв для изучения влияния каждого металла. В один образец закладывалось 50 семян. Каждому образцу соответствовал полив: чистой водой, водой с содержанием 10 ПДК тяжелого металла, с содержанием 25 ПДК. Полив производился каждые три дня, в течение двадцати одного дня. В первые четырнадцать дней растения имели ярко-зеленые листовые пластинки, с третьей недели опыта в образцах с тяжелыми металлами листья стали приобретать желтый окрас, что являлось признаком начинающегося снижения хлорофилла в листьях – хлороза [3].

Для определения количества фотосинтетических пигментов использовался прибор КФК-3 [4]. С каждого образца подготавливалась спиртовая вытяжка пигментов [5]. Фотоколориметрией были установлены следующие зависимости. При влиянии на растения свинцом количество хлорофилла возросло, за первые семь дней увеличение относительно контроля составило 150 %. В течение следующих семи дней эксперимента значения контрольного посева увеличились, свидетельствуя о нормальном процессе роста растений, в то время как для образцов со свинцом содержание хлорофилла снизилось, эквивалентно ПДК. С четырнадцатого по двадцать первый день эксперимента количество хлорофилла в контроле выросло, количество хлорофилла в образце с 10 ПДК практически сравнялось с контролем, что связано с адаптацией растений к данному стрессовому фактору. У образца с 25 ПДК значение количества хлорофилла резко снизилось относительно контроля. Для образцов с кадмием зависимость сохраняется, при этом итоговое снижение хлорофилла в образце с 25 ПДК, более выражено. Это объясняется более высокой токсичностью кадмия.

По проделанной работе сформированы следующие выводы: 1) Тяжелые металлы ока-

зывают стимулирующее действие на процесс фотосинтеза до концентрации 10 ПДК. Данный эффект объясняется усилением защитных функций растений на действие стрессового фактора, при этом влияние свинца оказывает более стимулирующее воздействие, чем кадмия. 2) Кадмий является более токсичным по отношению к растениям, чем свинец. 3) При увеличении концентрации тяжелого металла в почве, посредством увеличения продолжительности полива почвы растворами солей тяжелых металлов происходит снижение количества хлорофилла в листьях растений, что в свою очередь выражается в виде хлороза листьев растений. 4) Негативное влияние тяжелых металлов на содержание хлорофилла в листьях овса зависит от природы (токсичности) металла, его концентрации и длительности воздействия.

Список литературы

1. *Титов А. Ф. Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам / А. Ф. Титов, В. В. Таланова, Н. М. Казнина. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 77 с.*
2. *Медведев С. С. Физиология растений. – Спб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2004. – 336 с.*
3. *Якушкина Н. И. Физиология растений / Н. И. Якушкина, Е. Ю. Бахтенко. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2005. – 463 с.*
4. *Фещенко В. П. // Вестник Алтайского государственного аграрного университета, 2014. – № 10. – С. 33–36.*
5. *Батурицкая, Н. В. Удивительные опыты с растениями / Н. В. Батурицкая, Т. Д. Фенчук. – Минск: Нар. асвета, 1991. – 208 с.*

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ШАМОТНОЙ ГЛИНЫ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ СТРОНЦИЯ

Т. С. Курманбаева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Сейлханова

НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
050060, Казахстан, Алматы, проспект аль-Фараби, 71, info@kaznu.kz, kurmanbayeva.tolkyn@mail.ru

В связи с растущим мировым спросом на электроэнергию следует отметить, что ядерная энергия выступает в качестве «чистой», способной амортизировать последствия углеродных выбросов и более предпочтительной по сравнению с невозобновляемыми ресурсами. Однако, утечка техногенных радионуклидов в результате деятельности АЭС в окружающую среду вызывает серьезную угрозу для безопасности населения и живых организмов. Потенциальная радиологическая угроза обусловлена высоким содержанием продуктов деления и радиоактивных элементов с длительным временами полураспада в нескольких состояниях окисления (^{239}Pu, ^{237}Np, $^{241/243}$Am, ^{245}Cm и др.). Как правило, наиболее высокие концентрации обнаруживаются у стронция (^{90}Sr) и цезия (^{137}Cs) [1]. Собственно, стронций $^{90}Sr^{2+}$ считается самым опасным из всех видов радионуклидов. Это объясняется большим выходом при делении ядер урана (5,73 % при применении ^{235}U в качестве топлива), временем полураспада (около 28,74 года) и высокой растворимостью в водной среде [2]. Так, по последним данным максимальная концентрация в подземных водах ^{90}Sr составляла 3800 Бк/л. Такое загрязнение было связано, в первую очередь, с выпадением изотопов и сбросом сильно загрязненных сточных вод [3]. В Казахстане также имеются источники радиоактивных отходов, такие как бывший Семипалатинский полигон, предприятия «Казатомпром». Поэтому, очистка водных объектов от ионов $^{90}Sr^{2+}$ является актуальной экологической проблемой.

В связи с этим, в настоящей работе представлены результаты по разработке сорбента на основе шамотной глины, способного максимально и эффективно извлекать Sr^{2+} из водных растворов.

Выбор шамотной глины (ШГ) в качестве основного материала обусловлен ее термической стабильностью, экономически выгодной стоимостью, а также относительно малой изученностью. В литературе имеются данные по

использованию ШГ для сорбции органических загрязнителей [4] и некоторых ионов тяжелых металлов [5]. В данной работе получение сорбента осуществлялась путем модифицирования изначально высушенной при 60 °С глины анионным ПАВ – лауретсульфатом натрия (SLES) с различными концентрациями ККМ (где ККМ – критическая концентрация мицеллобразования). Процесс модифицирования был проведен путем перемешивания 10,00 г ШГ с 100,0 см^3 раствора в течение 24 часов и дальнейшего высушивания при 100 °С в сушильном шкафу. Сорбция ионов стронция из модельных растворов изучена при pH от 6,45–8,45; T = 298 K; $m_{ШГ}/V_{Sr^{2+}} = 1$ г/100 см^3 ($C_0(Sr^{2+}) = 10$ мг/л).

Результаты рентгеноструктурного анализа (XRD) указывают, что ШГ представляет собой минерал муллит с примесью кристобалита. Основными компонентами ШГ являются оксид кремния, алюминия и железа, а в небольших количествах содержатся цинк, кальций и калий. На основе анализа данных сканирующей электронной микроскопии (SEM) показано, что исходная глина имеет более плотную структуру по сравнению с модифицированной. Вероятно, частицы ПАВ занимают межслойное пространство глины, в результате чего увеличивается размер пор, что благоприятно для их заполнения ионами Sr^{2+}. Введение функциональных групп ПАВ в состав глины подтверждается результатами ИК спектроскопии (FTIR).

Степень извлечения ионов Sr^{2+} исходной глиной составляет 43 ± 1 %, модифицированной SLES (20 ККМ) – 92 ± 1 %. Максимальная статическая обменная ёмкость сорбента равна 16,5 мг/г. Изотерма адсорбции стронция относится к классу L2 и характеризуется моделями Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ).

Список литературы

1. *Sharma S., Singh B., Manchanda V. K. // Environ. Sci. Pollut. Res., 2015. – Vol. 22. – № 2. – P. 946–962.*
2. *Zhang X., Liu Y. // J. Hazard. Mater. Elsevier, 2020. – Vol. 398. – № May. – P. 122907.*
3. *Zhao X. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 12. – № 1. – P. 1–11.*
4. *Santos F. D. et al. // Appl. Clay Sci. Elsevier, 2017. – Vol. 149. – № May. – P. 41–50.*
5. *Rakhym A. B., Seilkhanova G. A., Kurmanbayeva T. S. // Mater. Today Proc. Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 31. – № xxxx. – P. 482–485.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛИЗАТОРА ЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ВОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Ф. В. Легкий

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией ультрадисперсных систем П. А. Ситников

ФГБУН федеральный исследовательский центр «Коми научный центр УрО РАН»
167001, Северо-Западный федеральный округ, Республика Коми,
Сыктывкар, Октябрьский пр-т, д. 55, ssu@syktsu.ru

На сегодняшний день все чаще наблюдаются тяжелые последствия разливов нефти, в связи с чем постепенно складывается понимание необходимости минимизации ущерба для пострадавших живых систем и их восстановления. Так достаточно масштабная авария случилась в Мексиканском заливе в апреле 2010 г., также крупной была авария в Норильске (2020 г.) – эти примеры разливов нефти и нефтепродуктов подчеркивают необходимость развития эффективных технологий очистки, загрязненных углеводородами воды и почвы, прежде всего с использованием природосохраняющих биоремедиационных подходов в совокупности с методами предварительного эмульгирования нефти для ускорения биодеструкции. С целью развития эффективных технологий очистки загрязненных воды и почвы крайне перспективной является биоремедиация в совокупности с предварительным эмульгированием нефти для ускорения ее биодеструкции. Альтернативой традиционным поверхностно-активным веществам (ПАВ), с

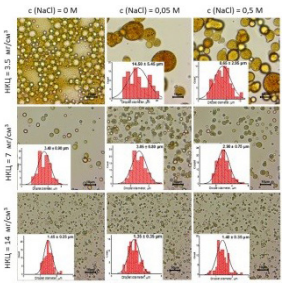


Рис. 1. *Изменение размера капель эмульсии в системе «сырая нефть/вода» в зависимости от содержания НКЦ и молярной концентрации фонового электролита (NaCl)*

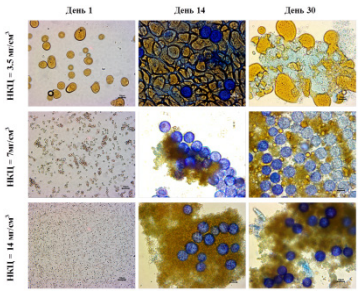


Рис. 2. *Микрофотографии нефтяной эмульсии спустя 1 день, 14 и 30 дней после внесения микроорганизмов (окрашивание метиленовым синим)*

помощью которых в настоящее время стабилизируются эмульсии для очистки разливов нефти для разведки нефтегазовых месторождений, являются эмульсии Пикеринга. Такие типы дисперсных систем состоят из капель несмешивающейся жидкости диаметром от 500 нм до 10 мкм, распределенных в дисперсионной среде и стабилизированных твердыми частицами. Эмульсии Пикеринга находят широкое применение в пищевой, косметической промышленности, медицине, нефтеперерабатывающих отраслях [1]. В последние годы возрастает перспектива использования «зеленых» материалов на основе наноструктурированных полисахаридов (в частности целлюлозы [2]) в качестве стабилизаторов эмульсии. В данной работе было исследовано влияние нанокристаллической целлюлозы на стабилизацию нефти в воде. Нами было изучено влияние нанокристаллической целлюлозы на формирование и устойчивость эмульсий Пикеринга в системе «сырая нефть/вода» в зависимости от соотношения компонентов и исследована биодеструкция полученных эмульсий природными микроорганизмами. Было показано, что в отсутствие фонового электролита при содержании нанокристаллов целлюлозы в количестве 3,5 мг/см^3 наблюдается формирование обратных эмульсий. С увеличением содержания НКЦ наблюдается образование устойчивых эмульсий со средним размером капель 3 мкм (при содержании НКЦ в количестве 7 мг/см^3) и 1,5 мкм (при содержании НКЦ в количестве 14 мг/см^3). Исследование биодеструкции показало, что формирование эмульсий Пикеринга в системе «нефть/вода» обеспечивает условия для сохранения контакта водной среды с воздухом на границе раздела фаз, что способствует жизнедеятельности микроорганизмов, попавших из окружающей среды в аэробных условиях (см. рисунок 2).

Разработанный способ биодеструкции нефти в эмульсиях Пикеринга поддается масштабированию, что делает принципиально его применение для утилизации нефтеразливов на водных поверхностях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-00271 (https://rscf.ru/project/22-23-00271/).

Список литературы

1. *Low L. E. et al. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion // Advances in colloid and interface science, 2020. – Vol. 277. – P. 102117.*
2. *Kalashnikova I. et al. New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals // Langmuir, 2011. – Vol. 27. – № 12. – P. 7471–7479.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С ПОМОЩЬЮ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК

Ю. Д. Лужбина, О. А. Казакова
Научный руководитель – старший преподаватель кафедры ХиХТ О. А. Казакова
ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»
644050, Омск, пр. Мира, д.11, o.a.kazakova@yandex.com

Нефть и продукты ее переработки являются типичными загрязнителями объектов окружающей среды (ООС). В аналитической практике нефтепродуктами (НП) называют неполярные и малополярные углеводороды, которые растворяются в *н*-гексане и не сорбируются на оксиде алюминия. Определение НП в водах, почвах, воздухе возможно как с использованием дифференциальных хроматографических методов, так и интегральных методов – гравиметрии, флуориметрии, ИК-спектроскопии [1, 2]. Основными преимуществами интегральных методов являются простота и экспрессность. Суммарное содержание углеводородов в водах методом ИК-спектроскопии находят в виде интегрального показателя «нефтепродукты» в пересчете на смесь Симарда [3]. Однако этот способ характеризуется низкой точностью. Для повышения точности результата следует использовать многоволновую ИК-спектроскопию. ГОСТ 51797-2001 «Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов» предусматривает построение многомерной градуировки при 3030, 2955 и 2930 $см^{-1}$. Допустимые относительные погрешности δ при определении НП в концентрациях 0,5–50 мг/л составляют ±25 %.

ИК-спектроскопическому определению НП в водах предшествуют стадии экстракции углеводородов из пробы (экстрагенты – тетрахлорметан или хладон 113) и отделения полярных веществ методом колоночной хроматографии. Исходя из этого, в работе в качестве модельных объектов использовали смеси алканов (*н*-гексан, *и*-октан, *н*-декан, *н*-гексадекан), нафтенов (циклопентан, циклогексан) и ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, *о*-ксилол, *п*-ксилол, кумол, антрацен) в CCl_4. Суммарные концентрации (C_Σ) углеводородов в смесях варьировали от 10 до 80 мг/л. ИК-спектры регистрировали в области 3200–2700 $см^{-1}$ относительно CCl_4.

В данной работе мы исследовали влияние числа аналитических длин волн (АДВ) n на точность ИК-спектроскопического определения суммарного содержания углеводородов в модельных смесях методом множественной линейной регрессии в варианте непрямой градуировки (МЛР-2) при фиксированном объеме обучающей выборки (ОВ) *N*. ОВ формировали из смесей разного качественного и количественного состава, $C_\Sigma = 10–80$ мг/л, $N = 15$. Найдены регрессионные коэффициенты в уравнениях МЛР при разном числе *n*. В таблице 1 представлены результаты расчета C_Σ' в тестовых смесях.

RMSEP составляет: 6,0 (12 %) при $n = 4$; 5,4 (11 %) при $n = 7$; 10,5 (21 %) при $n = 10$. Таким

Таблица 1. Результаты расчета содержания углеводородов методом МЛР-2 в модельных смесях ($N = 15$)

№ смеси	C_Σ, мг/л	$n = 4$		$n = 7$		$n = 10$	
		C_Σ', мг/л	δC, %	C_Σ', мг/л	δC, %	C_Σ', мг/л	δC, %
1	26,2	21,0	–20	21,6	–18	17,6	–33
2	77,6	88,0	13	84,2	8,5	74,7	–3,7
3	27,3	24,6	–9,9	24,2	–11	19,7	–28
4	35,2	30,9	–12	32,2	–8,5	32,3	–8,2
5	71,4	80,8	13	78,9	10	88,3	24
6	27,7	30,8	11	31,1	12	33,1	20
7	61,9	56,8	–8,2	55,6	–10	48,0	–22
8	54,9	51,7	–5,8	53,4	–2,7	40,8	–26
9	51,8	45,1	–13	44,1	–15	46,5	–10
10	56,0	51,7	–7,7	50,1	–10	41,5	–26

образом, увеличение n от 4-х до 7-ми приводит к незначительному увеличению точности определения суммарного содержания углеводородов. Следовательно, для определения содержания НП в их смесях с обобщенной погрешностью <15 %, следует использовать уравнение МЛР вида:

$$C_{\Sigma}(\text{мг/л}) = 405A_{3026} + 49{,}3A_{2956} + 22{,}4A_{2926} + 78{,}0A_{2851},$$

где A_x – абсорбционность смеси углеводородов в CCl_4 при волновом числе *x*.

Список литературы

1. *Юранец-Лужаева Р. Ч., Игнатьев Ю. А. Тарасов О. Ю. // Журн. ЭиПБ, 2016. – № 2. – С. 67–70.*
2. *Adeniji A. O., Okoh O. O., Okoh A. I. // J. Chem., 2017. – Article ID 5178937. – P. 1–13.*
3. *Кудрявцев А. А., Знаменщиков А. Н., Волкова С. С., Паничева Л. П. // Вестн. Тюм. гос. ун-та, 2011. – № 5. – С. 63–70.*

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПИХТЫ ПОВРЕЖДЕННОЙ УССУРИЙСКИМ ПОЛИГРАФОМ

М. А. Лучкин, А. А. Имамов, И. В. Прикатов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю. А. Амбросович

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, ambrosovichja@sibsau.ru

Последнее время на многих территориях России наблюдается массовая гибель сибирской пихты [1]. Причиной этого явления оказался вредитель уссурийский полиграф. Жуки поселяются под корой древесины, что отрицательно сказывается на биомассе растущего дерева и разрушению экосистемы [2]. Пораженная пихта в течение 2–4 лет усыхает, что приводит к образованию древостоя, а также к опасным факторам возникновения лесных пожаров. Во избежание и предотвращения этих негативных влияний нами показана возможность использования древесины пихты на начальной стадии поражения для получения целлюлозы.

Исследованию подвергалась пихта, привезенная из Красноярского края Емельяновского района. Образцы пихты с разным сроком поражения измельчались в щепу (ГОСТ 15815-83). Для определения необходимого количества варочного раствора, предварительно определялась абсолютная влажность всех образцов (таблица 1). Рассчитанное количество варочного раствора для сульфатной варки анализировали с определением степени сульфидности и расход активной щелочи. Собственно сульфатную варку проводили в лабораторном автоклаве с глицерином при температуре 170 °С в течение 180 мин [3]. По завершению варки целлюлозу промывали от полученного черного щелока под проточной водой комнатной температуры на сцежах. Промытую сульфатную целлюлозу отделяли от непровара и оставляли сушиться на открытом воздухе в лаборатории. Для расчета количественных показателей полученной целлюлозы проводили экспресс-метод определения влажности, выхода и непровара. По полученным

Таблица 1. Показатели исследования

	Влажность щепы, %	Влажность целлюлозы, %	Выход целлюлозы, экспериментальный, %	Литературные данные
Пихта, период поражения 1 год	5,0–6,0	3,5–4,0	39,3	45–50
Пихта, период поражения 5 лет			41,0	
Пихта, период поражения 5 лет (болотистая местность произрастания)			36,0	

результатам (таблица 1) показатель выхода целлюлозы ниже по сравнению с литературными и производственными данными, но это может компенсироваться за счет того, что закупочная стоимость такой неликвидной древесины будет занижена по сравнению с деловой. Таким образом, полученную целлюлозу можно использовать как индивидуальное сырье для получения различных марок картона, либо как добавку в композицию низкосортных видов бумаги.

Список литературы

1. *Рослесинфорг: ГИЛ Сибирский ФО [Электронный ресурс]. – URL: https://roslesinforg.ru/services/gil/sibirskiy-fo/ (дата обращения 10.02.2022).*
2. *Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2018 году» – Красноярск, 2019. – 302 с.*
3. *Иванов Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы. Часть 1: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. – СПб., 2010. – 78 с.*

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОКИСЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА С ПРИ ДЕЙСТВИИ УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А. Г. Магомедова, А. А. Рабаданова

Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой неорганической химии и химической экологии А. Б. Исаев

ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет

367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43 а, asiyat_magomedova1996@mail.ru

Процессы окисления органических загрязнителей привлекают все больше внимания исследователей для очистки сточных вод. Использование процессов окисления позволяет удалять из сточных вод стойкие органические соединения за счет генерирования высокоактивных гидроксильных радикалов [1]. К соединениям, трудно поддающимся окислению, в частности на биологических очистных сооружениях, относятся органические красители.

Основными компонентами сточных вод текстильной промышленности являются синтетические красители. Красители оказывают ингибирующее действие на фотосинтез и могут уменьшить количество растворенного кислорода. Кроме того, при разложении красители могут образовывать ароматические амины, являющиеся канцерогенными и мутагенными соединениями [2].

Среди наиболее перспективных методов обезвреживания красителей можно выделить процессы окисления, основанные на генерировании гидроксильного радикала. Гидроксильные радикалы могут образовываться при использовании чистых окислителей и/или их комбинация: перекиси водорода, озона и УФ-излучения или комбинации использования перекиси водорода с ионами двухвалентного железа (реактив Фентона), электрохимическим окислением, сонолизом и различными комбинациями этих технологий [3].

В данной работе исследовано влияние магнитного поля на окисление красителя родамина С пероксидом водорода при облучении УФ-светом. В качестве основного показателя, характеризующего удаление родамина С из раствора была взята оптическая плотность.

Пероксид водорода при облучении УФ-светом разлагается с образованием гидроксильного радикала [4]. Фотолиз пероксида водорода может быть представлен в следующем виде

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow \bullet OH + \bullet OH$$

Гидроксильные радикалы, генерированные за счет фотолиза пероксида водорода, способствуют окислению молекул родамина С. На рис. 1 (А) представлена зависимость оптической плотности раствора родамина С от времени. Действие УФ-света приводит к увеличению скорости окисления родамина С пероксидом водорода. Окисление родамина С пероксидом водорода в магнитном поле при одновременном облучении УФ-светом приводит увеличению скорости процесса. Как видно из спектров поглощения раствора родамина С (рис. 1 (Б), переменное магнитное поле оказывает влияние на

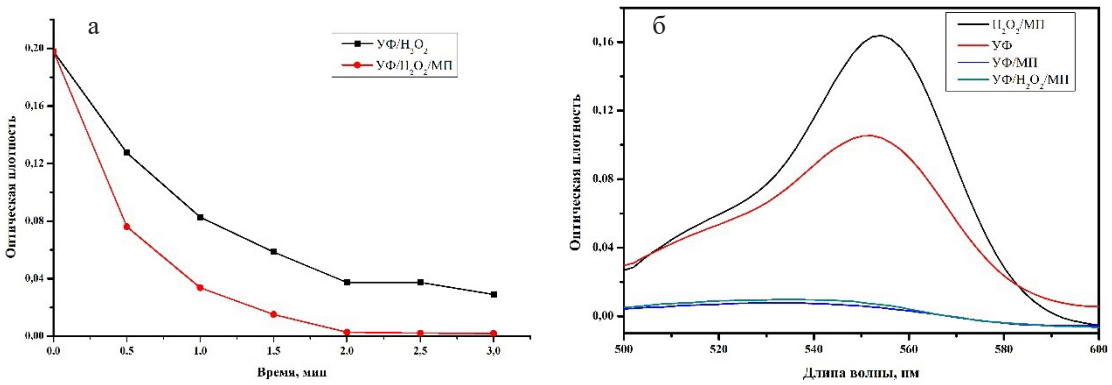


Рис. 1. *Изменение оптической плотности раствора родамина С (А) и спектров поглощения при различных видах обработки (C_0 = 10 мг/л, C(H_2O_2) = 0,36 мМ)*

пик поглощения красителя как при добавлении пероксида водорода, так и при его отсутствии, что приводит к практически полному обесцвечиванию раствора.

Магнитное поле может влиять на время жизни гидроксильных радикалов, подавляя реакции их рекомбинации за счет взаимодействия с электронными спинами [5]. Это может привести к увеличению эффективности процесса окисления красителя родамина С пероксидом водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-33-90220\20.

Список литературы

1. *Blanco J., Torrades F., De la Varga M., García-Montaño J. // Desalination, 2012. – V. 286. – P. 394–399.*
2. *Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., El Bachiri A., El Harfi A. // Heliyon, 2019. – Vol. 5. – № 11.*
3. *Paździor K., Bilińska L., Ledakowicz S. // Chem. Eng. J., 2019. – Vol. 376. – P. 120597.*
4. *Vorontsov A. V. // J. Hazard. mater, 2019. – V. 372. – P. 103–112.*
5. *Hao X. L. Zou L. Y., Zhang G. S., Zhang Y. B. //Chinese Chemical Letters, 2009. – V. 20. – P. 99–101.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ПРЕЦИЗИОННОЙ СЕПАРАЦИИ СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ИХ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРАМИ ПАВ

Е. А. Милаева
Научный руководитель – д.т.н., руководитель научно-инжинирингового центра А. М. Гонопольский
ФГУП Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
107076 Россия, Москва, Богородский Вал, д.3, epoluosmak@bk.ru

Количество ежегодно образующихся в России твердых коммунальных отходов составляет, по разным оценкам, порядка 60–80 млн т/год, доля отходов из пластика составляет не более 7 %, при этом из них перерабатывается только 10 %. Данная проблема связана с несовершенством существующих технологий [1] переработки.

В результате проведенных исследований [2] разработана опытно-технологическая линия селективной электростатической сепарации смешанных полимерных отходов (рис. 1), способная перерабатывать до 90–100 % отходов полимеров.

Исходный материал в первоначальном виде без изменений формы и размеров (1) из приемного бункера (Б) поступает в роторно-наживную дробилку (Др). После измельчения смесь через калибровочные сита с ячейками размером около 3 мм поступает на первичную мойку в растворе детергентов (5), осуществляемую во фрикционной шнековой мойке (ФШМ).

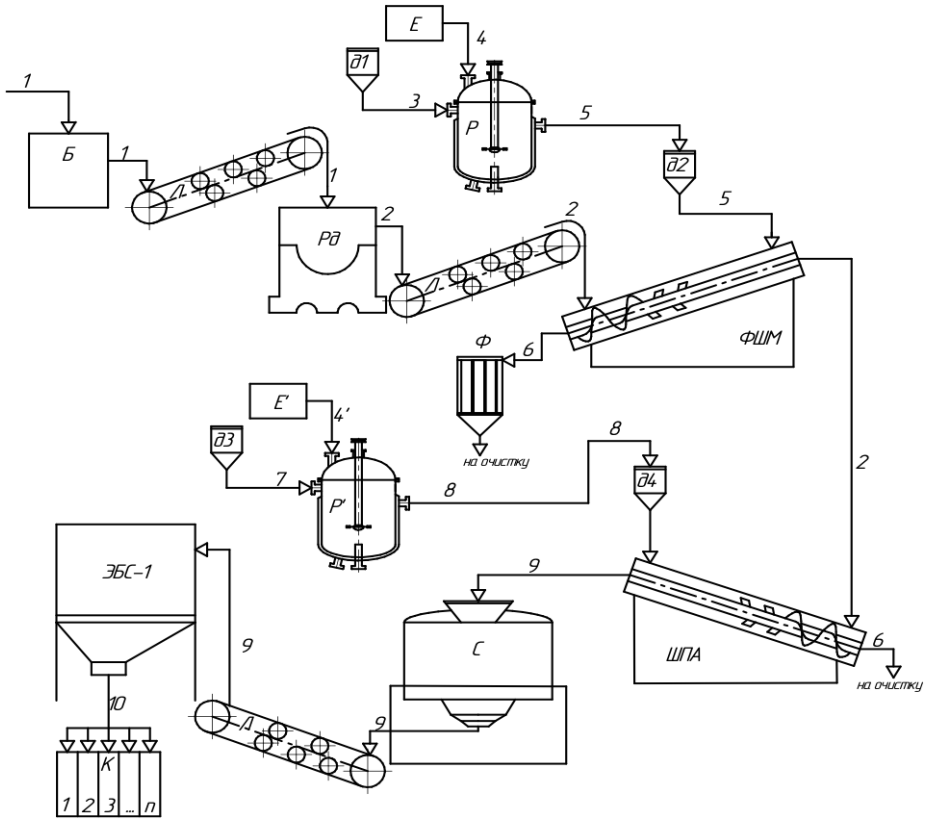


Рис. 1. *Технологическая схема селективной электростатической сепарации смешанных полимерных отходов:*

1/2 – исходный/измельченный материал; 3 – детергенты; 4 и 4' – вода; 5/8 – водный раствор детергентов/ПАВ; 6 – сточные воды; 9 – активированные частицы материала; 10 – фракции измельченных полимерных отходов; Б – бункер с исходным материалом; Л – ленточный конвеер; Рд – роторная дробилка; Е и Е' – емкости с водой; Р и Р' – реакторы с мешалкой; д1/д2/д3/д4 – дозатор детергентов/водного раствора детергентов/ПАВ/водного раствора ПАВ; Ф – фильтр; ФШМ – фрикционная шнекова мойка; ШПА – шнековый ПАВ-активатор; С – сушилка барабанного типа; ЭБС-1 – электростатический сепаратор; К1…n – классификатор отсепарированных материалов.

Сточные воды (6) с 7–8 % по массе пыли и мелких частиц бумаги (упаковочный материал) выводятся в сливной патрубок и проходят стадию фильтрации (Ф), после чего возвращаются в процесс. Чистая смесь (2) через загрузочное окно в нижней части аппарата поступает в шнековый ПАВ-активатор (ШПА), где проходит процесс активации полимерных частиц под воздействием раствора ПАВ (сульфонола). Далее смесь (9) перемещается в сушильную камеру (С), где в результате конвекции нагретого воздуха при температуре 50–120 °С влага испаряется с поверхности частиц. Сухая смесь (9) поступает на электростатическую сепарацию, где через загрузочный бункер попадает в зону зарядки и под действием электростатического поля каждая частица получает поверхностный заряд от высоковольтного электрода, и далее происходит непосредственно разделение по типам полимеров.

Технология была апробирована серией экспериментов разделения смеси вторичных полимеров в электростатическом поле с предварительной активацией полимерных частиц в растворах ПАВ (сульфонола) [2, 3].

Список литературы

1. *ИТС 15-2016. Утилизация и обезвреживание отходов. – Москва, Бюро НДТ, 2016.*
2. *Гонопольский А. М., Полуосьмак Е. А. // Экология и промышленность России, 2020. – № 24 (4). – 25–29 с.*
3. *Гонопольский А. М., Милаева Е. А. // Экология и промышленность России, 2021. – № 25 (6). – 10–14 с.*

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

П. К. Муравский
Научный руководитель – научный сотрудник К. О. Крысанова
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспекта 29 стр. 2, tone1945@mail.ru

С ростом глобального использования энергии, истощением запасов ископаемого топлива и ростом социальных проблем, включая экологические проблемы и энергетическую безопасность, в настоящее время срочно необходима альтернатива ископаемому топливу. Также учитывая, что рост численности населения приводит к образованию значительного количества отходов, проблема утилизации которых стоит не менее остро. Одним из решений обеих проблем является переработка отходов в энергоносители, что осуществимо несколькими методами, одним из которых является гидротермальная карбонизация (ГТК) позволяющая получать биоугли из макулатуры.

Известно, что одним из наиболее распространённых отходов является макулатура, содержание которой от общего составляет 20 %, которая обладает значительным энергетическим потенциалом. Для исследования был использован отход производства мелованной бумаги, связанный с технологическими недостатками процесса. Мелованная бумага состоит из целлюлозы и покрыта слоем карбоната кальция. Однако ее прямое энергетическое использование (сжигание, газификация) нецелесообразно, так как она обладает рядом недостатков, таких как низкая теплотворная способность и гидрофильность. Для их устранения возможно применение процесса гидротермальной карбонизации, заключающегося в превращении его в биоуголь, который также известен как гидрочар. Процесс протекает в присутствии воды без доступа воздуха при температурах от 180 до 240 °C [1]. Временной диапазон довольно разнообразен, может варьироваться от 1 ч до 24 и в основном зависит от требуемых характеристик получаемых гидрочаров [1]. Преимуществами данного процесса является его экзотермичность, а также получение помимо основного продукта воды, насыщенной различными минеральными солями, которые переходят в нее во время ГТК. В дальнейшем такую воду можно использовать, как удобрение для растений. Еще одним достоинством процесса является перенос большей части углерода в целевой продукт.

Как было сказано выше, основным углеродным компонентом мелованной бумаги является целлюлоза. В настоящее время в литературных источниках сформирован механизм превращения целлюлозы посредством ГТК. Основными химическими реакциями получения гидрочара из целлюлозы являются гидролиз целлюлозных цепей, их обезвоживание и фрагментация на растворимые мономеры, образованные в результате гидролиза целлюлозы, в дальнейшем полимеризация или конденсация растворимых продуктов, ароматизация образующихся таким образом полимеров, появление короткого всплеска нуклеации и роста ядер, образующихся путем диффузии и связывания видов из раствора, на поверхность ядер [2].

В рамках работ было исследовано влияние температуры (190–230 °C) и длительности процесса (3–24 ч.) на выход и теплофизические характеристики биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией мелованной бумаги.

Исследование влияние температур показало, что при низких температурах обработки (190–210 °C) выход составлял около 90 %, в том случае как увеличение температуры до 230 °C приводило к его значительному снижение до 72 %. Полученные данные согласуются с литературными, которые указывают на то, что в процессе ГТК активная деструкция целлюлозы начинается после 220 °C [2]. Гидротермальная обработка при всех температурах способствовала повышению содержания углерода в материале, а также его деоксигинации. Зольность биоуглей показала незначительный рост в сравнении с исходным сырьем и увеличивалась с повышением температуры.

Исследования влияния длительности процесса (3–24 ч.) были проведены при температуре 230 °C. Выход при увеличении времени выдержки до 24 ч. уменьшился до 56 %, также увеличилось содержание углерода до 55 % с 40 % в исходном сырье, а содержание кислорода уменьшилось в 2,5 раза, что согласуется с лите-

ратурными данными, что указывает на то, что при большем времени проведения эксперимента идет более глубокая деструкция целлюлозы [2]. Зольность гидрочар при выдержке (3–12 ч.) увеличилась до 19 %, при 24 часах до 23,5 %, из чего можно сделать вывод, что зольность увеличивается приблизительно на 4 % за каждые 12 часов выдержки.

Список литературы

1. *А. Ю Крылова; В. М. Зайченко // Химия твердого топлива, 2018. – Т. 52. – № 2. – С. 36–50.*
2. *M. Sevilla // Carbon, 2009. – V. 47. – Is. 9. – P. 2281–2289.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННОГО ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В АЛЮМИНИЕВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Е. А. Непомнящая, А. А. Огородникова, С. И. Бараненко
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. С. Симонова

Сибирский федеральный университет
660025, Красноярский край, г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий, д. 95, ауд. 238

В России отходы алюминиевого производства составляют около 20 % от всех техногенных отходов, образующихся при производстве цветных металлов в стране [1]. Одной из главных проблем металлургической отрасли является утилизация и переработка отходов. В том числе переработка некондиционных глиноземсодержащих отходов и извлечение из них полезных компонентов с последующим использованием их в качестве вторичного сырья.

Некондиционным глиноземсодержащим сырьем являются отходы металлургического производства в твердом состоянии, с различным гранулометрическим и химическим составом. Такие отходы содержат большое количество вредных примесей, прежде всего, железо, кремний, магний, натрий и кальций, которые отрицательно влияют на технологический цикл получения алюминия, что приводит к производству некачественного алюминия [2, 3].

В связи с этим, целью работы являлось исследование некондиционного глиноземсодержащего сырья и оценка возможности возврата его в алюминиевое производство.

Загрязнённый глинозёмсодержащий продукт – смёт с «нулевой» отметки корпусов электролиза АО «РУСАЛ Красноярский алюминиевый завод» представляет собой смесь мелкодисперсного порошка с присутствием кусков размером до 6 см. В связи с этим проводили фракционирование некондиционного глинозёмсодержащего сырья.

В лаборатории института был проведен ситовый анализ трех образцов смёта, взятых с трёх разных мест электролизного цеха. В опытах использовали «Анализатор ситовый А20 с вибропривод ВП-30Т» и сита с размерами ячеек 0,5, 0,28, 0,14, 0,071, 0,04 мм. Взвешивание образцов проводили на лабораторных весах VIBRA AJH 220 CE с точностью до 3 знака после запятой.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА) было определено содержание ценных компонентов и примесей в пробах – 0,28+0,14 мм, – 0,14+0,071 мм и – 0,04 мм. Результаты РФСА показали, что Al концентрируется во фракциях – 0,14+0,071 мм (25 масс %) и – 0,04 мм (27 масс. %); Fe, Si, K, Mg – в более крупной фракции – 0,28 + 0,14 мм; S – в мелкой фракции – 0,04 мм (0,4 масс.%). Во всех рассмотренных фракциях можно отметить высокое содержание F (42–47 масс. %), Na (17–21 масс. %), Ca (4,2–3,8 масс. %).

Методом рентгеновского фазового анализа установили, что в представленных образцах смёта присутствует аморфная фаза, а также кристаллические фазы: α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, Na_3AlF_6 (криолит), $Na_5Al_3F_{14}$ (хиолит) и $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$.

Следующим этапом переработки отходов применяли флотацию и использовали смёты с размером частиц – 0,14+0,071 мм. Пробы некондиционного глинозёмсодержащего сырья гомогенизировали и активировали в течение 8 и 16 минут. В качестве собирателя использовали катионоактивный флотореагент – азотсодержа-

щее поверхностно-активное вещество Флон 1, а также вводили реагент-пенообразователь оксаль Т-92.

Из экспериментальных данных следует, что наилучшие результаты извлечения ценных компонентов были получены при предварительном активировании сырья в течение 16 минут. Данные РФСА показали, что степень извлечения ценных компонентов составляет более 60 %. В результате обогащения смётов содержание фазы Na_3AlF_6 (криолит) повышается от 52,04 до 71,00 масс. %, $Na_5Al_3F_{14}$ (хиолит) от 11,94 до 16,50 масс. %.

Полученные результаты могут быть перспективны с точки зрения возврата рассматриваемого объекта исследования в технологический цикл алюминиевого производства на стадии получения вторичного криолита.

Список литературы

1. *Еромасов Р. Г. // Журнал Сибирского Федерального университета. Техника и технология, 2012. – № 5. – С. 442–452.*
2. *Reddy S. // Indian Academy of Sciences. Materials Science, 2018. – P. 1–8.*
3. *Haraldsson J. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. – P. 525–548.*

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ H_2S НА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ РУДЕ

А. С. Осипов, О. В. Черемисина, М. А. Пономарева, В. А. Болотов, А. С. Сваволя
Научный руководитель – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии О. В. Черемисина
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет
rectorat@spmi.ru

В данной работе изучены кинетические особенности поглощения сероводорода поверхностью железомарганцевой руды (ЖМР) Улу-Телякского месторождения (Башкирия).

Для изучения кинетики сорбционного процесса проводили эксперименты по сорбции сероводорода на железомарганцевой руде, а также на оксиде марганца (IV) с целью изучения каталитических свойств оксидов железа (II) и (III), входящих в состав ЖМР.

Для проведения эксперимента отбирали навеску руды и оксида, массой 0,05 г, а также 260 мл газовой смеси воздуха и сероводорода, с концентрацией последнего 0,01 моль/л. Сорбцию проводили в течение 3 часов при температурах: 255, 280, 298 К. Изменение концентрации H_2S в реакторе определяли с помощью газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra (США).

В ходе обработки результатов были получены кинетические кривые, представленные на рисунках 1 и 2.

Для определения константы скорости процесса сорбции и энергии активации процесса кинетические кривые приводились к линейному виду $\ln C(t)$. Полученные результаты представлены в таблице.

После проведения сорбционного процесса изучили элементный и фазовый составы руды с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов соответственно. Результаты показали, что в образце отсутствует таканелит, который является основой железомарганцевой руды. В том числе отмечается существенное снижение содержания четырехвалентного марганца и появление трехвалентного в форме гидратированного оксида MnOOH. Также в образце обнаружен существенный рост относительного содержания серы: с 0,07 % до 52,48 % [1]. Данные результаты подтверждают гипотезу о протекании окислительно-восстановительной химической реакции по следующему механизму: $2MnO_2 + H_2S = S + Mn_2O_3 + H_2O$.

Величина E_a сорбции H_2S на руде в 5 раз меньше, чем на оксиде марганца. Учитывая, что в изучаемом процессе наряду с физической адсорбцией протекает хемосорбция, можно сделать вывод о том, что Fe_3O_4 является катализатором химической реакции.

Провели расчеты по вычислению степени покрытия поверхности катализатора сероводородом и адсорбированными элементарной серой

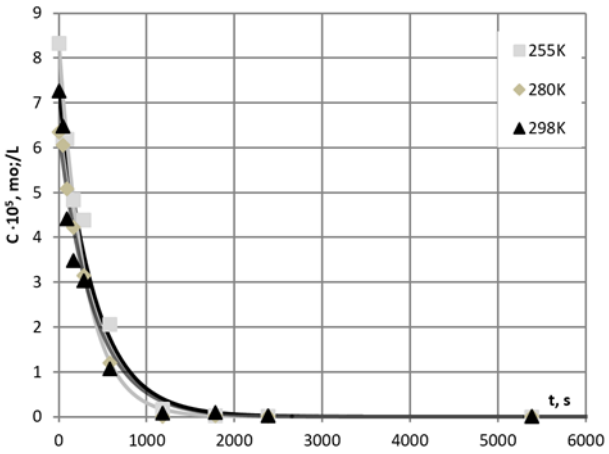


Рис. 1. *Кинетические кривые сорбции сероводорода на марганцевой руде*

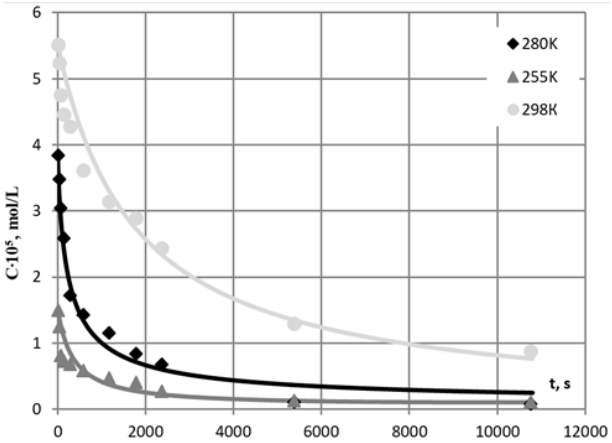


Рис. 2. *Кинетические кривые сорбции сероводорода на оксиде марганца (IV)*

Таблица 1. Результаты кинетических исследований по сорбции сероводорода на железомарганцевой руде и оксиде марганца (IV)

Сорбент	Температура, К	Уравнение аппроксимации	R^2	lnk	E_a, кДж/моль
Железомарганцевая руда	255	y = –0,0024x – 9,4323	0,9815	–6,03	3,9 ± 0,2
	280	y = –0,0029x – 9,6171	0,9977	–5,84	
	298	y = –0,0032x – 9,6152	0,9777	–5,74	
Оксид марганца (IV)	255	y = –0,0003x – 11,882	0,9867	–8,11	18,6 ± 0,9
	280	y = –0,0003x – 10,044	0,979	–8,11	
	298	y = –0,0002x – 10,043	0,9875	–8,52	

и водой. Получили, что степень покрытия вещества H_2S $\theta_1 = 0{,}23$, а для $S_{адс}$, $H_2O_{адс}$ $\theta_2 = 0{,}07$.

Из этого соотношения выявили, что отношение констант скоростей процессов хемосорбции и физической адсорбции (k_2/k_1) равно $1{,}25 \cdot 10^{-14}$.

Полученные результаты говорят о том, что лимитирующей стадией процесса сорбции сероводорода является химическая реакция, а также подтверждают каталитическое действие смеси оксидов железа.

Список литературы

1. *Bolotov V. A., Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Alferova D. A. Prospects for the Use of the Sorbent for Purification of Gases from Sulfur-Containing Components on the Basis of Manganese Ore // Key Engineering Materials, 2020. – Vol. 836. – P. 13–18.*

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТНОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Д. А. Патокин

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель кафедры геоэкологии А. С. Данилов

Санкт-Петербургский горный университет

199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д. 2, dima.patokin@gmail.com

Сложные азотнокислые эфиры целлюлозы (НЦ) являются основой при производстве энергонасыщенных полимеров и лакокрасочной продукции. Производства отрасли оказывают комплексное негативное воздействие на окружающую природную среду, в настоящее время удалось снизить антропогенное воздействие на объекты гидросферы и атмосферу, однако в зна-

чительной мере возросла проблема переработки осадков сточных вод, содержащих рассматриваемую группу. Образование отходов связано с аккумуляцией нитроцеллюлозосодержащих шламов на стадии механической очистки стоков в сооружениях (шламонакопителях) котлованного типа. Обезвоженный осадок по степени огне- и взрывоопасности относят к I классу [1]. А для самой группы полимеров рядом авторов выявляется высокая персистентность в естественных условиях, а также слабая изученность канцерогенной, мутагенной и тератогенной активности [2, 3]. НЦ не поддаётся биологической деструкции при содержании азота более 1 %. Выведенные из эксплуатации и действующие шламонакопители становятся объектами накопленного экологического ущерба с десятками тысяч тонн отходов [1]. Осадки представляют собой неоднородную волокнистую массу сложных эфиров целлюлозы с примесями минеральной составляющей. В силу химических свойств главного компонента осадков: высоких содержаний азота и неустойчивости данных сложных эфиров, к щелочному и кислотному гидролизу, возникает возможность переработки отхода в удобрение.

В качестве образцов осадков была отобрана общая проба из находящегося в эксплуатации шламонакопителя одного из предприятий отрасли. Пробы были доставлены в стеклянной непрозрачной таре в лабораторию «Центра коллективного пользования высокотехнологичным оборудованием Санкт-Петербургского горного университета», пробоподготовка образцов осуществлялась по отраслевым методикам. ИК-спектроскопией было определено содержание азота (10,0 %). Для определения тяжёлых металлов (ТМ) и питательных элементов (калий, натрий, кальций) использовалась рентгенофлуоресцентный анализ, а также атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией, по результатам которых выявлены высокие содержания питательных элементов, а также ряда ТМ, однако, не превышающие значения ПДК в почвах. Количество НЦ определялось ИК-спектроскопией по полосам поглощения в области 4000–500 $см^{-1}$ для прессованных таблеток отхода с бромидом калия в соотношении 1 : 150 (аналогично методике [4]) и составило 20 %. Для расчета количества реагентов вискозиметрией была определена средняя степень полимеризации НЦ. Исходя из полученной динамической вязкости 2 %-ых растворов отхода в пропан-2-оне и расчёту по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, значение средней степени полимеризации НЦ в отходе составило 65–70, далее были рассчитаны дозы внесения деструкторов НЦ с учетом взаимодействия с минеральной компонентой. Деструкторы представлены растворами серной кислоты, гидроксидов аммония, натрия и калия с концентрациями (10–40) %. Гидролиз щелочами проводился при нагреве реакционной смеси до 70 °С, кислотами – до 30 °С, с постоянным перемешиванием (13 $с^{-1}$). После кислотного разложения состав обрабатывался гидроксидом аммония до pH 7,5.

В ходе исследования были получены несколько составов предполагаемого минерального удобрения. Содержание азота, калия, кальция, натрия и тяжёлых металлов определялись по аналогичным методикам. ИК-спектроскопия подтвердила разложение НЦ-составляющей осадка до следовых значений. Отметим, что содержания ряда тяжёлых металлов лимитирует количество внесения получаемых удобрений. Полученные щелочным гидролизом составы также сохраняют высокие содержания тяжёлых металлов, что вносит ограничения на их применения, в отличие от кислотного разложения.

Список литературы

1. *Забокрицкий А. А. Разработка технических решений микробологической переработки промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу. Дисс. канд. техн. наук. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2019. – 162 с.*
2. *White G. F., Snape J. R. Microbial cleavage of nitrate esters; defusing the environment // J. Gen. Microbiol, 1993. – V. 139. – P. 1947–1957.*
3. *Brodman B. W., Devine M. P. Microbiol attack of nitrocellulose // J. Appl. Polymer Sci., 1981. – V. 26. – P. 997–1000.*
4. *Геньш К. В., Колосов П. В., Базарнова Н. Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья, 2010. – № 1. – С. 63–66.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ПРИ НАГРЕВЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

А. О. Плешко, С. В. Беляев
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИШФВП Д. О. Глушков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, p.andrey12@mail.ru

На сегодняшний день исследование процессов зажигания и горения гелеобразных топлив, которые по агрегатному состоянию занимают промежуточное положение между широко распространенными жидкими и твердыми топливами, является актуальным направлением развития теории горения конденсированных веществ [1]. Структура гелеобразного топлива позволяет значительно снизить возможные негативные последствия для окружающей среды в случае аварии при хранении или транспортировке благодаря следующим преимуществам: низкая вероятность утечек, разливов, испарения, произвольного воспламенения; низкое давление паров (по сравнению с жидким топливом); не впитывается в почву [2]. Для снижения экологической нагрузки в качестве компонентов, входящих в состав гелеобразных топлив, можно использовать отработанные масла, которые складируются на полигонах и являются потенциальными загрязнителями окружающей среды. Для анализа закономерностей, характеристик и условий протекания процессов при зажигании гелеобразных топлив необходимо проведение экспериментальных исследований.

Поэтому целью данной работы является экспериментальное исследование характеристик зажигания и горения одиночных частиц группы составов гелеобразных топлив в высокотемпературной неподвижной воздушной среде.

Исследования выполнены для криогелей на основе водного раствора (10 % масс.) поливинилового спирта (ПВС) и их компонентов в исходном состоянии. Состав № 1 приготовлен из следующих компонентов: 50 % об. масло И-40А + 48 % об. водный раствор ПВС + 2 % об. эмульгатор. Состав № 2 приготовлен на основе первого путем добавления 30 % мас. угольной пыли в первичную масляную эмульсию (50 % об. масло И-40А + 48 % об. водный раствор ПВС + 2 % об. эмульгатор). Третий состав (№ 3) – 100 % масло И-40А, четвертый состав (№ 4) – 50 % мас. угольная пыль + 50 % мас. водный раствор ПВС. Основные характеристики компонентов приведены в [3]. Топливные составы приготовлены по методике, представленной в работе [4].

Исследование физико-химических процессов при нагреве частиц топлив выполнено с помощью экспериментального стенда [5], состоящего из трубчатой муфельной печи, высокоскоростной видеокамеры, координатного механизма для ввода топливных частиц в высокотемпературную воздушную среду. При проведении экспериментального исследования регистрировались времена задержки зажигания (t_d) частиц топлива.

Установлено отличие механизмов воспламенения одиночных частиц (капель расплава) составов гелеобразных топлив в высокотемпературной воздушной среде. При зажигании топливных составов № 1 и № 2 зарегистрирован процесс диспергирования капель расплавов топлива. В отличие от жидких однокомпонентных топлив (состав № 3) инициирование горения происходит не в малой окрестности капли, а в достаточно большой по размерам области, что оказывает положительный эффект на развитие последующего горения топлива и интенсификацию выгорания компонентов. Зажигание топливного состава № 4 аналогично процессам зажигания частицы твердого натурального топлива. Установлено, что при варьировании температуры воздуха от 700 до 1000 °С времена задержки зажигания гелеобразных топлив изменяются в диапазоне от 0,5 до 8 с. Наиболее интенсивно происходит воспламенение частицы гелеобразного топлива № 2. При температурах разогретого воздуха близких к 1000 °С компонентный состав топлива не оказывает существенного влияния на времена задержки зажигания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №18-13-00031, https://rscf.ru/project/18-13-00031/.

Список литературы

1. *Jyti B. V. S. et al. // Combust. Flame. Elsevier Inc., 2017. – Vol. 183. – P. 102–112.*
2. *Ciezki H. K., Naumann K. W. // Propellants, Explos. Pyrotech, 2016. – Vol. 41. – № 3. – P. 539–547.*
3. *Glushkov D. O. et al. // Powder Technol., 2020. – Vol. 360. – P. 65–79.*
4. *Glushkov D. O. et al. // Int. J. Heat Mass Transf., 2020. – Vol. 156. – Article number 119895.*
5. *Glushkov D. O. et al. // J. Environ. Manage. Academic Press, 2019. – Vol. 231. – P. 896–904.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ

Т. А. Пустовитова

Научный руководитель – к.п.н., доцент, заведующая кафедрой «Химическая технология и ресурсосбережение» М. В. Кравцова

ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б, tatia.pustovitova@gmail.com

Согласно статистическим данным на сегодняшний день количество осадков сточных вод составляет 83 млн. тонн в год, учитывая влажность, общая масса составит 4,15 млрд тонн, из них в России образуется около 100 миллионов тонн.), с учетом влажности, в мире приблизительно образуется около 4,15 млрд тонн осадков сточных вод из них в России образуется около 100 млн тонн [2].

Самым не экологичным и экономически нецелесообразным способом утилизации осадков сточных вод, является их складирование на иловых картах (иловых площадках).

Перспективным методом с точки зрения ресурсосбережения вторичного использования осадка сточных вод, это его использование в качестве органоминерального удобрения, что позволит не только уменьшить количество отходов сточных вод, уменьшить количество иловых карт, на которых они размещаются, но и использовать его в составе сельскохозяйственных удобрений.

Для изучения методов использования осадка сточных вод в качестве органоминерального удобрения и проверки на соответствие стандартам ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод», были отобраны методом конверта пробы осадка сточных вод с промышленных предприятий нашего города и проведены испытания.

В результате испытаний определена проблема содержания количества органического вещества (фактическое – 72 % , требуемое – 70 %), общего фосфора (фактическое – 0,46, требуемое – 0,7), значения не соответствуют требованиям ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод».

Для повышения органического вещества в осадках сточных вод и получить из него органоминеральное удобрение, были предложены способы:

1) смешиваем осадок сточных вод с детоксикантом (например с гуматом натрия), его количество при этом должно составлять 10–15 % от общей массы осадка.

Гуминовые кислоты, содержащиеся в гумате натрия, обладают большой реакционной способностью функциональных групп в реакциях с тяжелыми металлами, в результате которой они переводят их в нерастворимое состояние. Именно поэтому его используют для приготовления органоминерального удобрения.

2) смешиваем осадок сточных вод с фосфоритной мукой, карбамидом и фосфогипсом.

«Удобрения приготовленные по данной рецептуре можно использовать для почв с pH = 7,0 ± 0,10 ед. (с нейтральной средой). Для приготовления органоминерального удобрения, необходимо смешать фосфоритную муку, карбамид и фосфогипс, далее рассеять их по поверхности почвы специальными машинами, для внесения удобрений. Во время перемешивания реагентов с почвой, карбамид подвергается гидролизу и превращается в карбонат аммония, это вещество нестойкое по своей природе и из него легко улетучивается аммиак, который затем вступает в реакцию фосфатом кальция, со-

держащийся в фосфоритной муке и дигидратом сульфата кальция из фосфогипса. В результате данного взаимодействия образуются соли аммония, аммиак из которых не улетучивается вместе с карбонатом кальция» [3].

Использования осадка сточных вод в качестве органоминерального удобрения наиболее обосновано при смешивание его с фосфогипсом и древесными опилками, именно опилки повышают показатели содержания органического вещества в получившемся удобрении согласно требуемым значениям по критериям ГОСТ Р 54651-2011. Предлагается метод, в котором вместо фосфогипса, который достаточно невыгодно транспортировать как сырье для производства удобрения, использовать один из вариантов минеральных удобрений (например, карбамид или фосфоритную муку). Рецептура получение 1 кг органоминерального удобрения согласно статье [1] необходимо смешать 45 % древесных опилок, 34 % осадка сточных вод и 21 % минерального удобрения. Полученное по данной рецептуре удобрение можно вносить в почвы в количестве 0,2 кг/м^2.

Список литературы

1. *Бережная Н. П.,Бережная В. П. // Экологический Весник, 2012. – С. 1–5.*
2. *Кравцова М. В., Белова И. В., Писклова О. П., Кравцов А. В. Анализ проблемы прироста биомассы активного ила как фактора экологической опасности // Водоочистка, 2016. – № 4. – С. 64–67.*
3. *Кравцова М. В., Волков Д. А., Мельникова Д. А., Кравцов М. В., Гущина Т. П. Investigation of sewage sludge for the purpose of their secondary use as agricultural fertilizer // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021. – № 5. – С. Article number 052029.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДНЫХ РЕСУРСАХ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Я. Ю. Пушнина, М. С. Кирьяков, Н. А. Безхмильницин

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. А. Голубцова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. Красноярский рабочий, 31, pushnina2002@mail.ru

Вода – один из важнейших природных ресурсов и незаменимый компонент жизнедеятельности человека. Большая часть водоемов, рек и озер является не только источником водоснабжения, но и бассейном для сброса хозяйственно-бытовых промышленных стоков.

Целью нашей работы явилась оценка экологического состояния по содержанию формальдегида в природных водах Красноярского края, отобранных в августе-сентябре 2021 года.

Формальдегид не является естественной составной частью вод. Его присутствие в поверхностных водах свидетельствует о загрязнении их промышленными сточными водами. Формальдегид обнаруживается в сточных водах предприятий химической, фармацевтической, пищевой промышленности и водах производства пластмасс. Формальдегид является нежелательным компонентом поверхностных вод, так как он токсичен для живых организмов, он угнетающе действует на деятельность центральной нервной системы. Под влиянием формальдегида развиваются дегенеративные поражения печени, почек, сердца и головного мозга [1].

Лимитирующий показатель вредности в воде – санитарно-токсикологический $ПДК_в = 0{,}05$ мг/дм^3 [2].

Содержание формальдегида определяли колориметрическим методом на приборе КФК-2 по стандартной методике [3, 4].

Полученные данные представлены в таблице.

Из таблицы видно, что в исследуемых скважинах и большинстве рек Красноярского края формальдегид отсутствует, что свидетельствует о безопасности использования этих вод. В реках же Уярка, Телюп ПДК значительно превышено, это можно связать с некачественной очисткой сточных вод деревообрабатывающих предприятий, находящихся поблизости.

Использование таких вод без предварительной очистки приведет к значительному ухудшению здоровья.

Таблица 1. Результаты исследования проб воды рек, подземных вод Красноярского края в 2021 году

№ пробы	Расшифровка пробы	Содержание формальдегида, мг/дм^3
Реки		
1	р. Енисей, Коммунальный мост	0
2	р. Бугач, Емельяновский р-н	0,0054
3	р. Кача, Емельяново	0
4	р. Березовка, Березовский р-н	0,0258
5	р. Рыбная, Уярский р-н, с. Новопятницкое	0
6	р. Есауловка, Манский р-н	0,0048
7	р. Кускунка, Красноярский край	0,0054
8	р. Тертеж, Манский р-н	0,0117
9	р. Уярка, Уярский р-н	0,0930
10	р. Кунгус, Ирбейский р-н	0,039
11	р. Тюлюп, п. Нарва, Манский р-н	0,1140
12	р. Кемчуг, п. Кемчуг, Бирилюсский р-н	0,0480
Скважины		
13	Скважина возле р. Базаиха, Красноярск	0
14	Скважина, Уярский р-н, с. Новопятницкое	0
15	Скважина, Шарыповский р-н, с. Большое озеро, ул. Центральная	0

Список литературы

1. *Крамаренко В. Ф. Токсикологическая химия. – К.: Высш. шк., 1989. – 447 с.*
2. *Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».*
3. *Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.*
4. *ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05 «Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадках сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой».*

ДЕТЕКЦИЯ МИКРОПЛАСТИКА В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ В БАССЕЙНЕ ВЕРХНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ОБЬ

С. Н. Рахматуллина, А. А. Трифонов, Е. Д. Воробьев

Научный руководитель – к.б.н., директор центра исследования микропластика в окружающей среде БИ ТГУ Ю. А. Франк

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, svetik_98_76@bk.ru

Искусственные полимеры (полипропилен, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и др.) характеризуются низкой скоростью разложения и широким распространением в окружающей среде [1]. Микропластик (МП) образуется при разрушении более крупных пластиковых фрагментов или попадает в окружающую среду в виде компонентов косметических и чистящих средств, волокон текстильных материалов, гранул для производства пластиковых изделий, а также микрофрагментов автомобильных шин, которые часто объединяют с МП [2]. Недавние исследования показали, что МП может распространяться в атмосфере и накапливаться в снегу [3].

Целью нашей работы была детекция МП в пробах снега в бассейне верхнего течения Оби, так как снежный покров формирует поверхностный сток и может служить источником загрязнения реки.

Таблица 1. Содержания частиц в снежном покрове

Населенный пункт	МП, ед./л	Фрагменты шин, ед./л	Масса МП и шин, мг/м^2
Белокуриха	9,4 ± 7,7	4,0 ± 0,1	84,3 ± 37,4
Мартыново	14,9 ± 5,1	7,0 ± 5,7	217,0 ± 185,6
Прокопьевск	5,2 ± 4,6	47,5 ± 10,6	1516,5 ± 152,7
Мозжуха	3,1 ± 2,5	7,5 ± 0,7	1174,9 ± 42,3
Юрга	1,2 ± 1,0	9,0 ± 0,1	622,6 ± 376,6
Томск	5,8 ± 5,1	3,5 ± 0,7	111,4 ± 109,2
Новосибирск	0,4 ± 0,8	14,0 ± 6,9	2026,4 ± 133,3

Отбор проб снега в виде кернов проходил в окрестностях населенных пунктов на территории Кемеровской, Новосибирской областей и Алтайского края (Белокуриха, Мартыново, Прокопьевск, Мозжуха, Юрга, Новосибирск), в период максимальной мощности снежного покрова в начале марта 2021 г. Лабораторная пробоподготовка включала обработку растаявшего снега 30 % перекисью водорода до полного окисления органического материала, разделение частиц по плотности в насыщенном растворе NaCl (1,2 г/мл) и вакуумную фильтрацию для осаждения частиц на мембранных фильтрах. Для количественного учета и характеристики морфологии частиц применяли стереоскопический микроскоп МикроМед МС2 с цифровой камерой и программным обеспечением ToupView 3.7.6273.

В результате визуальной оценки содержания МП в пробах снега обнаружены частицы различной формы и окраски. Преобладали волокна и фрагменты 150–1000 мкм по максимальной оси, а также фрагменты шин менее 100 мкм. Максимальное содержание МП отмечено для с. Мартыново в Алтайском крае (14,9 ± 5,1 ед./л), фрагменты шин были наиболее распространены вблизи г. Прокопьевска в Кемеровской области (47,5 ± 10,6 мг/м^2). Наибольшая общая масса частиц приходилась на окрестности Новосибирска, а также населенных пунктов в Кемеровской области – Прокопьевска и Мозжухи (табл. 1), не во всех случаях коррелируя с размерами населенного пункта и плотностью населения.

Вблизи населенных пунктов в Алтайском крае – г. Белокуриха и с. Мартыново – содержание полимерных частиц в снежном покрове было сравнительно невысоким (табл. 1). В более раннем исследовании [4] было обнаружено большое количество МП в снегу в окрестностях Барнаула, но точное значение не определено. Авторами были выявлены не только волокна, но и гранулы МП (100–600 мкм).

Таким образом, в снежном покрове в бассейне верхней Оби детектирован МП и микрофрагменты автомобильных шин, общая масса частиц достигает 2 г/м^2. Распределение полимерных частиц зависит не только от размеров населенных пунктов и степени развития инфраструктуры, но и может объясняться особенностями атмосферного переноса.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. *Andrady A. L. et al. // Springer Open, 2015. – P. 57–72.*
2. *Boucher J., Friot D. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. Switzerland: IUCN, 2017. – 43 p.*
3. *Bergmann M. et al. // Science Advances, 2015. – № 5. – P. 1–10.*
4. *Malygina N. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020. – № 611. – P. 1–6.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ С5-ФРАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ РЕАКЦИЕЙ ДИЕНОВ С ДИЭТИЛФУМАРАТОМ

О. С. Родченко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30, osr3@tpu.ru

Пиролиз углеводородного сырья, в настоящее время, является востребованным способом крупнотоннажного производства олефинов, а именно этилена, пропилена и бутадиена. Данные целевые продукты широко используются для получения полимеров и производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон и многого другого.

Одними из побочных продуктов, которые получаются в достаточно большом количестве, являются жидкие продукты пиролиза. Их выход при пиролизе бензиновых фракций составляет 20–25 % (масс.). Жидкие продукты пиролиза в своем составе содержат ароматические и неароматические углеводороды, в число которых преимущественно входят диены, олефины и циклоолефины. При изменении технологических параметров и применяемого сырья состав жидких продуктов пиролиза также может меняться.

Традиционно, жидкие продукты пиролиза подразделяют на легкую смолу пиролиза, или, так называемый пироконденсат, и тяжелую смолу пиролиза. Данные фракции выкипают при температурах, соответственно, 190–200 °С и 190–360 °С. Пироконденсат используется в качестве источника фракций C_5 и C_9, а также бензол-толуол-ксилольной и бензол-толуольной фракций.

Фракция C_5 имеет в своём составе 1,3-диеновые углеводороды, из которых особую ценность представляет циклопентадиен (ЦПД). Это соединение позволяет получать различные эфиры 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, которые используются для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Данный процесс эффективен для получения производных норборненовых полимеров, которые обладают такими полезными свойствами, как высокая химическая и электрическая стойкость.

Объектом исследования является процесс синтеза мономеров из C_5 фракции селективной реакцией циклопентадиена, входящего в состав фракции, с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты как способ извлечения ценных продуктов из жидких продуктов пиролиза.

Так как в настоящее время извлечение ЦПД из фракции затруднено в виду сложности и многоступенчатости процесса, предлагается напрямую воздействовать диэтилфумаратом на фракцию C_5 для избавления от процесса выделения ЦПД.

На первой стадии проводится синтез диэтилфумарата реакцией этерификации этилового спирта и фумаровой кислоты. Смесь фумаровой кислоты, избыточного количества этанола и концентрированной серной кислоты загружается в круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником и мешалкой. Синтез проводится при кипении в течение двух часов.

Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют 10 % (масс.) раствором карбоната калия до нейтральной реакции. Осадок отфильтровывают.

Полученный раствор, содержащий диэтилфумарат, этиловый спирт и непрореагировавшие исходные вещества, отправляют на вакуумную отгонку избытка этилового спирта.

Получившийся после перегонки двухфазный раствор разделяют и отправляют на ИК-спектроскопию. В результате проведенного анализа один из продуктов был идентифицирован как диэтилфумарат. Выход составил 37 %.

Для проведения второй стадии в качестве исходной фракции использовали фракцию, извлеченную из жидких продуктов пиролиза производства ООО «Томскнефтехим» г. Томск. Наиболее важным параметром является количество диеновых соединений, содержащихся во фракции, которые могут вступать в реакцию Дильса-Альдера.

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 5 г охлажденной до 0 °С фракции, содержащей 0,015 моль циклопентадиена, и при перемешивании добавляют 0,015 моль диэтилфумарата. Реакцию проводят на льду.

После прекращения выделения тепла (около 15 минут), реакционную массу выдерживают 40 минут при комнатной температуре и затем нагревают до 31 °С в течение 65 минут. Затем реакционную массу фильтруют и удаляют отгонкой непрореагировавшие углеводороды. Оставшийся твердый белый осадок высушивают и взвешивают. Далее проводят идентификацию полученного соединения с использованием ИК-спектрометрии. В полученном спектре присутствуют характерные полосы колебаний С–Н, С=О и С(=О)–О-связей. Деформационные колебания в области от 900 до 750 соответствуют норборненовому кольцу.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ЛИСТЬЯХ ПАВЛОВНИИ

М. Н. Романова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. С. Шимова[1]; к.т.н., доцент Ж. А. Кох[2]

[1]Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева г. Красноярск, пр. Мира, 82

[2]Красноярский государственный аграрный университет г. Красноярск, пр. Мира, 90, mariebobko@yandex.ru

Одним из направлений использования древесной биомассы является получение биологически активных веществ (БАВ). При этом БАВ, полученные из растительного сырья, набирают всю большую популярность на фоне большего использования натуральных веществ в отличие от синтезированных. Основные лесообразующие породы Сибири являются ценным источником разнообразных БАВ и широко используются в промышленности для их получения, однако, они характеризуются низкой скоростью роста и требуют длительного времени для начала их промышленного использования (около 15–30 лет, для хвойных – десятки лет). Поэтому актуальным становится вопрос об использования альтернативных быстрорастущих пород деревьев, обладающих повышенным содержанием БАВ.

Одним из таких деревьев является Павловния – быстрорастущее (за 5–7 лет до 20–25 метров в зависимости от условий произрастания.), неприхотливое, устойчивое к значительным колебаниям температур и неблагоприятных условий дерево. Листья Павловнии представляют собой сырье с повышенным содержанием БАВ, таких как полифенольные соединения, азотсодержащие соединения, однако, проведенные исследования являются фрагментарными [1, 2], также отсутствуют данные исследований о Павловнии, произрастающей на территории России, что говорит об актуальности изучения химического состава данного растения.

На базе кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СибГУ им. М. Ф. Решетнева через полтора года после посадки семян Павловнии были отобраны образцы зеленых листьев. Для установления содержания витаминов С, B_1, B_2, B_6, РР, флавоноидов и алкалоидов в зеленых листьях Павловнии был проведен анализ по методикам химии растительного сырья [3]. Результаты проведенного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Биологически активные вещества в зеленых листьях Павловнии

Наименование показателя	Содержание
Содержание витамина С, мг/%	144,32
Содержание витамина B_1, мг/%	17,25
Содержание витамина B_2, мг/%	14,57
Содержание витамина B_6, мг/%	3,97
Содержание витамина РР, мг/%	19,98
Содержание флавоноидов, %	19,66
Содержание алкалоидов, %	6,61

Согласно полученным данным, в сравнении в традиционными лиственными породами Сибири содержание витамина С составляет 144 мг/% и выше в 1,3–1,5 раза. Содержание витаминов группы В составило: B_1 – 17,25 мг/%, B_2 – 14,57 мг/%, B_6 – 3,97 мг/%, что выше содержания в лиственных растениях Сибири соответственно в 1,1–1,2, 1,25–1,3 и 1,05–1,1 раза.

Содержание никотиновой кислоты (витамин РР) составляет 19,66 мг/% и соответствует содержанию в традиционных лиственных си-

бирских деревьях. Содержание флавоноидов и алкалоидов соответственно составило 19,66 % и 6,61 %, что превышает в 1,1,3 раза. Известно, что на содержание биологически активных веществ в растительных образцах оказывают существенное влияние возраст дерева, условия произрастания, условия и время отбора проб и ряд других факторов, изучение которых является следующим этапом наших исследований.

Достаточно высокое для растительного сырья содержание биологически активных веществ в свежих листьях Павловнии позволяет рассматривать ее как перспективное альтернативное сырье в различных отраслях промышленности, позволяющее в будущем частично или полностью заменить традиционные источники биологически активных веществ.

Участие в XXIII Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» поддержано Красноярским краевым фондом науки.

Список литературы

1. *Ganchev G. Digestibility and energy content of leaves // Agricultural science and technology, 2019. – Vol. 11. – № 4. – P. 307–310.*
2. *The Paulownia tree an alternative for sustainable forestry / SedeerElShowk, Nabil El-Showk // Ain El Aouda, 2003.*
3. *В. М. Ушанова, О. И. Лебедева, А. Н. Девятловская. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.*

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Н. С. Рощупкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Бондаренко
ФГБОУ ВО «ЛГТУ»
398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30, Корпус Б
398600, Россия, г. Липецк, ул. Интернациональная, д.5, mailbox@stu.lipetsk.ru

В связи с увеличением производства свекловичного сахара [1] в Липецкой области, остро встает вопрос об переработке фильтрационного осадка. При использовании существующих технологий образуется в 10–12 % от массы переработанного сырья, а перерабатывается 20 % от образующегося фильтрационного осадка [2], скапливаясь в отвалах, в последствии выщелачивая почву и являясь источником загрязнений сточных вод и образования меркаптанов [3].

В ходе исследования данной проблематики получены следующие результаты:

1. В калориметрической бомбе установлена удельная теплота сгорания органической массы дефеката относительно чистого $CaCO_3$ и составила в среднем 1,1 МДж/кг. Теплота сгорания природного газа 31,8 МДж/м^3 или 41,57 МДж/кг, из чего следует, что в среднем можно сократить потребление газа на 2,7 %.

2. Получение этилового спирта из фильтрационного осадка затруднительно, в связи с возникновением конкурирующих реакций уксуснокислого брожения. Полученная из дефеката брага быстро скисает с характерным едким кислым запахом и изменением цвета на черный.

3. Были проверены следующие рецептуры неавтоклавных газобетонов и газосиликатов, представленные в таблицах 2, однако, полученные таким образом материалы не держат форму и разрушаются.

Таблица 1. Результаты технического анализа дефеката

Показатель	Массовая доля, %
Влажность	13,99
Выход летучих	33,22
Зольность (А)	47,36
Доля CO_2	29,23
Орг. масса	13,23

Таблица 2. Рецептуры газосиликатов

Компонент	Содержание компонента, % масс.					
	1	2	3	4	5	6
Перлит	48	46	50	44	46	45
Дефекат	4	6	2	8	10	4,5
Al пудра	4,5					2,5
NaOH 33 %	6					
Жидкое стекло	40					41
Лузга подсолнечника	0,5					1

В результате проведенных исследований выяснено, что в связи с составом органической части является благоприятной средой для развития микроорганизмов и плесневых грибков, исходя из чего наиболее предпочтительным из предложенных выше методов является его термическое разложение для возвращение в технологический процесс.

Таблица 3. Рецептуры газобетонов

Компонент	Содержание компонента, % масс.		
	1	2	3
Перлит	3,5	3	6
Дефекат	45	36	33
Al пудра	2,5	3	3
NaOH 33 %	4	6	6
Цемент	45	53	55

Список литературы

1. *ФГБУ «Центр Агроаналитики»: сайт. – 2022. –URL: https://specagro.ru/ (дата обращения 24.02.2022).*
2. *Патент №2747930 C1 Российская Федерация, МПК A01C 21/00, A24B 15/00, C05G 3/00. Способ повышения плодородия почвы с использованием смеси табачной пыли и сахарного дефеката: №2020118111: заявл. 21.05.2020: опубл. 17.05.2021 / Т. В. Плотникова, В. А. Саломатин, Н. В. Сидорова [и др.].*
3. *Шевага Олеся Николаевна. Разработка и исследование обратных эмульсий, стабилизированных термолизным карбонатсодержащим отходом: диссертация кандидата Технических наук: 02.00.11 / Шевага Олеся Николаевна;[Место защиты: ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет им.В. Г.Шухова], 2017. – 141 с.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

А. В. Смирнова, А. П. Попов

Научный руководитель – д.т.н., профессор, руководитель научно-инжинирингового центра А. М. Гонопольский

ФГУП Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
107076, г. Москва, Богородский Вал, д.3, Angelina.smirnova99@yandex.by

Литий-кобальтовые источники тока являются первичными и вторичными источниками тока, применяемыми в различных отраслях промышленности. В связи с увеличением их количества появляется проблема утилизации, т. к. они относятся ко второму классу опасности. Отработанные аккумуляторы – стратегически важ-

ные источники кобальта, который целесообразно извлекать в меру ограниченности его запасов.

В данное время технологией утилизации для получения вторичного кобальта является извлечение металлов и их соединений. При такой технологии характерно негативное воздействие на окружающую среду посредством отходящих газов промышленным стоков, а также твердых отходов производства.

В связи с этим была разработана технология утилизации литий-кобальтовых источников тока методом механохимической деструкции, где в качестве материала для извлечения кобальта применялся кобальтат лития ($LiCoO_2$) [1, 2].

Эксперимент состоял из следующих стадий:

- вскрытие корпуса источника тока в инертной среде;
- измельчение;
- механохимическая деструкция;
- выщелачивание;
- экстракция.

Результаты разработанной технологии показали, что степень извлечения кобальта и его соединений составляет до 53,2 % от их исходной массы.

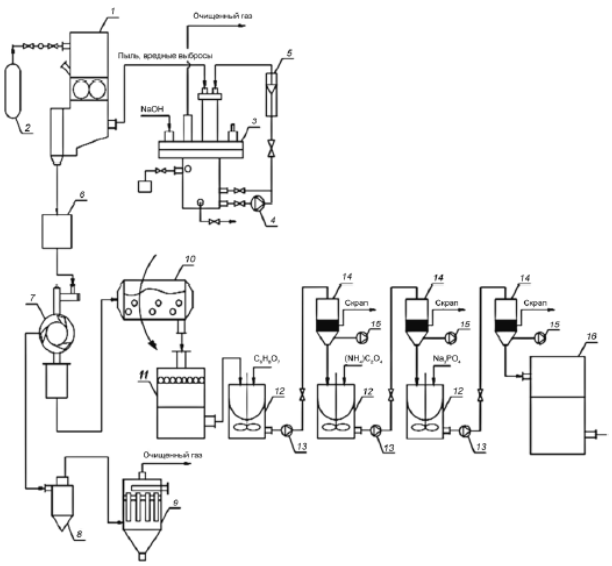


Рис. 1. *Технологическая схема утилизации литий-кобальтовых источников тока:*

1 – шредер; 2 – баллон с аргоном; 3 – скруббер; 4 – насос; 5 – ротаметр; 6 – магнитный сепаратор; 7 – ножевая мельница; 8 – циклон; 9 – рукавный фильтр; 10 – шаровая мельница; 11 – классификатор; 12 – реактор с мешалкой; 13 – центробежный насос; 14 – нутч-фильтр; 15 – вакуумный насос; 16 – емкость для литий-кобальтового раствора.

Список литературы

1. *А. М. Гонопольский, Д. А. Макаренков, В. И. Назаров [и др.] // Экология и пром-сть России, 2019. – Т. 23. – № 5. – С. 10–15.*
2. *А. М. Гонопольский, Д. А. Макаренков, В. И. Назаров, А. П. Попов // Экология и промышленность России, 2019. – Т. 23. – № 10. – С. 16–19.*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. А. Смороков, Д. В. Брянкин, А. А. Миклашевич
Научный руководитель – к.т.н., доцент ИЯТШ ТПУ А. С. Кантаев

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, wolfraum@yandex.ru

Согласно Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года, утвержденной Правительством, титан относится к группе дефицитных полезных ископаемых, внутренне потребление которых в значительной степени обеспечивается вынужденным импортом. Помимо этого, титан входит в перечень стратегических видов минерального сырья, утвержденного Правительством РФ.

Россия располагает крупной сырьевой базой титана, достаточной для обеспечения внутренних потребностей страны в титановом сырье. При этом доля в мировом производстве титановых концентратов непропорциональна имеющимся запасам в сравнении с другими странами.

Россия входит в тройку основных мировых продуцентов губчатого титана и является крупнейшим продуцентом пигментного диоксида титана в Восточной Европе. При этом практически

Таблица 1. Состав исходного сырья в пересчете на оксиды

Компонент	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	П.п.п.
Содержание, %	84,89	0,58	3,84	3,28	7,41

все российские предприятия, использующие титановое сырье, импортируют его [1].

Проблемы освоения российских месторождений имеет ряд причин, в том числе и проблемы с получением концентратов, пригодных для использования существующими предприятиями.

Наиболее востребованной на рынке титансодержащей продукцией являются пигментный диоксид титана, а также сам титан и сплавы, содержащие титан. Диоксид титана в России преимущественно получают сернокислотным способом, сырьем для которого является ильменитовые концентраты и титановые шлаки. Также возможно получение диоксида титана хлорным способом.

Получение же титановой губки, являющегося сырьем для получения титановых сплавов и изделий из титана, промышленно осуществляется только по хлорной схеме, которая имеет определенные ограничения по исходному сырью. В частности, используются рутиловые концентраты или титановые шлаки. При этом есть ряд ограничений как по содержанию титана в сырье, так и по содержанию примесей. Содержание титана в пересчете на оксид должно составлять не менее 80 %. Также существенным ограничением является содержание диоксида кремния, способствующего образованию гексахлордисилоксана (Si_2OCl_6) – соединения, отделение которого ректификацией от тетрахлорида титана весьма проблематично.

Потенциальным сырьем, которое может быть использовано для получения титановой губки, является лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения, являющегося крупнейшим в России. Получаемые концентраты, тем не менее, отличаются высоким содержанием кремния и недостаточно высоким содержанием титана. Разработка способа селективного удаления кремния позволит получать концентраты, пригодные для промышленных предприятий.

Был предложен селективный метод удаления кремния раствором гидродифторида аммония. Селективность достигается за счет достаточно высокой растворимости гексафторосиликата аммония, в отличие от остальных примесей. При этом была отмечена достаточно высокая химическая стойкость рутила в условиях проведения процесса.

В результате экспериментов было определены оптимальные условия обескремнивания. Концентрация NH_4HF_2 при этом составляет 30 %, продолжительность – 3 ч, температура – 90 °С. При этом более 95 % кремния переходит в раствор.

Полученный твердый остаток был повергнут обжигу для удаления фтора и остаточного кремния. Полученный продукт по составу соответствует сырью, используемому на предприятиях по производству металлического титана.

Состав полученного продукта представлен в таблице 1.

По результатам работ предложена технологическая схема по обескремниванию лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с возможностью рециклинга основных реагентов [2].

Список литературы

1. *Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Под ред. Л. И. Ремизова. – М.: ВИМС, 2020. – 426 с.*
2. *Смороков А. А., Кантаев А. С., Брянкин Д. В., Миклашевич А. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2022. – Т. 65. – № 2. – С. 127–133.*

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЦИАНИД- И ФТОРИД-ИОНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А. М. Султангараева, Д. Е. Белоус, Ю. Г. Юдина
Научный руководитель – старший преподаватель ЮГУ А. А. Кудреватых

Югорский государственный университет
628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, alin_sultanoff@outlook.com

В связи с ежегодно растущей антропогенной нагрузкой на экосистему стоит острая необходимость создания эффективных экспресс-систем для количественного и качественного анализа содержания токсичных ионов в объектах окружающей среды. Чрезмерное содержание некоторых ионов может оказывать отрицательное воздействие на функционирование живых организмов. Наиболее токсичным неорганическим анионом является цианид-анион (CN^-), определение которого привлекло много внимания в последние годы [1]. В кровеносной системе человека цианид-анион может подавлять перенос электронов в цепях митохондрий, что приводит к невозможности переноса кислорода, вызывая при этом кислородное голодание клеток. Высокое содержание в организме фторид-анионов (F^-) может привести к заболеванию «крапчатые зубы», которое часто встречается у детей, потребляющих воду с высоким содержанием фтора. Альтернативой традиционным физико-химическим методам анализа являются сенсоры на бумажной или полимерной подложке, позволяющие легко проводить высокоточный внелабораторный экспресс-анализ без использования дорогого аналитического оборудования [2, 3].

Нами разработаны сенсоры на цианид- и фторид-анионы, содержащие в качестве сигнальной части производные антрахинона, в которых сайтами связывания с анионами выступают гидрокси- и аминогруппы [4].

В результате спектрофотометрического исследования в органической среде серии образцов с солями тетрабутиламмония, нами были отобраны образцы **S1** и **S2**, как селективные сенсоры на цианид- и фторид-анионы соответственно. При взаимодействии сенсора **S1** с цианид-ионами цвет раствора изменялся с желтого на фиолетовый, при взаимодействии **S2** с фторид-ионами - с оранжевого на синий.

Для удобного использования полученных сенсоров нами были изготовлены тест-системы на бумажной подложке. Бумажные тест- полоски являются дешевыми, одноразовыми, простыми в использовании средствами проведения количественного и качественного экспресс-анализа содержания токсичных веществ. Тест-полоски мы изготавливали, погружая фильтровальную бумагу в раствор ДМСО/H_2O (8 : 2, об./об.), который содержит сенсор **S1** ($1 \cdot 10^{-2}$ М) на 10 минут, затем высушивали фильтровальную бумагу на воздухе. Для построения цветовой шкалы были приготовлены растворы, которые содержали цианид-анион в различной концентрации (диапазон концентраций 10^{-8}–1 М).

После погружении тест-полосок в растворы, содержащие цианиды, наблюдали видимое изменение цвета с желтого на фиолетовый. По

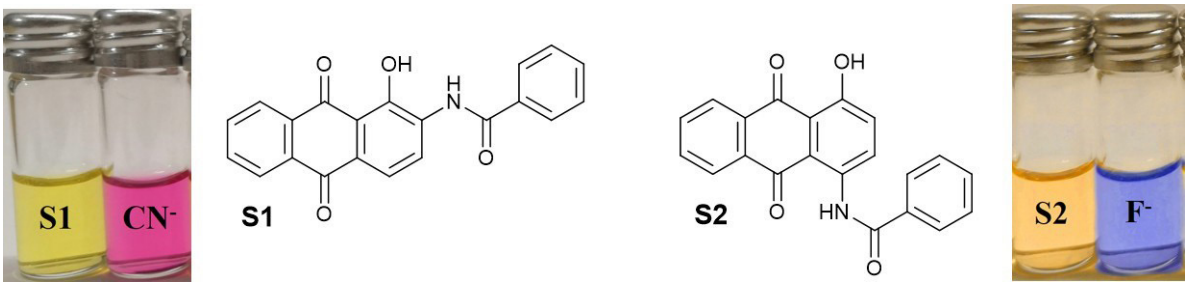


Рис. 1.

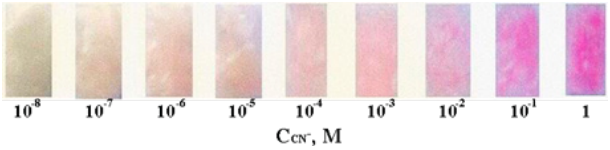


Рис. 2.

аналогичной методике готовили тест-полоски в растворе сенсора **S2** для детектирования фторид-ионов. Таким образом, в результате работы были разработаны индикаторные тест-полоски, которые позволяют быстро и эффективно обнаруживать цианиды и фториды.

Список литературы

1. *Erdemir S., Malkondu S. On-site and low-cost detection of cyanide by simple colorimetric and fuorogenic sensors: smartphone and test strip applications // Talanta, 2020. – V. P. – 120278 p.*
2. *Wang B. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. – 540 p. – doi: 10.1002/anie. 201201767.*
3. *Ghosh A., Jose D. A., Kaushik R. // Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. – V. 229. – P. 545–560. – doi: 10.1016/j.snb. 2016.01.140.*
4. *Кудреватых А. А. Мартьянов Т. П., Клименко Л. С. // Вестник ЮГУ, 2019. – 1 (52). – С. 82–87. – doi: 10.17816/byusu 201901782-87.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

А. А. Сычева

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Л. И. Дорофеева

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ааа72@tpu.ru

Задачи переработки технологических растворов с целью селективного извлечения ценных компонентов, обезвреживания жидких радиоактивных отходов, регенерации отработанных дезактивирующих растворов актуальны и востребованы на сегодняшний день во многих отраслях промышленного производства.

Обработка с использованием химических реагентов промывных растворов, возвращающихся с циклов дезактивации деталей и узлов оборудования, а также концентрированных обезжиривающих растворов, как правило, не позволяет достичь требуемых показателей, особенно по тяжелым металлам и органике. В этом случае, применяют ионообменные и электромембранные технологии очистки, позволяющие организовывать замкнутые процессы с одновременным извлечением из технологических сред растворенных ценных компонентов.

Как правило, технология очистки включает в себя несколько стадий, включающих предварительную подготовку с корректировкой pH среды, улавливания взвешенных примесей и высокомолекулярных органических компонентов, нефтепродуктов а также дальнейшую глубокую очистку методами ионного обмена (с использованием фторопластовых мембран, стойких в агрессивных средах), электромембранными технологиями в электродиализаторе с использованием селективного мембранного материала [1]. Сернокислые растворы, возвращающиеся со стадии отмывки деталей и узлов оборудования пропускаются через стадию очистительного модуля и на выходе поступают на оперативный контроль сходимости и контроль погрешности [2] с использованием метода кратного изменения измеряемого параметра в пробе (варьирование аликвотой пробы). Диапазон измерений массовой концентрации от 1,4 до 30 г/дм^3 включительно.

Массовую концентрацию серной кислоты, г/дм^3 рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 \cdot M \cdot C)/V_2 \ (г/дм^3) \qquad (1)$$

где: V_1 – объем раствора гидроокиси натрия, пошедшего на титрование, см^3; M – молярная масса эквивалента серной кислоты, 49 г/моль; C – молярная концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм^3; V_2 – объем аликвоты анализируемой пробы, см^3.

При получении каждого результата измерений выполняют два параллельных определения и проводят оперативный контроль сходимости, согласно (2).

$$Xmax - Xmin \le d_{отн} \cdot \overline{X} \qquad (2)$$

где Xmax – максимальное значение результата параллельного определения, г/дм^3; Xmin – минимальное значение результата параллельного определения, г/дм^3; $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений, г/дм^3. $d_{отн}$ – значение норматива оперативного контроля сходимости относительно

измеряемых массовых концентраций (при доверительной вероятности P=0,95 и числе параллельных измерений n=2). За окончательный результат измерений массовой концентрации серной кислоты в пробе ($\overline{X}$) принимают среднее арифметическое значение результатов, удовлетворяющих условию сходимости:

$$d_{отн}=2,77\cdot\sigma_{сх}(\delta) \quad (3)$$

где $\sigma_{сх}(\delta)$ – значение характеристики сходимости относительно измеряемых массовых концентраций серной кислоты в соответствии с табличными данными; 2,77 – значение квантиля распределения размахов при числе параллельных определений n=2.

Проведенные результаты замеров массовой концентрации регенерированной серной кислоты и наличие примесей органики находятся в допустимом диапазоне и показывают возможность повторного технологического использования растворов в замкнутом цикле.

Список литературы

1. *Носовский А. В., Васильченко В. Н., Ключников А. А., Ященко Я. В. Безопасность атомных станций снятие с эксплуатации ядерных энергетических установок. Техника, 2005. – 288 с.*
2. *ОСТ 95 10289-2005. Отраслевая система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль.*

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

И. В. Туксов
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А. Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, whirpool94@yandex.ru

Синтезированный в ядерном реакторе плутоний-239 и уран-238 содержатся в отработавшем на АЭС ядерном топливе в размере около 97 %, при этом доля продуктов деления изотопов урана-235 и плутония не превышает 3 % [1]. Слабо-концентрированные водные нитратные растворы (рафинаты) появляются после экстракции, они не содержат уран, плутоний и минорные актиноиды. Это отходы переработки отработавшего ядерного топлива (ОП ОЯТ). Рафинаты имеют следующий характерный элементный состав: 0,11 % Nd, 0,10 % Mo, 0,07 % Fe, 0,06 % Y, 0,058 % Zr, 0,04 % Na, 0,039 % Ce, 0,036 % Cs, 0,031 % Co, 0,026 % Sr, 18,00 % HNO_3, 81,43 % H_2O.

ОП ОЯТ концентрируют путем выпаривания, закачивают в баки из кислостойкой стали и оправляют на длительное хранение, не пред-

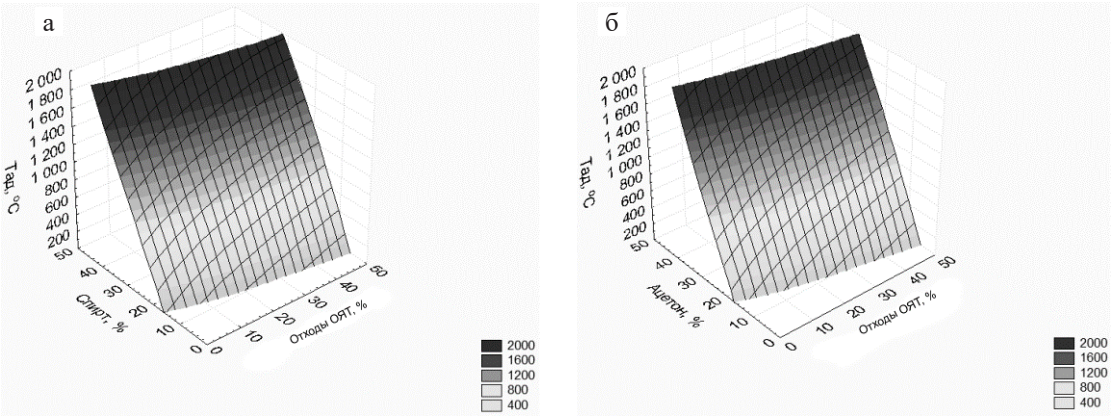


Рис. 1. *Влияние содержания ОП ОЯТ на $T_{ад}$ водно-органических нитратных растворов на основе этанола (а) и ацетона (б)*

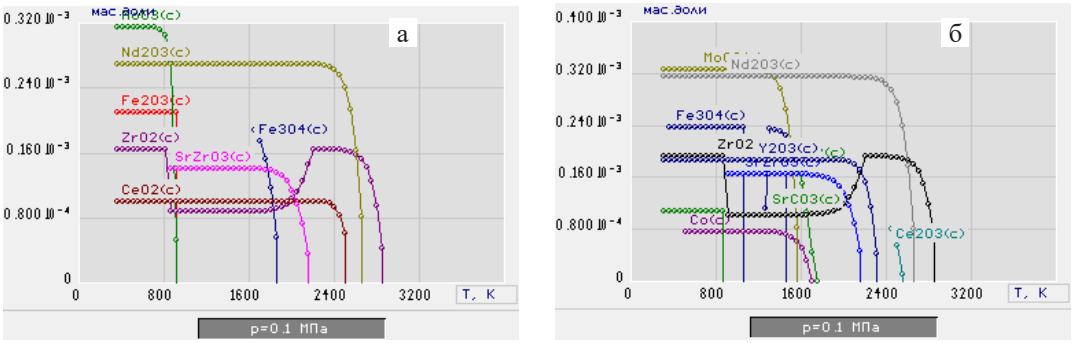


Рис. 2. *Характерные продукты, которые образуются при утилизации ОП ОЯТ в плазме в виде раствора ВОНР-1 с содержанием ацетона представлены на рис. 2, доля воздуха 65 % (а) и 70 % (б)*

усматривающее возможности дальнейшего использования ценных металлов, что является действующей и многостадийной технологией. Переработке ОП ОЯТ предлагается осуществлять в воздушно-плазменном потоке из диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР), которые включают в себя органический компонент (спирты, кетоны и др.), адиабатическая температура горения которых составляет $T_{ад} \approx 1200$ °C [2]. Влияние содержания ОП ОЯТ на $T_{ад}$ водно-органических нитратных растворов с добавлением этанола (а) и ацетона (б) представлено на рис. 1.

Характерные продукты, которые образуются при утилизации ОП ОЯТ в плазме в виде раствора ВОНР-1 с содержанием ацетона представлены на рис. 2, доля воздуха 65 % (а) и 70 % (б).

Образование оксидов различных металлов в конденсированной фазе при плазменной утилизации ОП ОЯТ в виде раствора ВОНР-1 возникает тогда, когда массовая доля воздуха составляет 65 % (а), в том числе магнитный оксид железа (Fe_3O_4), что видно из результатов анализа. Происходит появление немагнитного оксида железа Fe_2O_3(c) в конденсированной фазе при повышение массовой доли воздуха с 65 до 70 % (б).

Следующие параметры можно считать оптимальными и их можно предлагать для процесса утилизации ОП ОЯТ в плазме, согласно полученным результатам.

- интервал рабочих температур – 1500 ± 100 К;
- состав раствора ВОНР-1 – 65 % ОП ОЯТ : 35 % ацетон;
- массовое отношение фаз – 65 % воздух : 35 % ВОНР.

Список литературы

1. *Каренгин А. Г., Подгорная О. Д., Шлотгауэр Е. Э. Плазменная утилизация и иммобилизация отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Глобальная ядерная безопасность, 2014. – № 2. – С. 21–28.*

2. *Karengin A. G., Karengin A. A., Novoselov I. Yu., Tundeshev N. V. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling // Advanced Materials Research, 2014. – Vol. 1040. – P. 433–436.*

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА РЕАКЦИЕЙ ОЛИГОМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ФУМАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

В. Б. Тулина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vbt1@tpu.ru

В настоящее время сложно найти сферу жизнедеятельности человека, где не применяются полимерные материалы. При этом главная проблема их применения – химическая устойчивость, благодаря которой полимеры способны переносить воздействие физико-химических,

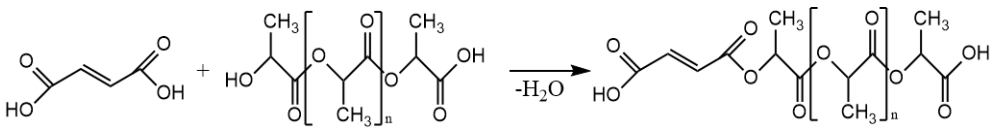


Рис. 1. *Схема реакции*

биологических и природных факторов на протяжении многих десятилетий без явного разрушения. Полимеры и их следы способны на протяжении долгого времени оставаться в окружающей среде, причиняя немалый вред экологии. Ввиду этого особенную актуальность обретает производство современных, безвредных для окружающей среды, полимерных материалов.

Биоразлагаемые полимеры – класс высокомолекулярных соединений, включающих в свой состав продукты жизнедеятельности биологических организмов, которые при определенных условиях способны распадаться на нейтральные для окружающей среды вещества. В мире разработано несколько видов таких полимеров. Одним из примеров является биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, полученный синтезом олигомера молочной кислоты с фумаровой кислотой.

В данной работе будет рассмотрен синтез олигомера молочной кислоты с фумаровой кислотой с целью получения биоразлагаемого полимера.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести поиск и анализ литературы по теме исследования;
- определить кислотное число, содержание COOH-групп и молярную массу олигомера молочной кислоты;
- подобрать условия проведения реакции олигомера молочной кислоты с фумаровой кислотой;
- провести реакцию олигомера молочной кислоты с фумаровой кислотой.

На основе полученного продукта ведется получение коммерчески востребованных товаров. Сегодня биоразлагаемые полимеры применяются как тара и упаковка для пищевых продуктов, в отраслях автомобилестроения, игрушек и т. д. Биоразлагаемые полимеры применяются в качестве оболочки пролонгированных лекарственных средств, для 3D-печати, а также в нефтегазовой отрасли. И это далеко не все сферы их применения.

В качестве исходных веществ берут фумаровую кислоту и олигомер молочной кислоты с неизвестной молярной массой. Поэтому сначала по стандартной методике было определено кислотное число олигомера молочной кислоты титрованием с цветным индикатором.

Навески олигомера молочной кислоты, взвешенные с точностью до 0,0002 г в трех конических колбах, растворили в ацетоне каждую и титровали 0,1 н. спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина. Параллельно титровали холостую пробу (без навески анализируемого олигомера молочной кислоты). Это позволило найти содержание COOH-групп и молярную массу олигомера молочной кислоты, чтобы рассчитать количество исходных реагентов для проведения синтеза. Схема реакции олигомера молочной кислоты с фумаровой кислотой представлена на рисунке 1.

Синтез проводили в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Собранную установку помещали на масляную баню. В колбу добавляли фумаровую кислоту и олигомер молочной кислоты в мольном соотношении 1 : 1, а также 0,2 % мас. п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили в среде хлороформа, так как олигомер молочной кислоты и фумаровая кислота являются твердыми веществами. Синтез проводили в течение 2 часов при 80 °C. После окончания реакции регулировали pH среды так, чтобы pH ≈ 5–7, и отгоняли хлороформ [1]. Продукт реакции высушен и отправлен на ИК-спекстроскопию. Выход продукта составил 74 % от теоретически возможного.

Список литературы

1. *Пат. CN104710310A Китай. Соединение О-малеиллактата, способ его получения и применение в синтезе восстановителя воды поликарбоновой кислоты / Шу Дуду, Ян Хайцзюнь, Сиань Фанянь, Ма Чуньчэн, Ву Фэн, Хэ Нянь, Лян Цинсун, Вэй Вэй; нынешний правопреемник Сычуань Тун Чжоу Химическая Промышленность Наука Со Ltd. – заявл. 23.01.2015; опубл. 17.06.2015.*

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ Cr (VI) НА БЕМИТЕ И МАГНЕТИТЕ

П. А. Цыпленкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. П. Чернова
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
426034, Удмуртия, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1, p.tsyplenkova@mail.ru

Хром, являясь важным элементом, участвует в различных процессах в организме человека. Однако при избыточном поступлении этого металла в организм он может стать опасным токсикантом. Такими канцерогенными свойствами обладает шестивалентный хром ввиду своей хорошей растворимости. Соединения Cr (VI) поступают в окружающую среду, как правило, вследствие антропогенной деятельности. Существуют различные методы очистки объектов окружающей среды (вода, почва, воздух), к которым относятся реагентные, физико-химические. Наибольшей популярностью характеризуется сорбционный метод, так как является экономически выгодным и простым.

Целью работы является изучение сорбции ионов Cr (VI) из водного раствора на таких сорбентах как бемит и магнетит.

Бемит получен методом щелочного гидролиза соли алюминия. Синтез магнетита проведен методом химического осаждения. Качественный состав полученных сорбентов подтвержден ИК-спектроскопией.

Исследование кинетики сорбции Cr (VI) на бемите проводилось при значении pH≈6 при исходной концентрации соли $C_{Cr(VI)}$=0,1 ммоль/дм^3. Диапазон времени изменялся от 10 мин до 2 часов. В случае с магнетитом эксперимент проводился аналогичным путем, но при значении pH≈2.

При исследовании влияния кислотности среды на степень сорбции ионов Cr (VI) на бемите эксперимент осуществляли в статических условиях, диапазон значений pH=1–8, время сорбции – 1 час, исходная концентрация соли $C_{Cr(VI)}$=0,1 ммоль/дм^3, масса сорбента – 1 г в расчете на 1 дм^3 раствора. Для магнетита использовались следующие условия: диапазон значений pH и исходная концентрация соли Cr (VI) аналогичны эксперименту с бемитом, время сорбции – 2 часа, масса сорбента – 2 г на 1 дм^3 раствора.

Полученные результаты по кинетике сорбции представлены на рис. 1. Степень сорбции ионов Cr (VI) на обоих сорбентах в интервале от 20 мин до 2 часов практически не изменяется во времени, но в случае бемита Г(%) выше, чем у магнетита. Это свидетельствует о том, что по числу сорбционных центров бемит опережает магнетит. Литературные данные подтверждают это: удельная поверхность бемита составляет 230–250 м^2/г [1], для магнетита – 21,9 м^2/г [2].

Зависимости степени сорбции от кислотности среды изображены на рис. 2. В обоих случаях наблюдается снижение сорбционной способности при значениях pH=6–8. Полученные результаты можно объяснить значением точки нулевого заряда поверхности сорбента: у магнетита $pH_{ТНЗ}$=6,5 [2], у бемита $pH_{ТНЗ}$=8,5 [3]. Вид зависимостей указывает на то, что для магнетита, вероятно, преобладает физическая сорбция, а в случае бемита – химическая.

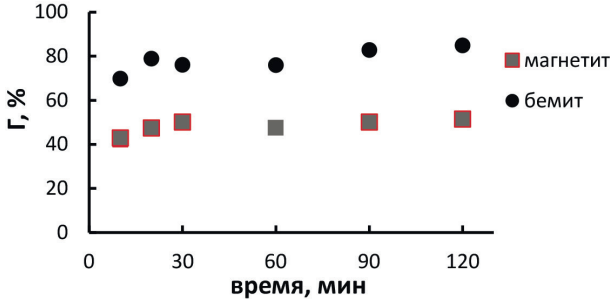


Рис. 1. *Кривая зависимости степени сорбции Cr (VI) от времени: $C_{Cr(VI)}=10^{-4}$ моль/дм^3, $C_{бемит}=1$ г/дм^3, $C_{магнетит}=2$ г/дм^3*

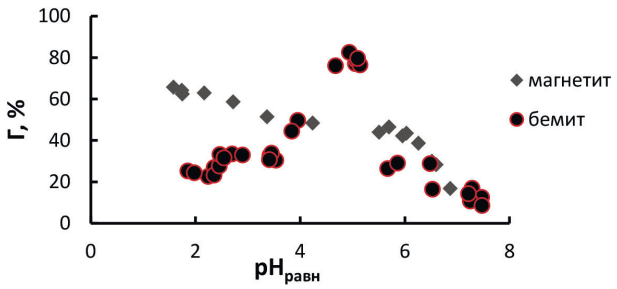


Рис. 2. *Кривая зависимости степени сорбции Cr (VI) от кислотности среды: $C_{Cr(VI)}=10^{-4}$ моль/дм^3, $C=1$ г/дм^3, $C_{магнетит}=2$ г/дм^3*

Список литературы

1. *Газизянова А. Р., Ворончихина Е. А., Чернова С. П., Кропачева Т. Н. // Вестник Технологического университета, 2021. – Т. 24. – № 12. – С. 79–83.*
2. *Линников О. Д. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2021. – Т. 57. – № 2. – С. 115–140.*
3. *Кропачева Т. Н., Газизянова А. Р., Гильмутдинов Ф. З. // Журнал неорганической химии, 2020. – Т. 65. – № 8. – С. 1044–1054.*

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В УЛИЧНОЙ ПЫЛИ

С. С. Чурина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Отделения геологии Н. А. Осипова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ssc6@tpu.ru

Целью исследования является оценка содержания токсичных элементов в уличной пыли. Для исследования выбран город, испытывающий сочетанное воздействия ряда факторов, связанных с развитием добычи угля открытым и закрытым способом.

Город Междуреченск расположен в южной части Кузбасса на территории, ограниченной горными системами – Кузнецкий Алатау (с востока) и Абаканский хребет (с юга и юго-востока). Практически вся территория городского округа находится в бассейнах рек Томь и Уса, а центр расположен на месте их слияния. Предприятия по добыче угля окружают город со всех сторон. Пыление угольной пыли возможно при взрывных работах, при транспортировке продуктов добычи и переработки. Однако в большей степени токсичные компоненты топлива концентрируются при его сгорании. В городе нет большого скопления промышленных предприятий, но есть промышленная зона, поэтому при анализе состава уличной пыли нельзя исключить влияние топливно-энергетического комплекса, автотранспорта, предприятий по металлообработке, использования угля как топлива в частном секторе.

Промышленная пыль является важным гигиеническим фактором и часто оказывает негативное влияние на здоровье человека. Установлена прямая зависимость заболеваемости городского населения от количества выпадающей пыли. В городах промышленная пыль и загрязненные почвы играют роль основных источников поступления порошка тяжелых металлов, который проникает в жилые помещения и оседает на различных поверхностях. Исследование уличной пыли, накапливаемой в листьях деревьев, на тротуарах, обочинах дорог, на пешеходных маршрутах, в последнее время привлекает внимание ряда исследователей [1–3].

Так, установлено повышенное содержание свинца, цинка, меди, никеля, хрома и других микроэлементов в пыли проезжих частей городов: городов Люнебург (Германия), Соликамск и Краснокамск (Россия) [1]. Среди элементов, имеющих наибольшие кларки концентрации в уличной пыли Юго-Восточного автономного округа г. Москвы, находятся Sb, Zn, Hg, Ag, Cu, Pb, Mo, As, Cd, Cr и Ni [2]. Содержание свинца в уличной пыли Краснодара в 13–24 раза больше фоновых (до 156 мг/кг), а меди – в 3–5 раз (до 132 мг/кг). Повышенное содержание Pb и Cu было зафиксировано в уличной пыли Москвы, Санкт-Петербурга и других городов [3].

Относительно кларка верхней части континентальной земной коры, по А. Н. Григорьеву, уличная пыль обогащена Fe (7,5), As (4,8), Sb (4,0), Ag (2,7), Pb (2,1), Cu (1,3), Ti (1,29). В скобках приведены коэффициенты концентрации, рассматриваются только те элементы, чье содержание определено в пыли методом ICP MS, и которые обладают токсичными свойствами. Превышение средних содержаний ряда элементов в уличной пыли над кларковыми значениями, а в отдельных точках очень существенно, может быть связано с воздействием автотранспорта (Pb), металлообрабатывающими предприятиями (Fe, Ti, Cr), с продуктами сгорания угля (As, Hg), с дальним переносом от угледобывающих предприятий, с переносом воздушных потоков через массы вскрышных и вмещающих пород (Cr, Cu, Sb).

Отдельного рассмотрения заслуживает содержание ртути, как элемента с высокой летучестью, не улавливаемого в системах подавления пылевых выбросов, и выбрасываемого в воздух при сгорании угля. Ранее показано [4], что в углях Южного Кузбасса содержание ртути колеблется в достаточно широких пределах, вместе с тем в углях Междуреченского разреза имеются пласты с высоким содержанием ртути. Среднее содержание ртути в пыли, собранной с территории г. Междуреченска, составило 0,0401 ± 0,0051 мг/кг, что в 2–3 раза выше содержания ртути в пыли территорий, не подверженных техногенному воздействию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00675А.

Список литературы

1. *Кайгородов Р. В., Тиунова М. И., Дружинина А. В. // Вестник Пермского университета. Биология, 2009. – Вып.10 (36). – С. 141–146.*
2. *Ладонин Д. В., Михайлова А. П. // Почвоведение, 2020. – № 11. – С. 1401–1411.*
3. *Середа Л. О. Эколого-геохимическая оценка техногенного загрязнения почвенного покрова промышленных городов / Л. О. Середа, С. А. Куролап, Л. А. Яблонских. – Воронеж: Издательство «Научная книга», 2018. – 196 с.*
4. *N. A. Osipova, E. V. Tkacheva, S. I. Arbuzov. Solid Fuel Chemistry, 2019. – Vol. 53. – Iss. 6. – P. 411–417.*

ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Л. А. Шестакова, Е. Д. Помесячная
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А. Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, shestakova_lyu@mail.ru

На предприятиях ЯТЦ за время работы накоплены миллионы тонн ЖРО в виде иловых отложений (ИЛО). Состав ИЛО представляет из себя набор элементов: 3–17 % Fe, 2,8–8,5 % Si, 0,2–3,2 % Ca, 1,0–2,8 % Mg, 0,7–1,9 % Na, 0,1–0,9 % P, H_2O – остальное [1].

Применяемые методы утилизации и стабилизации ИЛО (сорбционные, химические, электрохимические) являются многостадийными и требуют значительных энергозатрат [2, 3].

Плазменная переработка ИЛО в виде илоорганических композиций (ИЛОК), имеющих адиабатическую температуру горения $T_{ад} \approx 1500$ K, обеспечит одностадийность и значительное уменьшение затрат электрической энергии [4].

На рис. 1 изображена зависимость содержания иловых отложений и органического компонента в виде дизельного топлива (ДТ) на Тад плазменного горения ИЛОК различного состава.

Чтобы найти режимы ведения процесса, выполнялись расчёты в комплексе TERRA равновесных составов продуктов в конденсированной фазе, которые образовывались в процессе утилизации ИЛО в плазме.

На рис. 2 приведен характерный состав конденсированных продуктов плазменной утилиза-

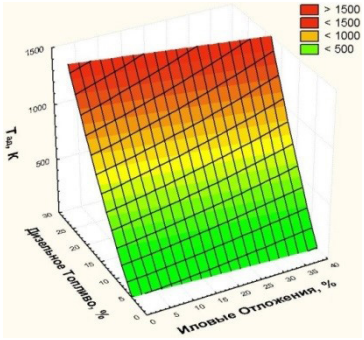


Рис. 1.

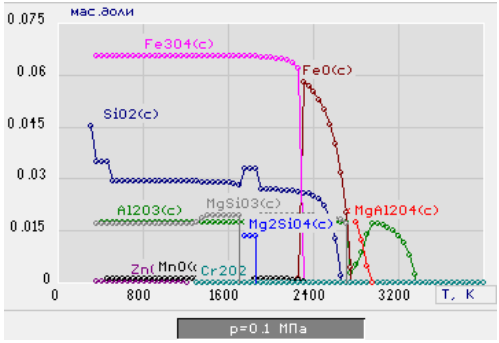


Рис. 2.

ции ИЛО (15 % ДТ : 40 % ИЛО : 45 % Вода), доля воздуха 65 %.

На основе описанных исследований могут быть использованы для реализации процесса на практике следующие режимы утилизации ИЛО ЖРО в воздушной плазме:

- состав ИЛОК (15 % ДТ : 40 % ИЛО : 45 % Вода);
- массовое отношение фаз (65 % воздух : 35 % ИЛОК);
- интервал рабочих температур (1500 ± 100) К.

Список литературы

1. *Орешкин Е. А., Каренгин А. Г., Шаманин И. В. // IV Международная школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 18.*
2. *Соболев И. А., Хомчик Л. М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – С. 75–78.*
3. *Шингарев Н. Э. и др. Способы обращения с илами водоемов-хранилищ радиоактивных отходов. // Экология и промышленность России, 2000. – № 3. – С. 43–45.*
4. *Shekhovtsova A. P., Karengin A. G. Efficiency Assessment of Using Flammable Compounds from Water Treatment and Methanol Production Waste for Plasma Synthesis of Iron-Containing Pigments // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016. – Vol. 142. – Article number 012045. – P. 1–7.*

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Ni^{2+} НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ БЕТОННОЙ КРОШКИ

В. М. Юрк, Е. С. Коковина, В. А. Снегирёв
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии В. М. Юрк

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, v.yurk@yandex.ru

В настоящее время становится все более актуальным вопрос использования многотоннажных минеральных отходов для защиты окружающей среды от загрязнителей, в том числе для создания на их основе геохимических барьеров. С этой точки зрения перспективными являются строительные отходы, обладающие большим сорбционным потенциалом к различному роду загрязняющих веществ.

В данной работе мы проводили оценку сорбционной активности бетонной крошки по отношению к ионам никеля в водной среде. Адсорбцию проводили в статических условиях при постоянном перемешивании. Масса навески бетона составляла 1 г, концентрация ионов никеля в модельных растворах варьировалась от 0,2 до 1,4 г/л. Температура процесса составляла 20 °С. Остаточную концентрацию ионов никеля определяли фотометрическим методом с диметилглиоксимом. Длительность процесса составляла 20 мин.

На рисунке 1 представлен график зависимости величины адсорбции от концентрации исходного раствора.

Форма изотермы адсорбции имеет L-тип, а предел адсорбционной емкости 47,88 мг/г достигается при концентрации Ni^{2+} 1 г/л. Результаты проведенных экспериментов показали, что максимальная эффективность адсорбции 99 %

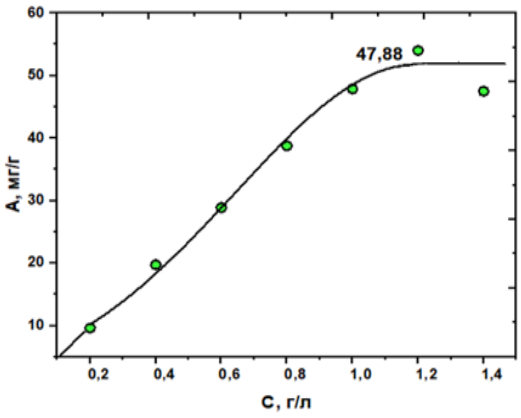


Рис. 1. *Зависимость величины адсорбции от концентрации исходного раствора*

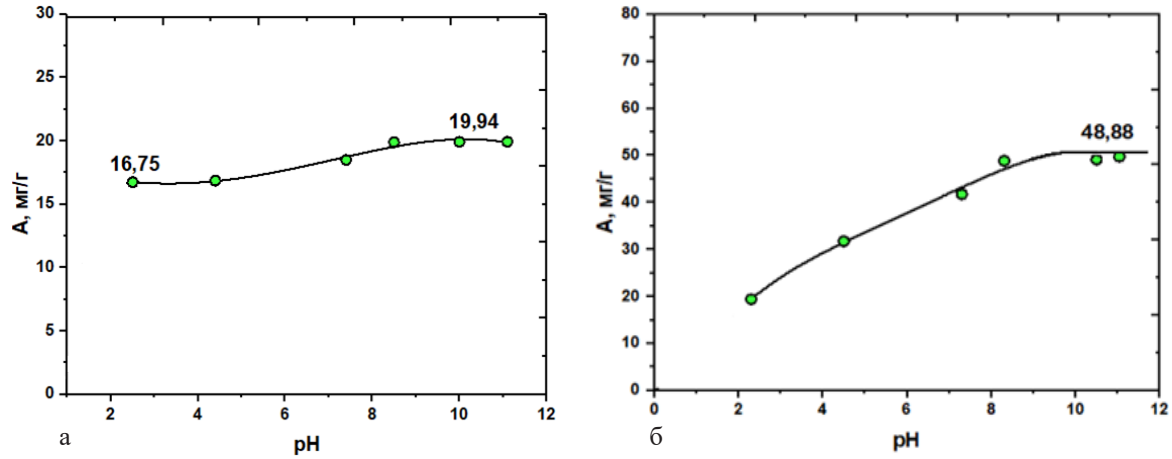


Рис. 2. *Зависимость величины адсорбции от pH исходного раствора при исходной концентрации Ni^{2+} в модельном растворе: 0,4 г/л (а) и 170 г/л*

по извлекаемому компоненту достигается при массе сорбента 1 г. Также процесс идет достаточно быстро и завершается уже через 2–3 минуты, что может указывать на высокую степень сродства ионов никеля к поверхности бетона и возможное протекание хемосорбции.

При исследовании влияния величины pH исходного раствора на процесс адсорбции нами были получены любопытные данные. Графики зависимости величины адсорбции от pH раствора при различных исходных концентрациях никеля представлены на рисунке 2.

По графикам видно, что при исходной концентрации никеля в растворе 0,4 г/л pH практически не влияет на величину адсорбции. При этом, когда содержание металла увеличивается до 1,0 г/л, наблюдается сильная зависимость степени извлечения иона от величины pH: чем выше pH, тем лучше протекает процесс адсорбции. Исходя из величины произведения растворимости (pПР($Ni(OH)_2$) = 14,89 [1]), концентрация никеля, при которой происходит образование гидроксидов, составляет ≈ 0,6 г/л. Можно предположить, что в двух рассматриваемых опытах с различной концентрацией никеля сорбция его на поверхности частиц бетона происходит по разным механизмам. Так, в опыте с концентрацией Ni^{2+} 0,4 г/л ионы скорее всего находятся в негидрализованной форме, а при концентрации 1 г/л – в виде гидроксидов. Таким образом, на поверхности бетона будут сорбироваться различные частицы, причем, гидроксоформы никеля связываются лучше, чем ионы Ni^{2+}.

Список литературы

1. *Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.*

Секция 7

Химия и химическая технология на иностранном языке (английский)

INVESTIGATION OF A BIODEGRADABLE POLYMER AND A GRAPHENE-BASED MATERIAL COMPOSITE FOR IN VIVO APPLICATIONS

E. G. Abyzova, E. M. Dogadina, E. N. Bolbasov, S. I. Tverdokhlebov, R. D. Rodriguez
Scientific supervisor – PhD, Professor of Research School of High-Energy Physics, E. S. Sheremet
Linguist – PhD, PhD, Professor of Research School of High-Energy Physics, E. S. Sheremet

Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education
National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, abyzovaeg@gmail.com

Every year the number of cases of the need to install implants for various indications, monitoring, neurostimulation, or support of tissues and organs increases. The installation of implants occurs when standard classical methods of treatment, such as magnetic resonance imaging (MRI), X-rays and others, fail. In this regard, there is a problem of assessing the condition of implants and tissues around them to prevent inflammation and monitor the condition around the implant. To do this, the patient must visit the clinic for magnetic resonance imaging, X-ray or computed tomography. These methods are often insufficiently effective and are able to detect issues only at a later date. The use of remote monitoring would improve and facilitate the work of doctors, as well as allow patients to feel safe due to the absence of any interference with their daily activities of patients or their personal lives [1]. Moreover, a device made of biodegradable materials would have a beneficial effect on the environment, since it would not require extraction from the human body and disposal. However, the current crucial issue in developing such devices is the suitable materials fulfilling both functional and safety requirements.

In recent years, carbon nanomaterials such as graphene (G), graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO) and carbon nanotubes (CNT) are the leading materials that are included in many biomedical materials research and development. These materials have found their application in drug delivery systems, tissue scaffolds, cancer therapies and cellular sensors [2]. One of the cheapest, easiest to prepare and promising carbon nanomaterials is graphene oxide (GO). Graphene oxide allows one to create flexible structures, while it is dispersed in aqueous media, which is important in biomedical applications. Graphene oxide provides an increased density of functional groups, which facilitates the immobilization of enzymes and high control over surface properties. The reduction process makes it possible to return graphene oxide to the graphene form by chemical, thermal or photonic action. This reduction process transforms the dielectric into an electrically conductive graphene-like material known as reduced graphene oxide (rGO).

The reduced graphene oxide with a biodegradable polymer is proposed to be used to develop an electronic component for wireless monitoring of the implant condition. The creation of the electronic component will be carried out using laser reduction of graphene oxide of the required shape.

Polylactic acid (PLA) was chosen as a substrate because of its good integration with reduced graphene oxide. The GO solution is applied to polymer scaffolds (PLA), and then reduced by a laser with a wavelength of 405 nm [3]. The samples were tested for mechanical and chemical stability. The

rGO on PLA composite proved to be stable after mechanical exposure and after being in water and alkaline and acidic environments. Samples of PLA and PLA with rGO on the surface were tested for biocompatibility with mouse fibroblast cells 3T3 L1 for 72 hours. We found that there is cell growth on the surface of all samples, the cells are viable, no toxic components are released from the films, and there was no bacterial growth. There was no difference in cell growth during different sample processing. All samples remained sterile.

The biodegradable electronic components being developed will allow monitoring the condition of smart biodegradable implants in the human body.

References

1. *Artico J., Zecchin M., Zorzin Fantasia A., Skerl G., Ortis B., Franco S., Albani S., Barbati G., Cristallini J., Cannata' A., & Sinagra G.// Journal of Cardiovascular Medicine, 2019. – 20 (8). – 542–550.*
2. *Rajakumar G., Zhang X.-H., Gomathi T., Wang S.-F., Ansari M. A., Mydhili G., Nirmala G., Alzohairy M. A., & Chung I.-M.// In Processes, 2020. – Vol. 8. – Issue 3. – 355.*
3. *Murastov G., Bogatova E., Brazovskiy K., Amin I., Lipovka A., Dogadina E., Cherepnyov A., Ananyeva A., Plotnikov E., Ryabov V., Rodriguez R. D., & Sheremet E. // Biosensors & Bioelectronics, 2020. – 112426. – 166.*

HYDROCARBON COMPOSITION ANALYSIS OF ZEOFORMING PRODUCTS OBTAINED FROM VARIOUS STABLE GAS CONDENSATES

A. A. Altynov, I. A. Bogdanov, A. V. Matveev

Supervisor – assistant professor of Division for Chemical Engineering M. V. Kirgina

National research Tomsk polytechnic university

30 Lenina Ave, Tomsk, Tomsk region, Russia 634050, altynov_andrey@tpu.ru

According to [1] there's an annual increase of natural gas production in Russian Federation. In proportion to natural gas obtaining increase the production by-product of this process called stable gas condensate (SGC) also rises.

SGC is obtained during the stabilization (also known as rectification) of unstable gas condensate, which in its turn is extracted (low-temperature condensation) during natural gas production. As a result, there's a liquid, clear product containing hydrocarbons with the amount of carbon higher than 5, and a commercial gas which mostly consists of methane fraction and inconspicuous amount of ethane fraction. As a rule, SGC is blended with commercial oil in order to increase the value of oil release into the main pipeline. However, the potential appliance of this feedstock is way wider.

In this work three SGC samples obtained from various oil fields in western Siberia of Russia were investigated in order to obtain blended components for automobile gasoline production.

Zeoforming is known to be one of the most promising ways of light hydrocarbon feedstock processing into blended components of automobile gasoline. The catalyst applied in this process is zeolite of ZSM-5 type.

The experiment was carried out at the laboratory catalytic unit with the use of zeolite catalyst provided by "Novosibirsk chemical concentrates plant". The experiment conditions are temperature of 375 °C, pressure of 0.25 MPa and feedstock space velocity 2 h^{-1}.

During the work the hydrocarbon group compositions of SGC feedstock and products of their processing at the catalytic unit were determined.

The hydrocarbon group composition of SGC samples and obtained zeoforming products (ZP) are shown at the tables 1 and 2.

According to table 2 data there's a vivid considerable increase of olefins and aromatic hydrocarbons content after the processing and also there's a vivid significant decrease of naphthenes content.

Table 1. Group hydrocarbon composition of SGC samples

Hydrocarbon group, % vol.	SGC 1	SGC 2	SGC 3
N-paraffins	41.16	35.15	34.46
Isoparaffins	38.28	43.00	43.63
Naphthenes	19.58	19.06	20.37
Olefins	0.46	1.24	0.98
Aromatic hydrocarbons	0.49	1.51	0.57

What's more, there is a decrease of n-paraffins content and there's an increase of isoparaffins content.

These changes in group composition of processing products in comparison to feedstock SGC samples can be explained with the following reasons:

1. The increase of isoparaffins content is caused by n-paraffins isomerization reactions.
2. The increase of olefins content is caused by n-paraffins cracking and partially with naphthenes cracking.
3. The increase of aromatic hydrocarbons content is provided with hydrogen transfer reactions in olefins.

Table 2. Group composition of zeoforming products of SGC samples

Hydrocarbon group, % vol.	ZP 1	ZP 2	ZP 3
N-paraffins	29.56	30.72	27.39
Isoparaffins	48.12	46.08	45.41
Naphthenes	6.89	7.04	9.78
Olefins	3.24	2.22	2.72
Aromatic hydrocarbons	12.18	13.88	14.69

References

1. *Statistical collection «Fuel and Energy Complex of Russia, 2019, Analytic center under the Government of the Russian Federation. – [Web resource]. – Website URL: https://www.ac.gov.ru, Open access. – Date of appliance – 28.02.2022.*

MATHEMATICAL MODELING OF VACUUM GAS OIL HYDROTREATMENT PROCESS

S. B. Arkenova, E. R. Samoilov
Academic adviser – Doctor of Engineering Sciences, professor E. N. Ivashkina
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, arkenova19@gmail.com

Hydrotreating is one of the most important technologies in petroleum refining industry. The hydrotreating process removes heteroatomic compounds (sulfur, nitrogen and oxygen containing) from petroleum distillates by selectively reacting these compounds with hydrogen in a catalyst bed at elevated temperature. This reduces the emission of toxic gases during fuel combustion.

In the case of catalytic cracking feed, which are mainly integrated by heavy atmospheric gas oil, light vacuum gas oil and heavy vacuum gas oil, its hydrotreating is more difficult than hydrotreating of light and middle distillates because of the higher sulfur content in heavy streams. At the same time, heteroorganic compounds are characterized by a lower reactivity compared to the compounds that make up the light fractions. [1]. It is well-known that catalytic cracking is one of the main producers of gasoline in a refinery, and cat-cracked gasoline is usually the major contributor to the sulfur levels in the gasoline pool (about 90 %). For these reasons, catalytic cracking feed pretreating is an excellent tool to meet required product quality. Catalytic processes are quite complex, because they cover a huge number of different reactions in which a large number of components are involved. Mathematical modeling is one of the ways to improve the efficiency of chemical and technological processes [2].

The aim of the work is to develop a mathematical model of vacuum gas oil hydrotreatment process that takes into account the change in the hydrocarbon composition of feed.

To create a mathematical model of the process, first of all, it is necessary to determine the reactions and compounds involved in chemical transformations. Thus, in the course of this work, a formalized transformation scheme was developed, which will later become the basis for creating a mathematical model of vacuum gas oil hydrotreatment process (Fig. 1).

Based on the results of liquid adsorption chromatography with gradient displacement of samples before and after hydrotreatment, the separation of vacuum gas oil into resins, saturated (alkanes and naphthenes) and aromatic (light, medium and heavy) hydrocarbons was introduced into the scheme. Benzothiophene and dibenzothiophene were chosen as sulfur-containing pseudo-components, on which

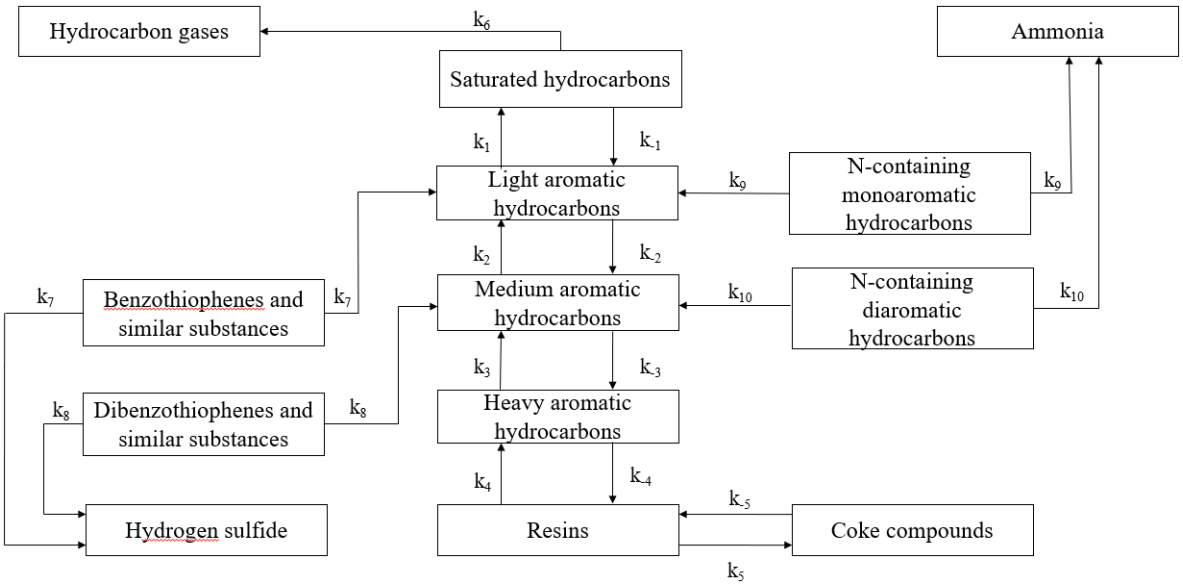


Fig. 1. *Formalized scheme for the conversion of hydrocarbons and heteroatomic compounds in the process of vacuum gas oil hydrotreatment, where k_i – rate constant of the i-th forward reaction; k_{-i} – rate constant of the i-th reverse reaction*

the general kinetics of reactions of sulfur-containing compounds will be based. Nitrogen-containing mono- and di-aromatic hydrocarbons were chosen as nitrogen-containing components. The scheme takes into account the reactions of hydrogenation, hydrogenolysis, dealkylation, hydrocracking and coke formation. In this case, the process of coke accumulation on the catalyst is reversible, since chemical transformations take place in a hydrogen environment. Thus, the model will be sensitive to hydrogen flow.

References

1. *Babich I. V., Moulijn J. A. // Fuel, 2003. – 82 (6). – P. 607–631.*
2. *Usheva N. V., Moises O. E., Mityanina O. E., Kuzmenko E. A. Matematicheskoye modelirovaniye khimiko-technologicheskikh protsessov [Mathematical modeling of chemical technological processes]. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publ., 2014. – 135 p.*

SYNTHESIS OF COBALT FERRITE BY SOL-GEL AUTOCOMBUSTION METHOD

G. R. Azimova
Supervisor – PhD, Head of Lab. S. M. Zulfugarova
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS
H. Javid 113, Baku, Azerbaijan, AZ 1143, ezimova2015@gmail.com

It is clear that from the literature ferrites consist of iron oxide and metal oxide. Cobalt ferrite was obtained by various methods. These methods are such as hydrothermal, co-precipitation, solvothermal, ball milling method, microemulsion method, sol-gel combustion method and etc [1]. The sol-gel method is widely used among them. This method has many advantages. So that homogeneity, composition control, particle size can be well achieved by sol-gel autocombustion method [2].

Cobalt ferrite was synthesized by sol-gel technology with autocombustion. Cobalt nitrate $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ferric nitrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, citric acid ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) and ammonia have been used as starting materials for preparation of cobalt ferrite. Citric acid was taken as a fuel. Firstly, metal nitrates were dissolved in minimum amount of mixture solution of deionised water and citric acid was dissolved in a separate dish, finally three solutions are mixed in another dish. Morover, a small

Fig. 1. *Cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) obtained by sol-gel auto combustion method*

amount of ammonia was added to the solution in order to modify the pH value to about 7–8 [3]. Then solution was stirred on a magnetic stirrer heated for 1 hour. Continuously, after they were heated in a drying cabinet and at a temperature of 130–550 °C combustion occurred (Figure 1).

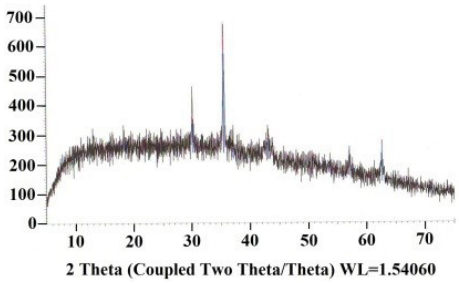


Fig. 1. *Diffractogram of cobalt ferrite obtained by sol-gel combustion method*

The specific surface area of the obtained powder was determined by low temperature nitrogen adsorption by the BET method and as a result showed 12 m^2/g. X-ray phase analysis of the product was carried out on a Phaser D2 automatic diffractometer (Bruker).

X-ray phase analysis showed that following the results of the synthesis by the sol-gel method both ferrite $CoFe_2O_4$ is formed and cobalt iron oxide ($Co_{0.745}Fe_{1.255}O_4$), ($Co_{0.255}Fe_{0.745}O_4$) (Figure 2).

References

1. *Richa S and Yadav B. C. // Ferrite Materials: Introduction, Synthesis Techniques and Applications as Sensors. International Journal of Green Nanotechnology, 2012. – Vol .4. – P. 141–154.*
2. *Danks A. E., Hall S. R., Schnepp Z. // The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. – Mater. Horiz, 2016. – Vol. 3. – P. 91–112.*
3. *Tianfu Huang, Zehai Qiu, Zhibiao Hu, Xiaochun Lu // Novel method of preparing hierarchical porous $CoFe_2O_4$ by the citric acid-assisted sol-gel autocombustion for supercapacitors. Journal of Energy Storage, 2021. – Vol. 35. – P. 102286.*

CALCULATION OF THE EQUIPMENT OF THE SEPARATION UNIT FOR THE PRODUCTS OF PROCESSING THE STRAIGHT-RUN DIESEL FRACTION ON A ZEOLITE CATALYST

N. S. Baghdasaryan, A. A. Altynov, I. A. Bogdanov
Scientific adviser – engineer A. A. Altynov
Linguistic advisor – researcher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, 10030077@mail.ru

Product fractionation column is a part of almost every unit where catalytic processes are implemented.

At the first stage of work, the straight-run diesel fraction was processed on a zeolite catalyst in order to improve low-temperature properties. However, a product with a wide fractional composition was obtained, including gasoline, kerosene and diesel fractions.

In this connection, the aim of this work is to calculate the fractionation column for the products of processing the straight-run diesel fraction on a zeolite catalyst. The column provides separation into three narrow fractions: 1) the initial boiling point – 140 °C (gasoline fraction); 2) 140–240 °C (kerosene fraction); 3) 240 °C – end boiling point (diesel fraction).

Table 1. Characteristics of the technological flow

Characteristic	UM	Value
Density at 15 °C	g/cm^3	0.8254
Viscosity dynamic at 15 °C	cP	1.7074
Density at 20 °C	g/cm^3	0.8204
Viscosity dynamic at 20 °C	cP	1.4914
Fractional composition		
initial boiling point	°C	38
10 % vol.		90
20 % vol.		156
30 % vol.		187
40 % vol.		220
50 % vol.		250
60 % vol.		274
70 % vol.		299
80 % vol.		329
90 % vol.		335

Table 2. Characteristics of the fractionation column

Characteristic	UM	Value
Number of trays	items	73
Column diameter	mm	2800
Pressure in the column	kPa	350
Column top temperature	°C	155.5
Column bottom temperature	°C	354.5

The characteristics of the technological flow for the rectification column (a product of processing the straight-run diesel fraction on a zeolite catalyst) are presented in Table 1.

In the process of work, technological, thermal, constructive and mechanical calculations were made. Part of the calculations was carried out using the UniSim Design software [1]. In accordance with the calculations made, a project of a fractionation column with valve plates was developed. The characteristics of the column are presented in Table 2.

Table 3. Composition of the output products of the column in mass fractions

Fraction, °C	Initial boiling point – 140 °C	140–240 °C	240 °C – end boiling point
45	0.1167	0.0020	0.0000
59	0.1721	0.0038	0.0000
73	0.1099	0.0032	0.0000
87	0.1097	0.0043	0.0000
101	0.1072	0.0058	0.0000
115	0.1058	0.0086	0.0000
129	0.1008	0.0137	0.0000
143	0.0858	0.0249	0.0000
158	0.0614	0.0571	0.0000
172	0.0283	0.1123	0.0000
185	0.0022	0.1357	0.0011
199	0.0001	0.1148	0.0040
213	0.0000	0.1068	0.0120
227	0.0000	0.0849	0.0277
241	0.0000	0.0579	0.0476
255	0.0000	0.0432	0.0711
269	0.0000	0.0345	0.0864
283	0.0000	0.0285	0.0903
297	0.0000	0.0234	0.0846
311	0.0000	0.0200	0.0790
329	0.0000	0.0444	0.1871
335	0.0000	0.0360	0.1541
354	0.0000	0.0138	0.0615
366	0.0000	0.0102	0.0465
381	0.0000	0.0056	0.0260
395	0.0000	0.0045	0.0208

Considering the number of trays and the accepted inter-tray distance of 600 mm, the height of the column was 49 meters. The composition of the obtained products is presented in Table 3.

With the unit capacity of 100 m^3/h by feedstock, the yield of the gasoline fraction is – 9 m^3/h, kerosene fraction – 27 m^3/h, diesel fraction – 64 m^3/h.

References

1. *Budnik V. A. // Methodical manual for the program of training students of technological disciplines work in the environment «Hysys», 2010. – P. 28.*

ABOUT THE PARAMETERS INFLUENCE ON THE BIODIESEL SYNTHESIS

N. E. Belozertseva
Scientific adviser – PhD, associate professor M. V. Kirgina
Linguistic advisor – PhD-student N. E. Belozertseva

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, belozertsevanatasha@mail.ru

The development of the alternative energy segment is becoming the most relevant in the world today. The main influence on this shift in the interest of the scientific community is determined by the importance of the traditional motor fuels environmental component, in particular diesel fuels (DF).

Now, the entire world community is working to reduce exhaust gases emissions when using traditional petroleum fuel [1]. The biocomponents involvement in the diesel fuel composition, for example biodiesel fuel (BioDF) will help significantly in this matter [2].

However, the possibility of BioDF obtaining, with the best physicochemical characteristics, has not been fully studied to date due to the lack of a combined approach to varying the synthesis parameters.

In the course of the work, using the example of obtaining BioDF by the transesterification reaction from sunflower oil, the main significant parameters were varied, such as: catalyst concentration (0.5–2.0 % by oil weight), transesterification reaction time (0.5–2.0 hours), the vegetable oil: ethyl alcohol ratio (1 : 3 – 1 : 12) and the reaction temperature (30–60 °C).

After the BioDF synthesis, the physicochemical and low-temperature characteristics of the product were evaluated (if the product could be separated). Based on the data obtained, an analysis was made of the main synthesis parameters influence on the product quality and quantity.

Catalyst concentration

An increase in the catalyst concentration leads to an increase in the product viscosity and density, which is associated with the formation of saponification products in the catalyst excess presence. However, on the other hand, for BioDF obtained at a catalyst concentration of 2.0 %, a higher yield is observed compared to BioDF obtained at a catalyst concentration of 1.0 %, since an increase in the catalyst mass (up to a certain critical limit) makes it possible to increase the rate transesterification reactions.

Reducing the catalyst concentration below 1.0 % is inexpedient since the target product yield decreases and the separation of BioDF from the unreacted phase becomes more difficult.

Transesterification reaction time

An increase in the transesterification reaction time from 0.5 to 1.0 h leads to an increase in the target product yield since the reaction proceeds most completely. This trend is accompanied by a decrease in the BioDF viscosity and a slight increase in density. A further increase in the duration of the reaction leads to a decrease in the product conversion due to the saponification products formation.

Vegetable oil: ethyl alcohol ratio

With an increase in the initial reagent's ratio from 1 : 6 to 1 : 12, a decrease in the product viscosity and density is observed, as well as a decrease in the BioDF yield. This improvement in physicochemical characteristics is explained by increasing in the oil: ethanol ratio, the chemical equilibrium of the transesterification reaction shifts towards the products. However, at the same time, an increase in the oil: ethanol ratio makes it difficult to separate the products and separate the by-product – glycerol, which leads to a decrease in the BioDF yield.

Transesterification reaction temperature

An increase in the reaction temperature from 30 to 60 °C leads to a significant increase in the product viscosity and density, while the BioDF yield decreased. This is since it is advisable to increase the transesterification reaction temperature up to a certain critical value. Carrying out the reaction at a temperature above the critical one leads to a decrease in the BioDF yield due to increased formation of saponification products and evaporation of the alcohol used.

References

1. *Markov V. A., Devyanin S. N., Semenov V. G., Shahov A. V., Bagrov V. V. Ispol'zovanie rastitel'nyh masel i topliv na ih osnove v dizel'nyh dvigatelyah: Monografiya. – M., 2011. – 536 p.*
2. *Belozertseva N. E., Bogdanov I. A., Balzhanova A. T., Torchakova O. M., Sosnina D. V., Belinskaya N. S., Kirgina M. V. // Chemistry for Sustainable Development, 2020. – Vol. – 28. – № 2. – P. 128–137.*

THERMOCHEMICAL AND ULTRASONIC PRETREATED HYDROLYTIC LIGNIN AND POTENTIAL SOURCE AS BIOFUEL ADDITIVE

H. Ben Ahmed, E. A. Voloschuk
Scientific Supervisor – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor E. I. Lesik
Siberian Federal University
79 Svobodny pr., 660041 Krasnoyarsk, Russia, kbenakhmed@sfu-kras.ru

In recent decades, the increasing concern on the decreasing of fossil energy resources like oil and has put considerable interest in lignocellulosic material exploitation as a renewable source of biofuels and biochemicals specially in Siberian region.

The studies were carried out according to the state assignment Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the project "Development of a set of scientific and technical solutions in the field of creating biofuels and optimal biofuel compositions, providing the possibility of transforming consumed types of energy in accordance with trends in energy efficiency, reducing the carbon footprint of products and using alternative fuels to fossil fuels" (Contract FSRZ- 2021-0012) in the scientific laboratory of biofuel compositions of the Siberian Federal University, created as part of the activities of the Scientific and Educational Center "Yenisei Siberia".

Lignin is a complex polymer compound that is a mixture of aromatic polymers predominantly consisting of phenylpropane monomers. Hydrolytic lignin is formed in quantities of 30–40 % of wood raw materials as the result of hydrolysis under severe thermochemical conditions.

Recently, intensification processes have got significant attention for lignin valorization. Non-conventional technologies such as Ball milling, Ultrasounds (US) and Microwaves (MW) have recently shown promising results in biomass exploitation [1]. Their capacity of generating specific high-energy at a microenvironmental level showed a certain efficiency in pretreatment processes of lignocellulosic material.

This study is focusing on the combination of conventional thermochemical and non-conventional ultrasonic pretreatment on the physicochemical characteristics of hydrolytic lignin.

For this purpose we carried different combination of chemical alkaline and cavitation treatment using - an ultrasonic homogenizer Bandelin SONOPULS HD 2200, with an operating frequency of 20 kHz.

- 1 g of a sample of lignin; 100 ml of distilled water; exposure time 15 minutes; exposure power 200 W;
- 1 g of a sample of lignin; 100 ml alkaline solution (8 % sodium hydroxide and 5 % hydrogen peroxide); exposure time 15 minutes; exposure power 200 W;
- 5 g of a sample of lignin; 100 ml alkaline solution (8 % sodium hydroxide and 5 % hydrogen peroxide); processed 12 hours at 110 °C.

Next, the samples were dried at a temperature of 100 °C to a constant weight and used to study the structure and properties of the modified hydrolysis lignin.

The analysis of the different infrared spectrometrogram shows that ultrasonic treatment of hydrolytic lignin for 15 minutes does not lead to significant changes in the structure of hydrolytic lignin. Alkaline treatment in the presence of hydrogen peroxide of hydrolytic lignin at a temperature of 110 °C for 12 hours and ultrasonic treatment for 15 minutes with the introduction of similar concentrations of alkali and hydrogen peroxide during treatment leads to significant changes in the structure of lignin associated with the ongoing processes of condensation of lignin molecules and growth OH groups.

It is known that mechanochemical treatment leads to an increase in the surface area of the treated solid, which is often considered as the reason for the increase in reactivity. A major role in ensuring optimal properties of the surface

To confirm the influence of the different treatment on the particles stability and size we decided to carry an acoustic and electroacoustic spectrometer DT1202, Dispersion Technologies, and a Turbiscan LAB analysis.

Laboratory studies have shown that the optimal GL parameters are observed after warming up at a temperature of 110 ℃ for 12 hours and an exposure of 15 min to an ultrasonic treatment allow as to intensify the effect of the alkaline-peroxide treatment.

In conclusion we can say that a combination of conventional and unconventional pretreatment of the hydrolytic lignin can significantly change the chemical structure increasing the phenolic endings of the macromolecule in addition to an optimization in particle size and stability of the lignin.

These results confirm the effectivity of the heterogenous pretreatment and allow us to continue this study increasing the potential of hydrolytic lignin as source of phenolic antioxidant and aromatic groups after a catalytic conversion [2].

References

1. *Acciardo E., Tabasso S., Cravotto G., Bensaid S. // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2022. – V. 171. – https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108732*
2. *Song W.-L., Dong Q., Hong L., Tian Zh.-Q., Tang L.-N., Haoa W., Zhang H. // RSC Advances, 2019. – V. 9. – P. 31070–31077.*

ANALYSIS OF THE PRODUCTS COMPOSITION OBTAINED ON ZEOLITE FROM VARIOUS STRAIGHT-RUN DIESEL FRACTIONS

I. A. Bogdanov, A. A. Altynov
Scientific supervisor – Associate Professor M. V. Kirgina
Linguistic advisor – researcher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30, bogdanov_ilya@tpu.ru

For the most effective control and management of catalytic processes used in the oil refining industry, a deep understanding of the chemical transformations of hydrocarbons occurring during these processes is necessary.

For new, developing processes, this problem is particularly relevant. The first step in studying the chemistry of any chemical technological process and understanding the mechanisms of reactions is a thorough study of the composition of the used feedstock and the obtained products.

In this work, the group hydrocarbon composition of feedstock and products of the processing on zeolite of various straight-run diesel fractions is investigated. The process was carried out on a laboratory catalytic unit at a temperature of 375 °C, a pressure of 0.35 MPa, a volumetric flow rate of 3 h^{-1}. The group hydrocarbon composition of feedstock and products was determined by the aniline method [1]. The results are shown in Figure 1.

From the results presented in Figure 1, it follows that in all straight-run diesel fractions used as process feedstock, paraffins are the predominant group of hydrocarbons, and their content in all samples is half or more. In most samples, aromatic hydrocarbons take the second place in terms of content, naphthenes make up the smallest part.

Considering the composition of obtained products, it should be noted that aromatic hydrocarbons are the predominant group of hydrocarbons, paraffins occupy the second place, and naphthenes account for the smallest part.

Thus, it can be seen that paraffin hydrocarbons are converted either into naphthenic hydrocarbons or into aromatic hydrocarbons during the processing process on a zeolite catalyst. The greatest reduction in the content of paraffins as a result of processing on zeolite was achieved for Feedstock 1, the smallest for Feedstock 4.

Since there are no metal centers in the zeolite catalyst used (zeolite ZSM-5 of the KN-30 brand), the formation of aromatic hydrocarbons cannot proceed through dehydrocyclization reactions. A probable way to form aromatic hydrocarbons in this

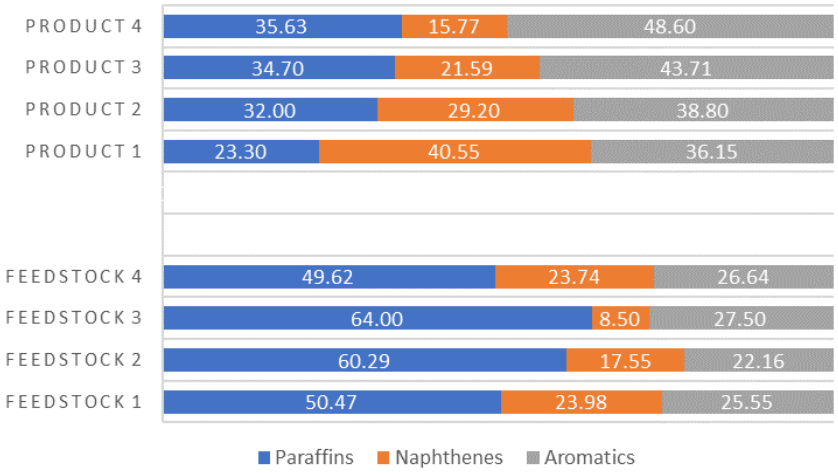


Fig. 1. *Group composition of feedstock diesel fractions and products obtained by their processing, % wt.*

case is the transfer of hydrogen in olefins formed during cracking reactions. A probable method of naphthenes formation is reactions of diene synthesis, involving olefins and diolefins formed during cracking.

The predominance of diene synthesis reactions for medium-distillate fractions is supported by the significant content of naphthenes in the resulting products. Moreover, even if there are not very many naphthenes in the feedstock (Feedstock 3), the content of this hydrocarbons group in the product exceeds 20 % wt.

References

1. *ASTM D611-12(2016) Standard Test Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents, URL: https://www.astm.org/d0611-12r16.html. Date of access 15.02.2022.*

DEVELOPMENT OF NON-STATIONARY MODEL OF PYROLYSIS

A. Bunaev, I. Dolganova, I. Dolganov
Scientific advisor – Candidate of Technical Sciences., research associate of Division for Chemical Engineering, I. Dolganova
National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Lenina ave., 43A, 634034, aiurbunaev@gmail.com

Polymers are one of the main components of almost any industrial products, as well as consumer goods. The raw materials for the production of polymers are alkenes, which are obtained mainly by the pyrolysis of hydrocarbon feedstock. However, coke deposits in the furnace coils during this process. The formation of coke leads to a decrease in the yields of target products, and the likelihood of accidents increases.

The purpose of this work is to optimize the process by controlling the rate of coking. This requires the development of a non-stationary model. It is based on a formalized reactions scheme shown in Figure 1.

Since the process is carried out at high temperatures, decomposition reactions prevail over saturation and decyclization ones. That is, for any K_i for which K_{-i} exists, $K_i >> K_{-i}$.

The model first calculates the reaction rate constants at the current time, at the current point of the pyrolysis coil:

$$K_{j,t,l} = K_{0j} \cdot \frac{P_{0\,t,l}}{T_{t,l}^{\,2}} \cdot exp\left(\frac{-E_j}{RT_{t,l}}\right), j \in \{1...172\}$$

Next, the reaction rates are calculated at a given point in the coordinate plane, where the axes are astronomical time and distance from the entrance to the coil. Finally, the rates of change in the concentrations of the components are calculated as the sum of the corresponding reactions:

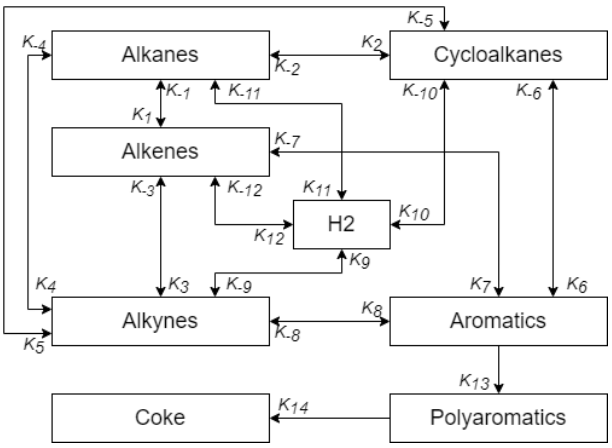


Fig. 1. *Formalized reaction scheme of the pyrolysis process*

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dC}{dl} \cdot u = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,t,l} \cdot \prod C_{i,t,l}^{a_{j,j}}$$

Thus, using the method of finite differences, an explicit expression is derived for calculation of the component's concentration at certain point on the mentioned coordinate plane:

$$C_{i,j} = \left(\frac{\Delta l}{u}\right) \cdot \left(\sum W - \frac{1}{\Delta t} \cdot C_{i-1,j+1} + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta l}\right) \cdot C_{i-1,j}\right)$$

Coke concentration is calculated as follows [1]:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dC}{dl} \cdot u = \sum W - R_S$$

R_S is polyaromatic components' sedimentation rate towards the wall area of the pyrolysis coil from the reaction stream:

$$R_S = \frac{0{,}023}{(0{,}25 \cdot \pi)^{0,8}} \cdot \left(\frac{G^{0,8} \cdot \mu^{0,2} \cdot \omega_{\text{масс.}}}{D^{1,8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{\text{CM}}}\right)$$

Thus, using the implemented part of the model, changes in the concentrations during the flow through the furnace coil of ethylene and propylene were calculated. The results are shown in Figure 2. In the virtual product stream, the concentrations were 0.027 mol/l for ethylene and 0.008 mol/l for propylene. Relative errors in comparison with the real values from a certain enterprise are 10 % and 20 %, respectively.

Large errors are due to the fact that the geometric parameters of the real coil are not fully known, as well as the lack of a mechanism within the model that takes into account the effect of the coke layer on heat transfer from the burning fuel to the reaction mixture.

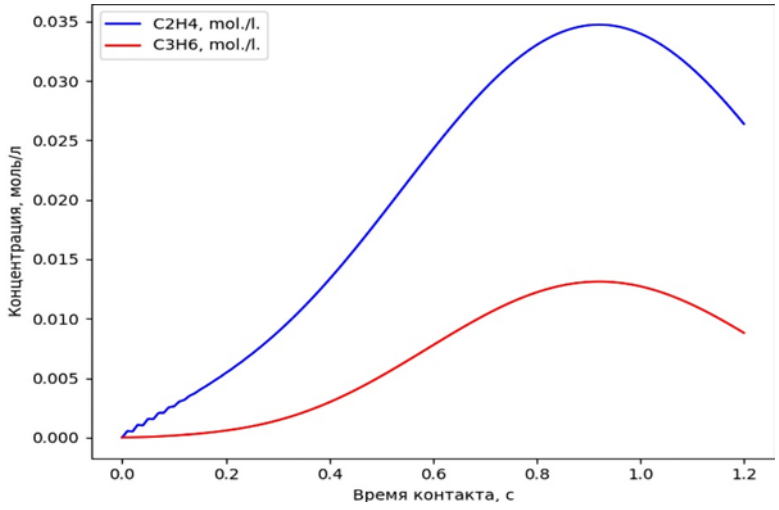


Fig. 2. *Dynamics of ethylene and propylene concentrations*

References

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

MATHEMATICAL MODELLING OF THE PROCESS OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS CONVERSION INTO LIQUID HYDROCARBONS

V. V. Bykova, N. S. Belinskaya
Research Advisor – Candidate of Engineering Sciences, Research Associate N. S. Belinskaya
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30, belinskaya@tpu.ru

Combustion of associated petroleum gas is a source of VOC, CO, CO_2, polyaromatic hydrocarbons, sulfur oxides, nitrogen oxides and soot, which are environmental pollutants that directly and indirectly affect climate change. In this regard, new environmental regulations and tendencies in the sustainable utilization of natural resources have recently attracted the attention of researchers around the world, as well as forcing the oil industry to rationally utilize of by-products.

Zeolites used as catalysts in oil and gas processing have such advantages as high activity and low cost [1, 2]. Obtaining aromatic hydrocarbon components via catalytic processes using zeolite catalysts can become an alternative to the combustion o associated petroleum gas.

The purpose of the work is to develop a mathematical model for the process of converting associated petroleum gas.

Based on literature sources and the quantum-chemical calculations of the thermodynamic properties of molecules and reaction parameters, a formalized transformation scheme was drawn up, shown in Figure 1.

Thus, the transformation scheme takes into account 5 groups of components, 1 individual substance, 3 reversible reactions and 1 irreversible reaction.

On the basis of the presented conversion scheme, a system of equations of a mathematical model and a program containing an algorithm for solving the mentioned system of equations were compiled.

Using the developed model, a study was made of the effect of temperature on the content of various groups of substances in the product of associated petroleum gas conversion within the range of 515–525 °C with a step of 5 °C (Table 1).

Table 1. The influence of temperature on the content of various groups of substances in the product of the process of associated petroleum gas conversion

Content, % wt.	Temperature, °C		
	515	520	525
Paraffins	59.47	52.45	45.35
Aromatics	35.78	42.36	48.93
Hydrogen	3.82	4.08	4.32

The obtained results show that a rise in the process temperature provides the rise in the target product yield (aromatic hydrocarbons), as well as the hydrogen yield, which is also a valuable product of the process under consideration. However, it is vital to consider that an increase in temperature results in the increase in rate of formation of both aromatic compounds and hydrogen increases, but, on the other hand, it promotes rise in coke formation rate, which in turn promotes to the deterioration of the catalyst activity, and, as a result, to the decrease in the target product yields.

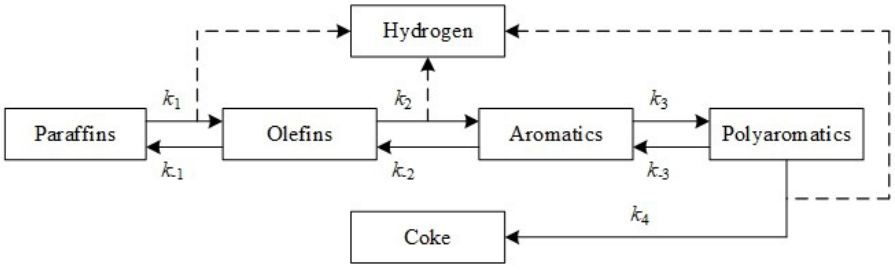


Fig. 1. *Formalized conversion scheme of associated petroleum gas on a zeolite catalyst*

References

1. *Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Popok E., Kirgina M., Simakov D. S. A. Production of gasoline using stable gas condensate and zeoforming process products as blending components // Energy and Fuels, 2019. – V. 33. – № 5. – P. 4202–4210.*
2. *Kirgina M., Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Temirbolat A. Transformations of stable gas condensate hydrocarbons into high-octane gasoline components over ZSM-5 zeolite catalyst // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020. – Vol. 84. – Article number 103605.*

COMPARISON THE EFFECT OF THE VACUUM GASOIL AND HIGH-PARAFFIN FRACTION ADDITION ON THE EFFECTIVENESS OF THE DEPRESSOR

A. O. Efanova, I. A. Bogdanov

Scientific supervisors – researcher of Division for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30, aoe4@tpu.ru

The active development of the Arctic and the northern territories of the Russian Federation leads to an increase in consumption and, accordingly, the need to produce diesel fuel capable of operating at low temperatures. In addition, for the smooth operation of the equipment, it is necessary that low freezing diesel fuel meets the requirements of the standard [1]. The most optimal and cost-effective way to achieve the necessary low-temperature properties of diesel fuel is the use of depressor additives.

In [2], it was found that when adding heavy components to the composition of diesel fuel with an additive, low-temperature proprties have a positive dynamic of changes.

The aim of this work is to compare the effect of the addition of vacuum gasoil and high-paraffin diesel fraction on the effectiveness of the depressor.

As samples for the study, 2 sets of diesel fuel blends with a depressor additive were used, which included a heavy component, namely a highly paraffin diesel fraction (1) and vacuum gasoil (2). The concentration of the depressor additive used was 0.6 ml per 100 ml of fuel, according to the recommendations from the manufacturer, the concentration of the heavy component was 0, 1, 3, 5 and 10 % vol.

To determine the effectiveness of adding vacuum gas oil and high-paraffin diesel fraction to blends of diesel fuel with a depressor additive, the cold filter plugging point (CFPP) was determined, according to the requirements of the standard [3]. The CFPP is strictly regulated by the standard [1].

Figure 1 shows the results of determining the CFPP of the studied samples.

According to the obtained data, it can be concluded that the addition of high-paraffin diesel fraction in concentrations of 1, 3 and 5 % vol. in the diesel fuel with a depressor additive have a positive effect. The maximum CFPP depression for the first set of diesel fuel blends with an additive is 7 °C.

Concentrations of vacuum gasoil equal to 1, 3 and 5 % vol. do not give significant changes in the low-temperature characteristic. The addition of vacuum gasoil at a concentration of 10 % vol. is impractical, since there is a deterioration of CFPP. The reason for this trend is the positive values of the CFPP of vacuum gasoil, the proportion of which in the studied blend becomes significant.

Thus, the greatest positive effect on CFPP is observed when adding a highly paraffin diesel fraction at a concentration of 5 % vol., in addition, the resulting blend, in contrast to the substandard source fuel, meet the requirements to the summer grade of diesel fuel according to CFPP [1].

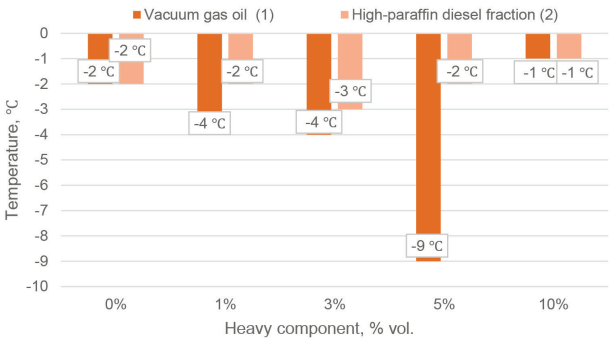


Fig. 1. *Results of the studied samples CFPP determination*

References

1. *USS 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications. – M.: Standartinform, 2014. – 12 p.*
2. *Bogdanov I. A. et al. Expansion of the raw material base of diesel fuel production by involving heavy diesel fraction and using low-temperature additives // Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices, 2020. – № 3. – P. 10–16.*
3. *USS EN 116-2013 Diesel and domestic furnace fuels. Method for determining the maximum temperature of filterability. – M.: Standartinform, 2013. – 28 p.*

FINNED-PLATE RADIATORS AS A PERSPECTIVE ADSORBER-HEAT EXCHANGER FOR ADSORPTION HEAT TRANSFORMATION

A. D. Grekova[1], V. V. Nikulin[2], I. O. Krivosheeva[1], S. V. Strelova[1]
Scientific supervisors – Dr. L. G. Gordeeva[1]

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
Lavrentieva Ave. 5, Novosibirsk, Russia, 630090, grekova@catalysis.ru

[2]Novosibirsk State University
Pirogova str., Novosibirsk, 630090, Russia, v.nikulin@g.nsu.ru

Adsorption heat transformation is energy-saving technology allowing to use the energy from alternative energy sources (e. g. solar, geothermal, waste heat produced by transport and industry) [1]. The principle of the technology is the reversible sorption/desorption process. The main parts of an adsorption heat transformer are condenser, evaporator, and "adsorbent-heat exchanger" (Ad-HEx) with the adsorbent. The porous adsorbent can be dried by the energy of an alternative source. Connection of dry adsorbent with evaporator leads to cold generation. Then adsorbent can be regenerated using the same source of energy, vapour will condensate in the condenser. According to this way, different cycles of air conditioning and ice-making can be organized. For example, waste heat dissipated by the engine of a fishing vessel can provide freezing of fish [2]. The heat dissipated by the locomotive engine can support air conditioning for the driver's cab [3]. The study of various configurations of the Ad-Hex under the conditions of the working cycles of the AHT is necessary to identify the optimal geometry of the heat exchangers, which makes it possible to create the most compact AHT of interest to the consumer. One of the most promising working pairs for air conditioning adsorption cycle organization is composite LiCl/silica gel-methanol [4]. The dynamic experiments in the flat layer approximation demonstrate specific cooling power (SCP) up to 0.4–2.5 kW/kg [4]. This value of SCP seems very impressive, unfortunately, values of SCP obtained in real AHTs are much lower 0.2–0.3 kW/kg [5]. One of the most important factors affecting AHT efficiency is heat transfer in the system, which is a function of geometrical parameters of the Ad-Hex. The study of various Ad-HEx configurations under typical working conditions of the AHT cycles is aimed to identify the optimal HEx geometry, which makes it possible to select/design the most compact and efficient Ad-HEx.

Small pieces of the plate-fin core of 9 different commercial radiators were used for investigations. The geometry of the plates and fins was studied in details with use of optical microscope. Fluid-to-metal, fluid-to-fluid heat transfer coefficients, as well as the global *UA* coefficient were estimated theoretically for all 9 cores under the assumption of stabilized laminar fluid flow [6]:

$$UA = S_{pr} \bullet \left[\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_2(1 + E(k-1))} \right]^{-1} \quad (1)$$

where S_{pr} – primary surface (m^2), α_1 and α_2 – heat transfer coefficients water-metal plate and metal plate-adsorbent respectively ($W/(m^2 \bullet K)$), λ_w – thermal conductivity of adHex material ($W/(m \bullet K)$), δ_w – thickness of the wall AdHex channel, (m), E – fin efficiency factor, k – the ratio of the primary and secondary surface of the AdHex to the primary surface. Experimentally the global heat transfer coefficient *UA* for small Hexes was measured using the MTD method. The performance of Ad-Hexes under the conditions of the typical adsorption cooling/heating cycles was studied with use of the thermal response method.

The heat transfer coefficients at the water-metal and metal-air interfaces are calculated for all samples. The dependences of the heat transfer value on the geometrical parameters of the Ad-Hex (the thickness of the secondary heat-conducting surface, the height of the fins, etc.) are obtained. The values of heat transfer are measured and the correlation between experimental and calculated data is shown. Heat exchangers with various geometries have been tested under adsorption cooling/heating cycles.

It is shown that the approximation of a flat wall with straight fins of a constant cross-section can be used to evaluate the efficiency of using a given geometry for the AHT process.

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Science Foundation (project №21-79-10183).

References

1. *Meunier F. // Appl. Therm. Eng., 2013. – V. 61. – P. 830-6.*
2. *Wang L. W. // Energ. Conv. & Manag, 2004. – V. 45. – P. 2043–2057.*
3. *Jiangzhou S. // Energ. Conv. & Manag, 2005. – V. 46. – P. 1655–1665.*
4. *Gordeeva L. G. // Energy, 2011. – V. 36. – P. 1273–1279.*
5. *Gordeeva L. // Ind. & Eng. Chem. Res., 2009. – V. 48. – P. 6197–6202.*
6. *Avchukhov V. V. Problem book on heat and mass transfer processes. – M.: Energoatomizdat, 1986. – P. 15.*

REGULARITIES OF THE DEPRESSOR CONCENTRATION EFFECT ON THE EFFECTIVENESS OF ITS ACTION FOR THE DIESEL FUEL OF VARIOUS COMPOSITION

R. E. Kern, I. A. Bogdanov
Scientific adviser – PhD, associate professor M. V. Kirgina
Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, regina.kern98@gmail.com

The use of diesel fuel (DF) is steadily increasing every year. High consumer demand is explained by a wide area of DF consumption: various types of transport, large-capacity vehicles, and different equipment. For most of Russia, where diesel fuel is used, harsh climatic conditions are characteristic, therefore, it is necessary to improve the low-temperature properties of DF. The most modern and effective way is to add a pour point depressant (PPD) in certain concentrations in DF.

The purpose of this work is to study the regularities of the PPD concentration influence on its effectiveness for DF of various compositions.

For the study, blends of two DF samples (DF-1 and DF-2) with PPD at concentrations of 0.5/1/2/5 c.u. (c.u. – concentration recommended by the manufacturer). The volume of c.u. is 0.2 ml per 100 ml of DF. The compositions of DF-1 and DF-2 were also studied. The research's results are introduced in table 1.

For the initial samples and the resulting blends, according to standards [1] and [2], the cloud point (CP) and pour point (PP), as well as the cold filter plugging point (CFPP), were determined. The results are introduced in table 2.

Based on table 2, for DF-1 and DF-2, an increase in the depressant concentration leads to a significant decrease in CFPP, and the CP values vary within the allowable measurement error. For

Table 1. The composition of DF-1 and DF-2 samples

Characteristic	Unit	DF-1	DF-2
Sulphur content	mg/kg	2865	516
Cetane index	points	50.7	51.4
Fractional composition			
initial boiling point	°C	149	118
10 % vol.		170	199
50 % vol.		242	270
90 % vol.		348	310
Paraffin content	% mass	60.29	53.26
Naphthenes content		17.55	24.64
Aromatic hydrocarbons content		22.16	22.09

Table 2. Low temperature properties of DF-1 and DF-2 samples

Samples	Concentration, common units														
	0			0.5			1			2			5		
	Characteristics, °C														
	CP	CFPP	PP	CP	CFPP	PP	CP	CFPP	PP	CP	CFPP	PP	CP	CFPP	PP
DF-1	0	0	–17	0	–1	–15	–2	–3	–20	–1	–5	–53	–1	–9	–48
DF-2	–12	–19	–22	–9	–20	–21	–9	–22	–24	–10	–27	–56	–9	–31	–60

the DF-1 sample, with an increase in concentration to 2 c.u. there is a significant decrease in PP, but at a concentration of 5 c.u. the PP increases by 5 °C, therefore there is a deterioration in PP. For DF-2, on the contrary, at a concentration of 5 c.u. the smallest value of PP is fixed.

Different trends in the influence of the PPD concentration possibly due to the difference in the compositions of DF. DF-1, according to table 1, contains more paraffin, which has the most influential on the low-temperature characteristics of DF. It is also known that depressants themselves in high concentrations are able to form spatial structures. Therefore, the increased content of paraffin and depressant in DF-1 at a concentration of 5 c.u. leads to the deterioration of PP.

References

1. *USS 5066-91 "Diesel fuels. Cold filter method for determination of lowest filtering temperature". Available at: https://docs.cntd.ru/document/1200007918 (Accessed 26.02.2022).*
2. *USS 22254-92 "Motor fuels. Methods for determination of cloud, chilling and freezing points". Available at: http://docs.cntd.ru/document/gost-22254-92 (Accessed 26.02.2022).*

COMPARISON OF THE BIODIESEL FUEL PROPERTIES OBTAINED FROM PURE AND WASTE SUNFLOWER OIL

Y. S. Kokorina, A. I. Naurusov, E. S. Chebanova
Scientific supervisor – researcher I. A. Bogdanov
Linguist – researcher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
ain12@tpu.ru

Biodiesel is a relatively new type of fuel that can serve as an alternative to petroleum diesel fuel.

There are three generations of biofuels. This work study the properties of first generation biofuels (obtained from pure sunflower oil) and second generation biofuels (obtained from waste sunflower oil). The production of biofuels is based on a process called transesterification [1].

The methodology of obtaining biodiesel from pure and waste oil is the same. The difference is in the preparation of feedstock. The waste oil must be filtered.

The method of synthesis is as follows: the feedstock with a mass of 475.00 gram needs to be heated uniformly to a temperature of 45 °C with an electric stove and continuously stirring with a stirrer. Then dissolve an alkaline catalyst (sodium hydroxide) with a mass of 8.32 gram in ethyl alcohol with a mass of 138.00 gram and add the solution to the feedstock. The reaction time is 1 hour [2, 3].

Next, add 92.90 gram of glycerin to the resulting reaction blend, after the resulting blend is placed in a separating funnel on a day for settling.

One day later, the upper separated phase is taken and evaporated under vacuum at a temperature of 49 °C for 1 hour on a rotary evaporator, unreacted ethyl alcohol is distilled off.

Using this method, biodiesel was obtained from waste and pure sunflower oil. The yield of biodiesel

Table 1. Density, dynamic and kinematic viscosity of obtained biofuel samples

Biodiesel	Density at 15 °C, gm/cm^3	Viscosity at 20 °C	
		Kinematic, mm^2/s	Dynamic, mPa/s
From pure oil	0.8881	15.195	13.495
From waste oil	0.8908	14.345	12.779

from pure oil was 371.60 gram, and from waste oil was 237.80 gm.

The results of determining the density, dynamic and kinematic viscosity of the obtained biodiesels are presented in table 1.

Also, for the obtained biofuels using a low-temperature cryostat, the cloud point and pour point were determined. The results are presented in a table 2.

Table 2. Low-temperature properties of obtained biofuel samples

Biodiesel	Cloud point, °C	Pour point, °C
From pure oil	–3	–8
From waste oil	–3	–4

From the results presented in tables 1 and 2, it can be seen that biofuels synthesized from waste oil have a higher density value and, accordingly, a worse pour point, but lower viscosity compared to biodiesel obtained from pure oil.

Based on the obtained results, it can be concluded that the second-generation biodiesel is comparable in characteristics to the first-generation biodiesel, which makes used vegetable oils a promising feedstock for producing renewable and environmentally friendly fuel.

References

1. *Erdiwansyah Mamat R., Sani M. S. M., Sudhakar K., Kadarohman A., Sardjono R. E. A review of higher alcohols and biodiesel as alternative fuels in engines // Energy Reports, 2019. – Vol. 5. – P. 467–479.*
2. *Balzhanova A. T. Study of the influence of raw materials and synthesis parameters on the characteristics of biodiesel fuel: bachelor's work / A. T. Balzhanova; National Research Tomsk Polytechnic University (TPU), Engineering School of Natural Resources (ESNR), Department of Chemical Engineering (DCE); supervisor. M. V. Kirgina, Tomsk, 2020.*
3. *Y. S. Kokorina, E. S. Chebanova, A. I. Naurusov Synthesis of biodiesel fuel from waste oil // Chemistry, Physics, Biology, Mathematics: theoretical and applied research: collection of papers on the materials of the LV International Scientific-Practical Conference, Moscow, December 14, 2021. – Moscow: Limited Liability Company "Internauka", 2021. – P. 58–61.*

OPTIMIZATION OF COLUMN FOR ORGANIC CONTAMINANTS ELIMINATION FROM BRINE WASTEWATER

P. I. Kulchakovsky[1,2]
Scientific supervisor – Candidate of Engineering Sciences, Research Associate, N. S. Belinskaya[1]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

[2]NIOST LLC
Tomsk, 2 bld. 270 Kuzovlevsky trakt, kulchakovskiypi@niost.sibur.ru

Many chemical productions that utilize acids as catalysts or raw materials such as production of acrylates, plasticizers, isocyanates and other have a neutralization and washing stage to remove product salts and unreacted base substances. It is well known that solubility of organic substance decries significantly in brine streams because of salting out effect but wastewater still contain organic contaminants.

Thus methylene diphenyl diisocyanate (MDI) based synthesis of polyisocyanates includes polyamine production stage at which contaminated with organic substances wastewater stream is formed. Main stream impurity is aniline that is used in excess quantity in reaction:

$$(n + 1)C_6H_5NH_2 + nCH_2O \xrightarrow{HCl} [NH_2HCl –$$

$$– C_6H_4 – CH_2]n – C_6H_4 – NH_2HCl + nH_2O$$

In addition, aniline is used for methylene diphenyl diamine (MDA) extraction from wastewater.

Standard solution for brine stream utilization is discharge to sea or use as raw material for chlor-alkali process [1]. Regardless utilization way it is necessary to recover aniline from wastewater because in first case it is high toxic material and in second one total organic carbon (TOC) is strictly controlled as electrolysis requirement. It should also be noted that aniline is a value component and it losses is impractical for economical reason.

At the moment there are several methods for aniline treatment and some are under development but basic technique is rectification [2].

The purpose of the current work is to develop wastewater rectification block. It was done by the methods of modelling in Aspen Plus software with activity coefficient model elecNRTL.

Txxy equilibria calculated by elecNRTL was analyzed and compared with NIST database experimental data. Aniline concentration in raw material was compared with data of Dallos group [3] to con-

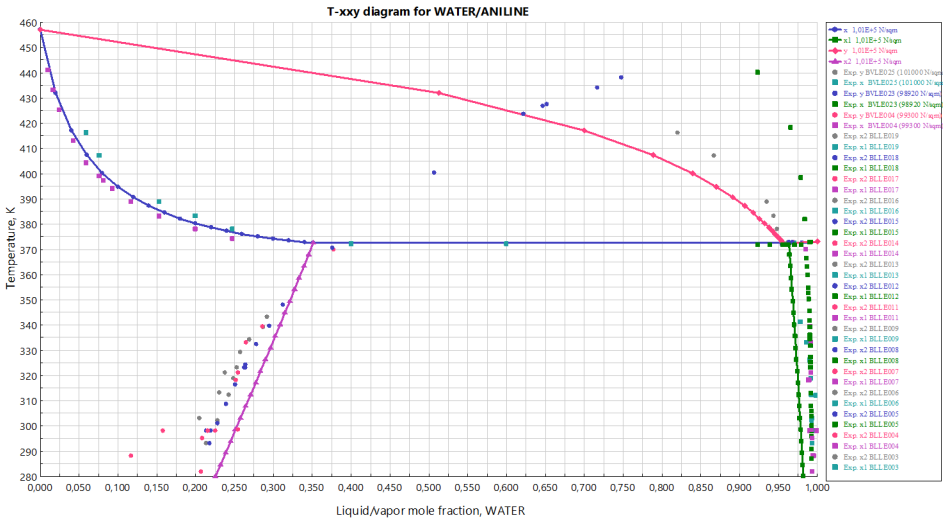


Fig. 1. *Vapor-liquid-liquid equilibria for aniline-water system*

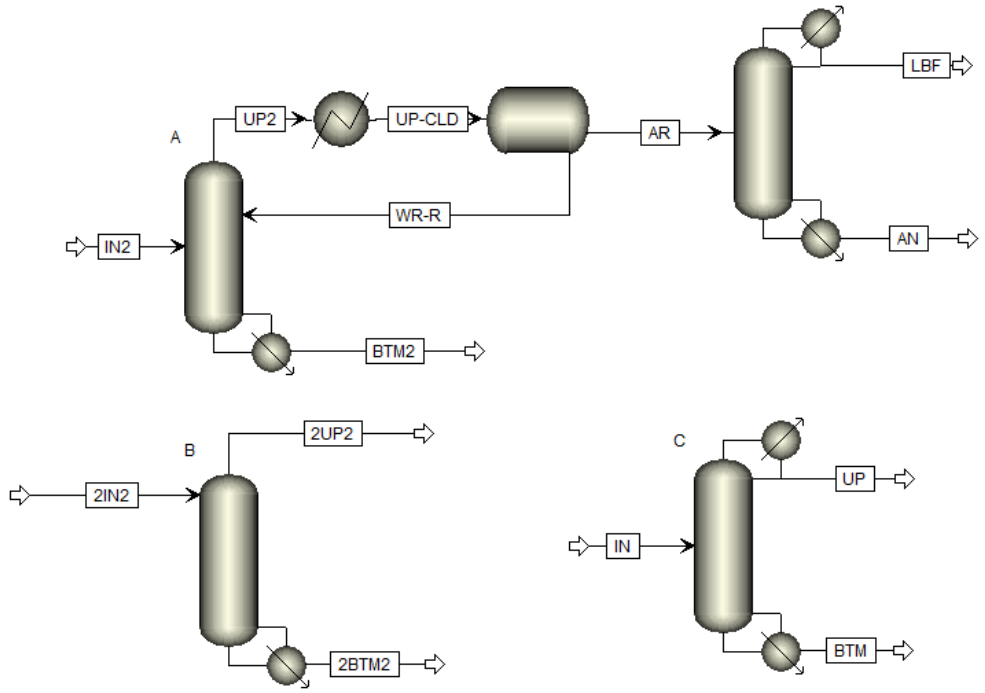


Fig. 2. *Wastewater treatment block. A – pure aniline separation, B – simple distillation, C – rectification*

sider salting out effect. In addition, different cases of rectification block organization was compared – from simple distillation to pure aniline separation and intermediate rectification that gives a possibility to determine specification of upper product stream. These variants are shown in fig. 2.

Rectification (C in fig. 2) is optimal for polyamine synthesis because it allows overhead product recycling and its utilization for washing stage. Thus, overall freshwater consumption by the technology could be minimized. For this case, optimal column number of stages and feed stage that allows minimizing reboiler heat duty was determined. Also column dimensions and hydraulics calculation was done for internals that are available in Aspen Plus database.

References

1. *Ding J., Hua W., Zhang H., Lou Y. // Journal of Cleaner Production, 2013. – Vol. 41. – P. 97–104.*
2. *Falcke H., Holbrook S., Clenahan I., et al. // Industrial Emission Directive 2010/75/EU. Best Available Techniques, 2017. – 693 p.*
3. *Dallos A., Imre O., Ratkovics F. // Fluid Phase Equilibria, 1983. – Vol. 11. – P. 91–102.*

STUDY OF CARBON NANOPOWDER FLUORINATION

D. S. Lobkov
Scientific supervisor – Candidate of Chemical Sciences, docent V. V. Shagalov
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, dsl14@tpu.ru

Fluorine and carbon compounds are widely used in industry, such as fluorolefins and freons. Fluorolefins are used as monomers for the synthesis of thermo- and chemically resistant polymers and copolymers, such as fluoroplasts and fluorocarbons, which have been widely used in engineering because of their properties. Freons, in turn, are used as refrigerants, feedstocks for industrial production of fluorolefins, for aerosols, etc. In addition, fluorocarbon compounds (perfluorocarbons) can potentially be used for terraforming, I don't know what makes them strategic substances.

These facts about fluorocarbon compounds make them quite important in technology and industry, so we decided to investigate the synthesis of new such substances, namely the possibility of creating a substance with the general formula CxFy, and $x \geq y$.

During the experiment, the carbon nanoparticle was fluorinated with elemental fluorine at a mass delivery rate of 1.4 g/h. The results are shown in Figure 1.

After interpolating the chart, the function is:

$$y = -0.151 \cdot \exp(-0.00276 \cdot x) + 0.2.$$

The order-one reaction graph and type-one adsorption isotherm can be described in terms of the time increase of the sample.

The general equation of reaction can be written as:

$$x\,C + y/2\,F_2 = CxFy.$$

The increase in mass of the sample is then equal to the mass of fluorine reacted at time t.

Then, by comparing the resulting equation with the general linear record of the first-order reaction equation, the reaction rate constant is 0.00214 s^{-1}.

The kinetic equation of adsorption curves is described by the equation:

$$a_1 = a_\infty (1 - \exp(-K \cdot t))$$

a_1, a_∞ – current and equilibrium absolute values of adsorption, respectively; K – adsorption coefficient [1].

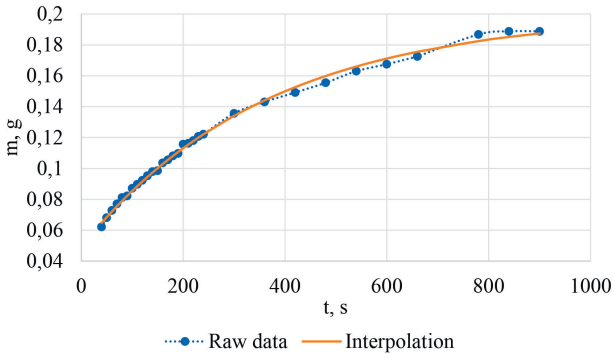


Fig. 1. *Graph of the relationship of the carbon mass increase with the reaction time*

Thus, it is difficult at the moment to judge the nature of the interaction. The results suggest that both chemical reaction and fluorine adsorption can be performed on the carbon surface. Further research will focus on the nature of the interaction and its properties and criteria. One such experiment will be a multi-temperature reaction kinetics study that classifies this interaction as chemical. In case of adsorption, the type and laws of adsorption (chemical or physical adsorption) must also be defined.

References

1. *Zhorov U. M. Research and Calculation of Oxidation and Sorption Processes. / U. M. Zhorov, A. A. Oproszko. – Grozny: Chechen-Ingush Book Publishing House, 1979. – P. 107.*

MODELING OF STABLE GAS CONDENSATE ZEOFORMING

D. M. Lukyanov, A. A. Altynov
Scientific supervisors – engineer of Division for Chemical Engineering A. A. Altynov
Linguistic advisor – researcher of Division for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

Tomsk polytechnic university
634050, Tomsk, Lenina Avenue, 30, dml4@tpu.ru

Nowadays, the oil refining industry produces a significant part of marketable products and semi-finished products, which constitute an important share of Russia's GDP. The production plants of this industry are usually based on catalytic chemical processes that use multicomponent mixtures of organic substances as feedstock.

Mathematical models of such processes, which sufficiently fully consider the process thermobaric conditions, the reactor's geometry, and the loss of catalyst activity, can provide significant support at the design stage.

This work describes the kinetic model development for the process of stable gas condensate on a zeolite catalyst. Gas condensate is a relatively light hydrocarbons that are in a supercritical state in reservoir conditions (in the gas phase). Stable gas condensate is obtained after removing light gases from gas condensate.

It is necessary to collect a theoretical and experimental information from the literature for the first developing stage of mathematical model. The collection of experimental data was carried out, which were obtained on a laboratory catalytic unit of a flow type. The information about feedstock composition and (or) the content of the main components in products are also required for developing a kinetic model.

The hydrocarbon blends compositions were described by a list including 50 components. Based on the complex analysis of materials, a formalized scheme of chemical transformations was compiled. This scheme represents 180 thermodynamically possible chemical reactions. The system of differential equations was written in Python to perform calculations according to the law of mass action.

Using the evolutionary algorithm proposed by John Holland in 1975 [1], the inverse kinetic problem was solved by selecting the rate constants values of chemical reactions, which are included as coefficients in the system of differential equations describing the reaction rates.

Kinetic constants were matched for experiment, which was carried out with technological parameters: temperature of 375 °C, pressure of 0.25 MPa, feedstock volumetric flow rate 2 h^{-1}.

Table 1. The group compositions of the product

Component group	Sample 1 (exp.)	Sample 1 (calc.)	Sample 2 (exp.)	Sample 2 (calc.)
isoparaffins	40.004	41.520	42.000	42.365
n-paraffins	24.101	24.497	30.551	26.204
olefins	2.197	2.283	4.984	2.201
aromatic compounds	24.136	22.587	13.291	21.240
naphthenes	9.554	9.112	9.175	7.991

The group compositions of the products calculated (calc.) in the developed model and obtained experimentally (exp.) by gas chromatography in accordance with [2] are presented in the table.

The sample 1 (exp.) composition of zeoforming products was used in for kinetic constants match. The resulting set of kinetic constants made it possible to calculate the concentrations in the product using the kinetic model. It can be seen that the composition presented in the group form describes the experiment with satisfactory accuracy. The error for individual pseudo-components for sample 1 is 5 10 % (rel.). This set of rate constants was also used to calculate the composition of sample 2. The calculation results are characterized by less satisfactory accuracy, especially for the aromatic hydrocarbons group.

It should be noted that the solution of the inverse kinetic problem by selection endows the model with a statistical character, which limits its predictive ability.

References

1. *Panchenko T. V. Genetic algorithms: teaching aid / ed. Yu.Yu. Tarasevich. – Astrakhan: Astrakhan University Publishing House, 2007. – 87 p.*
2. *USS 32507-2013 "Motor gasolines and liquid hydrocarbon mixtures. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography".*
3. *Panchenko T. V. Genetic algorithms. Astrakhan. Astrakhan University Publishing House, 2007. – 87 p.*

COMPARISON OF DETONATION CHARACTERISTICS OF ZEOFORMING PRODUCTS OBTAINED FROM STABLE GAS CONDENSATE WITH VARIOUS COMPOSITIONS

A. V. Matveev, A. A. Altynov
Supervisor – engineer of School of Earth Sciences & Engineering, A. A. Altynov

National research Tomsk polytechnic university
30 Lenina Ave, Tomsk, Tomsk region, Russia 634050, avm109@tpu.ru

Every year the increasing consumption of commercial petroleum products is observed. With the increase of the amount of passenger cars the demand for various petroleum products rises. However more and more oil fields are depleted simply due to their long-lasting exploitation, meanwhile as for new ones, they are estimated to have the significant gas inclusion.

In the process of commercial gas preparation these oil fields with significant gas inclusion, which deliver commercial gas into the main gas pipeline, also obtain by-product – stable gas condensate (SGC).

SGC is a product obtained during low-temperature condensation and rectification of unstable gas condensate in the process of natural gas processing and having hydrocarbons with a number of carbon higher than 5 in its composition.

During this work three samples of SGC which had been obtained from various oil fields in Western Siberia of Russia were analyzed. For these three samples were studied such properties as RON (Research Octane Number), MON (Motor Octane Number), RVP (Reid Vapor Pressure), density under 15 °C and benzene content. These parameters are strictly regulated by the Russian standard USS 32513-2013 "Motor fuels. Unleaded gasoline. Technical conditions" [1]. The analyze results are shown in the table 1.

After analyzing table 1 data we've came to the conclusion that these SGC samples are characterized by comparatively high octane numbers, a low RVP values and extremely little benzene content. This conclusion makes these samples the promising raw material for catalytic processing in order to obtain the blending component of gasoline.

Zeoforming is known as one of the most low-cost and promising methods of processing light hydrocarbon raw materials into components of passenger cars gasoline. The process is carried out under average temperature and reduced pressure on a zeolite catalyst. During the work zeoforming was implemented at a laboratory catalytic plant at a temperature of 375 °C, a pressure of 0.25 MPa and a volumetric feed rate of 2 h^{-1}. We used zeolite of ZSM-5 type which was crushed to a size of

Table 1. Properties of SGC samples

Property	SGC 1	SGC 2	SGC 3
RON, points	66.4	69.0	66.5
MON, points	63.5	65.7	63.4
RVP, kPa	74.1	67.2	58.7
Density under 15 °C, kg/m³	678.8	685.4	685.5
Benzene content, vol. %	0.14	0.10	0.14

Table 2. Properties of zeoforming products

Property	ZP 1	ZP 2	ZP 3
RON, points	88.4	86.1	82.6
MON, points	84.1	81.3	77.8
RVP, kPa	153.6	168.5	127.3
Density under 15 °C, kg/m³	681.8	690.6	703.2
Benzene content, % vol.	1.14	1.05	0.93

0.5–1.0 mm. Zeolite was provided by "Novosibirsk chemical concentrates factory". Table 2 shows the zeoforming products (ZP) properties data.

The table 2 data shows the increasing octane number of the product in comparison with the feedstock by an average of 27 %, which sets these obtained products as promising blending components for production of various brands of passenger cars gasoline, despite of exceeding the passenger cars gasoline and slightly exceeding the benzene content, as well as low density values.

References

1. *USS 32513-2013 Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications. – M.: Standardinform, 2014 – 16 p.*
2. *NCCF. [Web course]. – Website URL: http://www.nccp.ru/products/zeolite_catalysts, free. – Date of application 27.02.2022.*

INFLUENCE OF THE N-PARAFFIN MOLECULE HYDROCARBON CHAIN LENGTH IN THE COMPOSITION OF DIESEL FUEL ON THE EFFECTIVENESS OF THE DEPRESSANT

Y. P. Morozova, I. A. Bogdanov

Linguistic advisor – researcher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, yana_morozova@tpu.ru

According to the Ministry of Energy in the Russian Federation, there is an increased need for the production of diesel fuel (DF) especially of winter and arctic brands. Such method of obtaining low-freezing brands of diesel fuel as the use of depressant additives makes it possible to avoid significant costs in the development of fuel and simplify the production process. It is known that the content of n-paraffin hydrocarbons in the composition of diesel fuel affects the effectiveness of the depressant additive, and to a greater extent this effect depends on the structure of hydrocarbons [1]. Thus, the aim of this work is to study the effect of the of the n-paraffin molecule hydrocarbon chain length in the composition of diesel fuel on the effectiveness of the depressant.

In the course of the work, the cold filter plugging point (CFPP) was determined for two samples of diesel fuel of various compositions (DF1 and DF2) with the depressant additive (Ad). Next, blends of diesel fuel samples with an additive and the addition of n-paraffin hydrocarbons (n PH) were prepared and CFPP was determined for them.

The representatives of n-paraffins were chosen: cetane ($C_{16}H_{34}$), heptadecan ($C_{17}H_{36}$), heneicosane ($C_{21}H_{44}$) and docosane ($C_{22}H_{46}$). Changes in CFPP of DF/Ad/n-PH blends relative to CFPP of DF/Ad blends are shown in Figures 1 and 2.

Based on Figure 1, it can be seen that the addition of small concentrations (1 and 3 % vol.) of

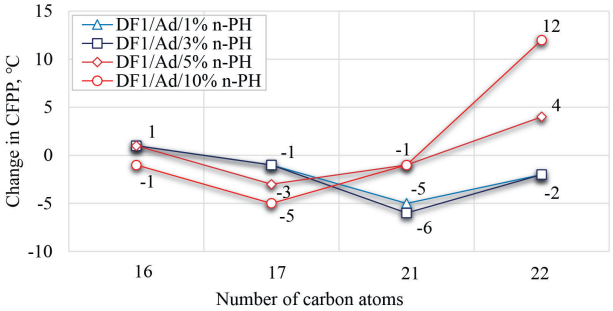


Fig. 1. *Changes in CFPP of DF1/Ad/n-PH blends relative to the properties of DF1/Ad blends*

heavy n-paraffins (heneicosane and docosane) has a positive effect on the effectiveness of the additive, and with the addition of 3 % vol. heneicosane to the DF1/Ad blend, the greatest positive effect was observed.

Based on Figure 2, it can be seen that with an increase in the concentration of heavier n-paraffins, the positive effect on the effectiveness of the depressant additive decreases and turns into a negative one. It is also seen that the addition of cetane in any amount has a positive effect on the effectiveness of the additive, and at a cetane concentration of 5 % vol. the greatest improvement in the efficiency of the additive is observed.

Thus, it is shown that the depressant addiive with the same addition of pure hydrocarbons to diesel fuel samples gives a different effect, which is due to the difference in the initial composition of diesel fuel samples.

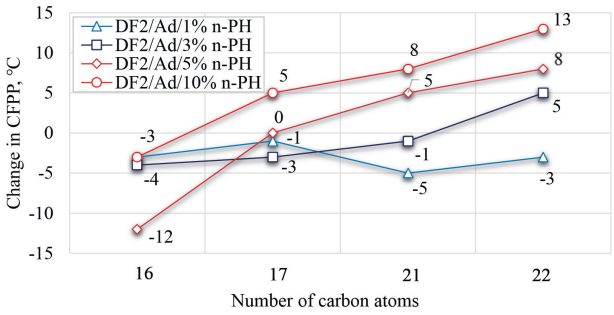


Fig. 2. *Changes in CFPP of DF2/Ad/n-PH blends relative to the properties of DF2/Ad blends*

References

1. *Study of the influence of the composition of straight-run diesel fuels on the effectiveness of low-temperature additives / I. A. Bogdanov, A. A. Altynov, N. S. Belinskaya, M. V. Kirgina // Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices, 2018. – № 11. – P. 37–42. (In Russ.).*

OBTAINING DIESEL FUELS WITH IMPROVED LOW TEMPERATURE PROPERTIES BY ADDING PETROLEUM RESINS, n-PARAFFINS AND A DEPRESSANT

A. M. Orlova
Supervisor – Associate Professor of School of Earth Sciences & Engineering M. V. Kirgina
National Research Tomsk Polytechnic University
30 Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, orlovaalina41@gmail.com

Nowadays the search for technologies and methods for obtaining diesel fuels with improved low temperature properties (DF) for regions located in the Arctic climatic zone has not lost its relevance [1]. Low-temperature characteristics, such as cloud point (Cp), Cold filter plugging point (CFPP) and pour point (Pp) of diesel fuel, mostly depend on the hydrocarbon composition of the fuel, especially on the content of long-chain alkanes (n-paraffins) having a high crystallization temperature [2]. The introduction of depressants, both synthetic (Ds) and natural (petroleum resins, Dn), allows diesel fuel to remain mobile at lower temperatures, blocking the growth of crystals during interactions with the initial crystallization centers of n-paraffins.

The research presents the results of studies of the effect of adding depressants of various nature on the low-temperature properties of the mixtures of DF and depressants (Table 1).

As can be seen from the results of the determination of low-temperature properties in Table 1, the addition of depressants of different nature leads to an improvement in cold filter plugging point (Δ16 °C and 1 °C, respectively) and pour point (Δ29 °C and 8 °C, respectively). Simultaneous addition of depressants of synthetic and natural origin gives the best result in relation to CFPP (Δ19 °C).

The effectiveness of low temperature additives is determined by the content of n-paraffins (P) in

Table 1. Low-temperature properties of diesel fuel with depressants mixtures

Sample	Cp	CFPP	Pp
	°C		
F	0	0	–8
FDs	–2	–16	–37
FDn	0	–1	–16
FDsDn	–2	–19	–36

Table 1. Low-temperature properties of diesel fuel with n-paraffin and depressants mixtures

Sample	Cp	Δ	CFPP	Δ	Pp	Δ
	°C					
FDs	–2	5↑	–16	3↓	–37	3↓
FPDs	3		–19		–40	
FDn	0	5↑	–1	1↑	–16	13↑
FPDn	5		0		–3	
FDsDn	–2	0	–19	2↓	–36	4↓
FPDsDn	–2		–21		–40	

the composition of diesel fuel. Table 2 shows the change in the low-temperature properties of mixtures of diesel fuel with depressants when additional n-paraffins are added into the mixture.

Results of determining the low-temperature properties in Table 2 show that the adding n-paraffins to samples of diesel fuel with synthetic polymer depressants improves the low-temperature properties of DF and leads to a decrease in CFPP and Pp (Δ3 °C) and an increase in Cp (Δ5 °C).

The addition of n-paraffins to DF samples with natural depressants (oil resins) leads to the deterioration of all low-temperature properties; new recipe of DF samples with n-paraffins, synthetic polymer and natural depressants leads to an improvement in the low-temperature properties of diesel fuel in relation to CFPP and Pp (Δ2 °C and 4 °C, respectively).

References

1. *Decree of the President of the Russian Federation of October 26, 2020 № 645 "On the Strategy for the Development of the Arctic Zone of the Russian Federation and Ensuring National Security for the Period until 2035" // Collected Legislation of the Russian Federation. – 02.11.2020. – № 44. – Art. 6970.*
2. *Orlova A. M., I. Bogdanov, M. V. Kirgina // Oil refining and petrochemistry scientific and technical achievements and best practices: scientific and information collection: / Central Research Institute for Information and Feasibility Studies of the Oil Refining and Petrochemical Industry, 2021. – № 6. – P. 11–16.*

MODELING PROCESSES USING ASPEN AND UNISIM WITH ETHYLENE GLYCOL AS ADSORBENT MATERIAL AND ANALYSIS OF RESULTS

M. O. Patz

Scientific supervisors – PhD, associate professor L. V. Shishmina

National Research Tomsk Polytechnic University

matheus_osmar@hotmail.com

Natural gas is a component widely used in various sectors of society, whether for energy production, or for basic processes, or for the production of synthesis gas.

Cleaning natural gas is a necessary treatment because along with the gas there are components that harm the materials used to process it, such as pipes and tanks. These toxic components are varied, but the main ones are H_2S, CO_2 and water.

Water is not a toxic component, but its removal is carried out in order to optimize the energy of the refinery and processing plant, since changing the physical state of water requires a large amount of energy compared to gas.

Water removal is accomplished through the use of glycols in absorption processes where water is attached to the glycol molecule and separated from the gas.

With regard to hydrogen sulfide, the component causes corrosion of the materials used due to mixing with water and forming a more acidic solution. The use of amines is recognized worldwide as a component for H_2S removal, however it is important to emphasize that not only hydrogen sulfide but

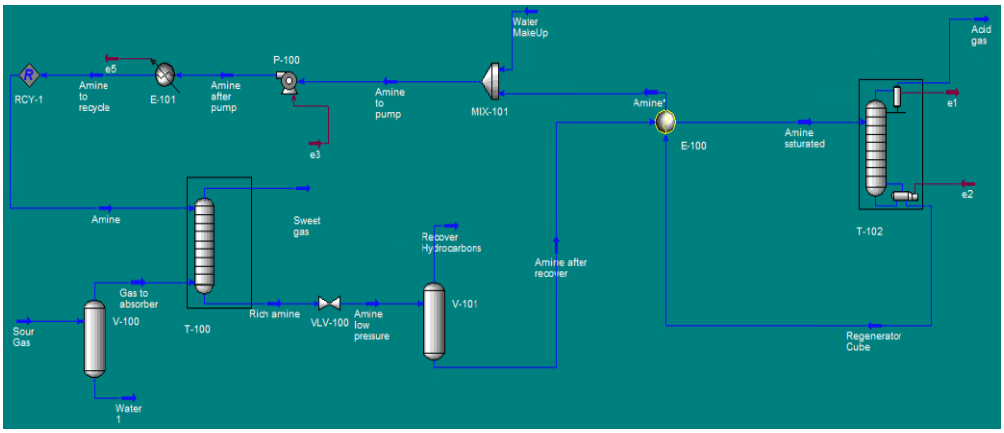


Fig. 1. *UniSim model for removal with EGlycol*

also CO_2 compete for preference in the absorption reaction with the amine.

Thus, a study was developed to monitor the transformation and purification of natural gas by amine using the programs Aspen and UniSim and a conclusion was drawn upon the best program for the evaluation of impurities removal. In Figure 1, the model using UniSim is shown.

In conclusion, UniSim is a great modeling tool. But in certain conditions of pressure and temperature, the software is ineffective to solve the presented problems. The Amines package that is included in the software is limited by the maximum concentration of solution that can be used, depending on the type of amine used. Thus, only a 35 % mass concentration study can be carried out with the DEA, since other formulations were not accepted by the program.

References

1. *Marques, Mariana Ribeiro. Modelling the Natural Gas Sweetening and Dehydration prior to Liquefaction. Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – Tecnico de Lisboa. Lisboa, 2014. – 129 p.*
2. *R. K. Abdulrahman and I. M. Sebastine, "Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region," Journal of Natural Gas Science and Engineering, no. 14, pp. 116–120, 2013.*
3. *Gutierrez, Juan Pablo; Erdmann, Eleonora; Manca, David. Optimal Design of a Carbon Dioxide Separation Process with Market Uncertainty and Waste Reduction. E-processes MDPI Journal, v. 7, p. 17, 2019. Available at: https://www.mdpi.com/2227-9717/7/6/342.*

SYNTHESIS AND APPLICATION OF ZEOLITES IN THE PROCESSES OF FIELD PREPARATION AND PROCESSING OF PETROLEUM FEEDSTOCK

M. O. Patz
Scientific supervisors – PhD, professor E. N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University
matheus_osmar@hotmail.com

The ash from materials from the combustion of solid fuels for energy production can be an environmental liability due to the large amount of waste [1, 2]. One application for one of the residues, ash, can be used in the synthesis of zeolites, which in addition to being more valuable products, have several industrial applications due to their special ion exchange, adsorption and catalysis characteristics [2, 3].

The ease of use of this residue and its low cost have led to an increase in the volume of scientific work aimed at its use in the creation of new prod-

ucts. Thus, given that it is a source of Al (aluminum) and Si (silicon) for the production and synthesis of zeolite, the progress of research is obvious [3].

There are seven main regions in Russia where coal reserves and production are concentrated, two of which are the Krasnoyarsk Territory and the Kemerovo Region. [1, 3] Several power plants have been installed in the country, 59 in total in operation, the largest of which is located in Surgut and has a capacity of 5.597 MW (megawatts) [2].

One of the main residues from thermal energy production concerns coal ash, which is characterized as solid waste from energy production [1–3]. In Russia, about 20 million tons of ash and slag waste are generated annually, consisting of fly ash and hydraulic ash [2, 3].

The use of waste for the production of municipal goods is widely considered today as a solution to reduce the amount of waste sent to landfills, which, unfortunately, is not followed in Russia [2].

It is known that part of the ash is used in the country in the production of clinker used for the production of cement in the construction industry, the rest is dumped in ash dumps or used to cover depleted mine shafts. Coal ash has a wide variation in ash composition, from 47 % to 65 % silica (SiO_2) and 16 % to 29 % aluminum or dialuminum trioxide (Al_2O_3), with some ash being considered a good attraction for zeolite production [1–3].

Within the framework developed, various types of coal ash and materials for zeolite synthesis will be analyzed and experimental developments carried out for zeolite synthesis will be selected. Subsequently, the synthesis will be optimized to increase the yield of the synthesized zeolite and an evaluation of the capacity of the material will be performed. The synthesized zeolite will then be used either for environmental purposes, to separate oil and water produced during oil production, or for catalytic purposes to create a catalyst to improve the purification of light olefins in heavy feedstock.

Thus, for the purpose of ecological use of raw materials, adsorption applications in oil and water separation and catalysis, the use of coal ash for the synthesis of zeolites is a promising application, which in the future can be realized for the synthesis of fluid catalytic cracking (FCC) catalytic catalyst by adding rare metals. to zeolite, restructuring of the molecular structure and the possibility of subsequent use as a catalyst.

References

1. *OFFICE OF FOSSIL ENERGY (FE), "A Brief History of Coal Use" Washington, 2013.*
2. *U. S. Geological Survey (USGS)ю "The National Coal Resource Assessment Overview: Chapter C. – An Introduction to Coal Quality," Reston, 2009.*
3. *J. d. C. IZIDORO, "Síntese e caracterização de zeólita pura a partir de cinzas volantes de carvão," Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013.*

STUDY OF LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUEL AND THEIR RELATIONSHIP WITH ITS HYDROCARBON COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

A. A. Pavlova, A. A. Berdnikova
Scientific supervisor – Candidate of Engineering Sciences, researcher E. V. Frantsina
Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences, researcher E. V. Frantsina

National Research Tomsk Polytechnic University
Lenin Avenue 30, 634050, Tomsk, Russia, aap129@tpu.ru

Important performance characteristics of diesel fuel are cloud point (CP), pour point (PP) and cold filter plugging point (CFPP) [1]. The study of the hydrocarbon composition of the fuel and the identification of the relationship with its low-temperature properties is one of the main tasks.

The purpose of this work is to analyze the hydrocarbon composition and physicochemical properties of diesel fuel samples and evaluate their effect on low-temperature characteristics.

Samples of diesel fuel of various hydrocarbon composition were taken as the object of study. For each sample, the hydrocarbon composition

Table 1. Physical and chemical properties of diesel fractions

Properties	DF № 1	DF № 2	DF № 3	DF № 4	DF № 5	DF № 6	DF № 7
10 % diesel fraction boiling point temperature, °C	187	186.5	187.5	196	191.5	187	190
90 % diesel fraction boiling point temperature, °C	301.5	299.5	302	358	318	300.5	319
latitude of the fractional composition, ºC	114.5	113	114.5	162	126.5	113.5	129
CP, °C	–26.4	–25.9	–26.4	–3	–16.1	–24.6	–16
CFPP, °C	–27.4	–27	–27.2	–6.4	–20.2	–26.2	–20.5
PP, °C	–33.2	–33.7	–32.4	–14.3	–23.2	–33.5	–23

Table 2. Group composition of samples of diesel fractions

Hydrocarbon content, wt. %	DF № 1	DF № 2	DF № 3	DF № 4	DF № 5	DF № 6	DF № 7
paraffins	49.74	62.58	58.72	63.46	62.60	63.58	58.49
n-paraffins	18.71	40.23	41.00	45.34	39.78	40.95	33.15
Iso-paraffins	31.03	22.35	17.73	18.12	22.83	22.64	25.34
n-paraffins / iso-paraffins	0.60	1.80	2.31	2.50	1.74	1.81	1.31
naphthenes	21.47	10.72	13.51	17.91	7.60	13.68	14.80
arenas	24.85	16.90	26.55	17.03	22.38	19.35	26.52
Resin	3.94	9.80	1.21	1.60	7.41	3.39	0.19
Total	100	100	100	100	100	100	100

and physicochemical properties were determined. The study was carried out using an INPN SX-800 low-temperature indicator of petroleum products and the method of chromato-mass spectrometry. The results of the study are presented in tables 1 and 2.

When analyzing the tables of the results obtained, the following conclusions can be drawn:

1. Sample DF № 4 has the worst low-temperature properties, for which PP=–14.3 °C and CFPP=–6.4 °C. This is due to the fact that this fraction is characterized by a high content of paraffins (63.46 % wt.), the highest normality coefficient of paraffins – 2.50, the widest fractional composition of 162 °C and the highest 90 % diesel fraction boiling point temperature – 358 °C .

2. Sample DF№1 has the best low-temperature properties (PP=–33.2 °C and CFPP=–27.4 °C). The sample is characterized by the lowest content of paraffins (49.74 % wt.) and the lowest coefficient of normality of paraffins – 0.6, the highest content of naphthenes (21.47 % wt.), low 90 % diesel fraction boiling point temperature (301.5 °C) and a narrow fractional composition of –114.5 °C.

3. Thus, the determining factors affecting the low-temperature properties are: the content of paraffins, naphthenes, the coefficient of normality of paraffins. Naphthenes prevent the co-crystallization of n-paraffins due to steric hindrance due to the cyclic structure, which helps to reduce the pour point.

4. The narrower the fractional composition and the lower the boiling point of 90 % of the fraction, the better its low-temperature properties.

References

1. *Improvement of low temperature properties of diesel fuel / G. M. Zinnatullina, O. A. Baulin, A. YU. Spashchenko [e.t.c] // Scientific works NIPI Neftegaz GNKAR, 2018. – № 2. – P. 77–81.*

COMPARISON OF THE POSSIBILITIES OF SYNTHESIS OF INVERTED SILVER OPALS BY IMPREGNATION AND ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

D. S. Proshina, M. O. Astafurov, R. I. Arabov
Academic advisor – Ph. D., Associate Professor A. V. Grigorieva
Linguist – 2nd year student D. S. Proshina

Lomonosov Moscow State University, MSU, Faculty of Chemistry
Russia,119991,Moscow 1, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, dashaproshina@rambler.ru

Nanocomposites are the materials that consist of a plastic polymer base (matrix) and a nanocomponent. Nanocomposites are called materials of the future, since they have new, extremely valuable and needful properties that differ from the properties of the base substances. For example, there are sensors operating on the basis of the giant Raman scattering effect are required in chemical analysis, biology, medicine, pharmaceuticals, ecology and judicial practice. The production of these sensors is possible from inverted silver opals, so that is why the selection of a simple and inexpensive method of the synthesis of this nanocomposite material seems relevant [1,2].

The purpose of this work is the comparison of the possibilities of synthesis of inverted silver opals by impregnation and electrochemical methods. The scientific literature describes the method of synthesis of inverted silver opals by electrochemical deposition[], meanwhile, the impregnation method is easy to use, technologically advanced and can easily be churned out. It seems interesting to compare the possibility of synthesis of inverted silver opals by impregnation and electrochemical methods, which is the main goal of this work.

To achieve this goal, samples of inverted silver opals were synthesized by the two aforementioned methods and their optical properties were studied.

Polystyrene microspheres with a diameter of 440 ± 20 nm were used for the synthesis of the opal matrix. The diameter was determined by dynamic light scattering and confirmed by scanning electron microscopy. The optimal size of polystyrene microspheres and other conditions for obtaining an opal matrix were selected earlier. Slide glasses with a conductive layer (ITO) were used as substrates for the matrix.

For the synthesis of inverted silver opals, the obtained opal matrices were divided into two batches. In the first batch, silver deposition on the opal matrix was performed by electrochemical method under previously selected conditions [3]. In the second batch, silver deposition on the second batch of plates was carried out by the impregnation method.

Analysis of the results showed that the electrochemical deposition method, in contrast to the impregnation method, allows to get the opal matrices with more complete filling of the voids and ensure the formation of an inverted opal structure with periodic surface relief. The impregnation method forms more uniform structures in thickness. The spectra of inverted silver opals obtained by electrochemical deposition contain clear extremes corresponding to localized surface plasmons and mixed-type plasmons [4]. The spectra of inverted silver opals synthesized by impregnation have a more blurred contour of minima.

References

1. *Яников М. В. Дисс. На соискание степени канд. Физ-мат. Наук. – Псков: Псковский государственный университет, 2016. – 162 с.*
2. *Синицкий А. С. Дисс. На соискание степени канд. Хим. Наук. – Москва: Московский государственный университет с имени М. В. Ломоносова, 2008. – 144 с.*
3. *N. Perez, A. Huls, D. Puente, W. Gonzalez-Vinas, E. Castano, S. M. Olaizola. // Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 126. Issue 1., 2007. – P. 86–90.*
4. *Katherine A. Willets, Richard P. Van Duyne. // Annual Review of Physical Chemistry, 2007. – Vol. 58. – P. 267–297.*

ANALYSIS OF THE DEPRESSOR ADDITIVE EFFECT ON THE POUR POINT OF MOTOR OILS

A. V. Saprygina, I. A. Bogdanov, M. V. Kirgina
Scientific supervisor – associate professor M. V. Kirgina
Linguist – researcher I. A. Bogdanov

National research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, avenue Lenina 30, avs303@tpu.ru

Reliability and endurance of technological equipment and mechanisms largely depend on the used lubricants.

It is known that special additives are used to improve the various properties of motor oil. Lubricating additives – improves lubricating properties, detergents – provide flushing of engine systems from carbon deposits, depressor additives are used to prevent motor oil from freezing, etc.

In this work, the effect of a depressor additive on the pour point of motor oils of various compositions is investigated, a comparative analysis of the pour point of oils before and after the addition of the depressor additive is carried out.

Three samples of motor oils were taken for the study: MOTO2T – motor oil intended for use in two-stroke gasoline engines of vehicles, garden equipment and hand-held motor tools; 80W-85 – transmission oil, as well as sample of compressor mineral oil.

The concentration of the used depressor additive was 0.1 ml per 100 ml of the sample. The pour point of the samples in the work was determined according to [1]. The results are shown in Table 1.

Based on the results presented in Table 1, it can be concluded that the pour point of motor oil 80W-85 after the addition of a depressor additive changed slightly (decrease of 3 °C). At the same time the pour point of compressor oil and MOTO2T oil improved its values by an order of magnitude (compressor oil decrease of 23 °C, MOTO2T brand oil decrease of 9 °C).

The difference in the change in the pour point is due to the difference in the composition of the oils. Density can be considered as an indirect indicator of the oil composition. Table 2 shows the density of three oil samples at a temperature of 20 °C, determined according to [2].

Based on the data presented in Table 2, we can come to the following conclusion: then lighter the oil – then higher the effectiveness of the additive in relation to the pour point of the oil and vice versa, then heavier the sample of oil, then smaller the change in the pour point when a depressor additive is added.

Table 1. Pour point of the studied oil samples

Oil sample	MOTO2T	80W-85	Mineral compressor oil
Pour point without additive, °C	–7	–17	–13
Pour point with additive, °C	–16	–20	–36

Table 2. Density of the studied oil samples

Oil sample	MOTO2T	80W-85	Mineral compressor oil
Density, g/cm^3	0.8825	0.8831	0.8559

References

1. *USS 20287-91 "Petroleum products. Methods of test for flow point and pour point" – M: Standartinform, 2006. – 9 p.*
2. *ISO 12185:1996 "Crude oil and petroleum products. Determination of density. Method using an oscillating U-shaped tube" [Electronic resource] – Electron. dan., 2020. – Access mode: https://www.iso.org.*

EFFECT OF n-PARAFFINS ON LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUEL WITH DEPRESSOR ADDITIVES

S. E. Shafer, A. M. Orlova
Scientific supervisor – postgraduate student A. M. Orlova
National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, 634050, Tomsk, Lenin Ave., 30, ses17@tpu.ru

According to the data presented in [1, 2], from 2017 to 2021, an increase in the production and consumption of diesel fuel (DF) can be observed. Despite this, the issue of increasing the production of DF with optimal low-temperature properties for the regions of the Far North and Siberia is still relevant. The most economically and technologically advantageous way to obtain cold test DF is the addition of depressor additives (depressors).

There are several theories of the mechanism of depressor additives action, but they are all based on the interaction of the depressor molecule and the n-paraffin crystal. The effectiveness of the depressor depends on how heavy n-paraffins in the composition of DF fall out in the form of the first crystals. The creation of artificial crystallization centers due to the introduction of heavier petroleum n-paraffins activates the action of the additive, thus preventing the growth of crystals of n-paraffins that are part of the fuel.

The paper considers the low-temperature properties of mixtures of straight-run DF with a depressor, as well as an additional concentration of n-paraffins (0.05; 0.10; 0.25; 0.50 % by weight). The determination of the Cloud Point (Cp), Cold Filter Plugging Point and Pour point (Pp) was carried out according to the methods described in [3, 4, 5]. The results are presented in Table 1.

According to the data presented in Table 1, a sample of straight-run DF with an additive corresponds to the off-season brand [6], which indicates the inexpediency of using this fuel at lower temperatures.

It can also be seen that the nature of the effect on the effectiveness of the additive significantly depends on the concentration of additional paraffins. So, when adding n-paraffins in concentrations of 0.10–0.50 % by weight, we can talk about a negative effect on the effectiveness of the additive in relation to all low-temperature properties. However, when the concentration of the added n-paraffins is 0.05 % by weight, there is an improvement in the effectiveness of the additive with respect to Cp (Δ1 °C) and CFPP (Δ2 °C).

The observed effect can be explained as follows: the addition of 0.05 % by weight of n-paraffins creates the optimal number of additional crystallization centers, which contribute to a more efficient action of the additive. At concentrations of 0.10–0.50 % by weight the number of additional crystallization centers becomes excessive and the depressor molecules do not stop the growth of all n-paraffins crystals, which contributes to a negative effect on the low-temperature properties of the DT/depressor mixture.

Table 1. Effect of additional concentrations of n-paraffins on the low-temperature properties of the DT/depressor mixture

Concentration of n-paraffins, % by weight	Cp	ΔCp	CFPP	ΔCFPP	Pp	ΔPp
	°C					
0.00	**–6**		**–20**		**–38**	
0.50	–2	4	–3	17	–36	2
0.25	–3	3	–6	14	–35	3
0.10	–5	1	–13	7	–34	4
0.05	–7	1	–22	2	–36	2

References

1. *Rosstat: Federal State Statistics Service: [website]. – URL: https://rosstat.gov.ru (accessed: 10/23/2021). – Text: electronic.*
2. *Ministry of Energy of the Russian Federation: [website]. – URL: https://minenergo.gov.ru (accessed: 10/23/2021). – Text: electronic.*

3. *GOST 5066-91 "Motor fuels. Methods for determining the temperature of turbidity, the beginning of crystallization and crystallization" [Electronic resource]. Access mode: http://docs.cntd.ru.*
4. *GOST EN 116-2013 "Diesel and domestic furnace fuels. Method for determining the maximum temperature of filterability" [Electronic resource]. Access mode: http://docs.cntd.ru.*
5. *GOST 20287-91 "Petroleum products. Methods for determining the flow and solidification temperatures" [Electronic resource]. Access mode: http://docs.cntd.ru.*
6. *GOST 305-2013 "Diesel fuel. Technical conditions (Reissue)' [Electronic resource]. Access mode: http://docs.cntd.ru.*

THEORETICAL STUDY OF THE PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF BENZIMIDAZOLE-BASED ESIPT-FLUOROPHORES USING STATE-OF-THE-ART QUANTUM CHEMICAL METHODS

N. A. Shekhovtsov
Scientific adviser – PhD, ScD, M. B. Bushuev
Linguist – PhD, ScD, M. B. Bushuev

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
630090, Russia, Novosibirsk, Akad. Lavrentiev Ave. 3, shekhovtsov@niic.nsc.ru

Molecules featuring short intramolecular hydrogen bonds of the O–H···N, O–H···O and N–H···N types tend to show excited state intramolecular proton transfer (ESIPT), one of the simplest photochemical reactions (Fig. 1). The emission properties associated with excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) were theoretically studied in solution and in the solid state for a series of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole-based (HBI) ESIPT-fluorophores 3a – 3e having different halogen substituents in the *ortho*- and *para*-positions to the proton-donating hydroxy group (Fig. 2). DFT and TDDFT computations were performed for understanding experimental trends in the absorption and fluorescence spectra on going from a non-halogenated compound **3a** to monohalogenated compounds **3b**–**3d** and a dihalogenated compound **3e**. Both implicit and explicit solvent models were employed to simulate the photochemistry of **3a**–**3e** in solution, while QM/MM calculations with two-layer ONIOM model were carried out to reveal peculiarities of fluorescence in the solid state. All computations are in excellent agreement with the experimental data, thus validating the chosen level of theory B3LYP/6-31+g(d,p).

Quantum chemical calculations identified an interplay of solvent and halogen atoms as a factor controlling the photophysics and photochemistry of ESIPT-fluorophores **3a**–**3e**. ESIPT and emission from the keto form can be observed in solution if at

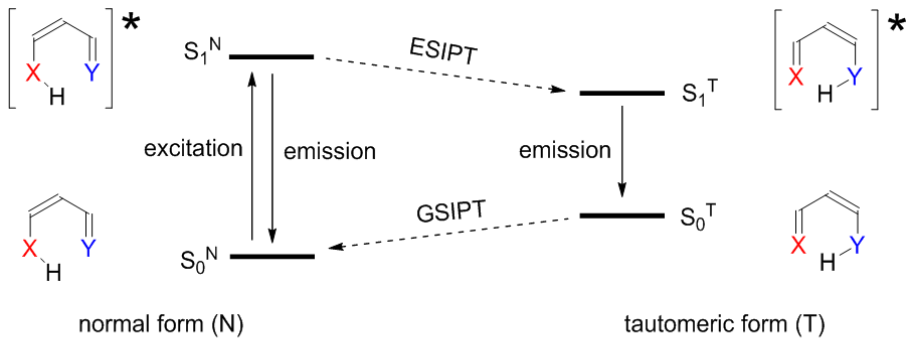


Fig. 1. *Typical photocycle in ESIPT-fluorophores*

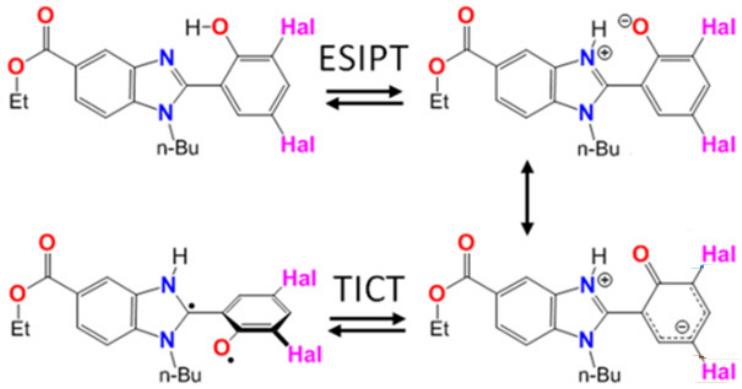


Fig. 2. *ESIPT and TICT processes in a dihalogenated compound **3e***

	Solid state	MeCN	THF	EtOH	DMSO	DMF
3a	**K**	**K (major) +** E (minor)	**E**	**E**	**E**	**E**
3b	**K**	**K (major) +** E (minor)	**E**	**E**	**E**	**E**
3c	**K**	**K (major) +** E (minor)	**E**	**E**	**E**	**E**
3d	**K**	**K (major) +** E (minor)	**E + K**	**E (major) +** K (minor)	**E**	**E**
3e	**K**	**K (major) +** E (minor)	**K**	**E + K**	**K (major) +** E (minor)	**K**

Fig. 3. *Summary of the experimental data on which form of **3a**–**3e** emits in the solid state and in five solvents of different polarity. E – enol form; K – keto form*

least one of the following conditions is satisfied. (i) Intermolecular hydrogen bonding of HBI to solvent molecules is relatively weak. This favors the formation of O–H···N intramolecular hydrogen bonds in HBI and facilitates ESIPT. (ii) A halogen atom is introduced in the *ortho*-position to the OH–group. This stabilizes the keto form and decreases the energy barrier for ESIPT due to strongly negative inductive effect. If neither of these two conditions is met, the ESIPT process is hindered and the emission originates from the enol form (Fig. 3). Compared to solution, the potential energy curve of the S_1 state has only one minimum in the solid state, which leads to barrierless ESIPT and fluorescence of the keto form. According to DFT and TDDFT calculations, twisted intramolecular charge transfer state (TICT, Fig. 2), which is often coupled with ESIPT, is thermodynamically and kinetically unfavorable in the case of HBI, resulting in moderate to high photoluminescence quantum yields for **3a**–**3e**.

The research was funded by Russian Science Foundation (grant №21-13-00216, https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/) and performed at Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry.

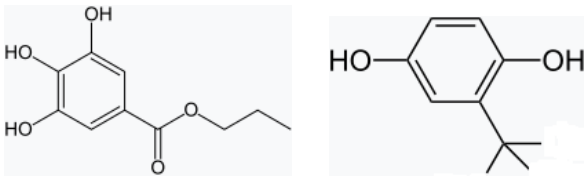
INVESTIGATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FOOD ADDITIVES OF SYNTHETIC E310 AND E319

Y. O. Shishko, A. K. Manoshkina
Scientific supervisor – PhD, assistant professor, O. A. Voronova
Language expert – PhD, assistant professor, O. I. Lipskikh

National Research Tomsk Polytechnic University
Lenin Avenue, 30, Tomsk, Russia, 634050, oaa@tpu.ru

Propyl gallate (E 310) and tert-butylhydroquinone (E 319) are synthetic phenolic antioxidants, which are used for technological purposes for food production.

As food additives E310 and E319 are used in the manufacture of mayonnaise and sauces based on it, butter, margarine, gum, dry cooking mixes, mashed potatoes and instant soups, dried meat.



propyl gallate tert-butylhydroquinone

Scheme 1.

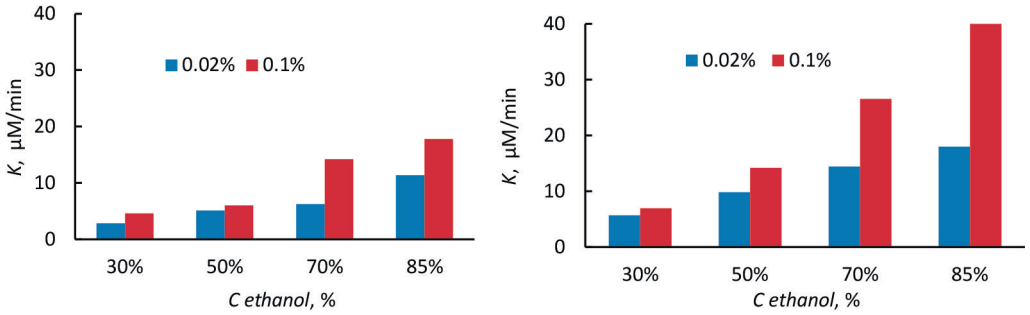


Fig. 1. *The values of the antioxidant activity of E310 and E319 with a concentration of 0.02 %, 0.1 % in water-ethanol solutions of various concentrations (30 %, 50 %, 70 %, 85 %)*

Currently, propyl gallate is a generally recognized safe antioxidant to protect oils, fats and fat-containing products from rancidity resulting from the formation of peroxides. It is used as an antioxidant in maximum concentrations of 0.1 %.

Tert-butylhydroquinone is a highly effective antioxidant for many animal dietary fats and unsaturated vegetable oils, even in the presence of iron does not cause discoloration. It is added to a wide range of products with a maximum limit of 0.1 %.

This work is devoted to the study of antioxidant activity of food additives E310 and E319 by voltammetric method.

The voltammetric method for determining the antioxidant activity of phenothiazine and its derivatives consisted in recording voltammograms of cathodic oxygen reduction electroreduction (ER O_2). In this work, the TA-2 voltammetric analyzer ("Tomanalyt", Tomsk, Russia) was used together with a PC. Voltammetric curves were recorded in a three-electrode electrochemical cell connecting to the analyzer. A working mercury-film electrode, a silver-silver chloride electrodes with saturated (Ag|AgCl|KClsat) KCl, as reference and counter electrodes were used. Water-ethanol solution of 0.1 N $NaClO_4$ in various concentrations (10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 85 %) was used as a background solution. The food additives were studied in several concentrations (0,02 %, 0,1 %).

It is obvious that the antioxidant activity may depend both on the concentration of the substance under study and on the water-ethanol ratio in the background electrolyte. Therefore, to assess the most effective concentration of propyl gallate and ethanol concentration in the background electrolyte, the methods of experiment design was used in this work: a full factor experiment and a steep ascent method (Table 1).

Table 1. The basic characteristics of the experiment

Name of characteristic	X_1, ($C_{preservative}$, %)	X_2, ($C_{ethanol}$, %)
Zero level	0,06	50
Interval of a variation	0,04	20
Top level	0,1	70
Bottom level	0,02	30

After processing the data, it was found that the model adequately describes the process for all the studied substances. The effect of the interaction of factors is not important, and all the coefficients of the linear model are significant and have a plus sign, which means an increase in optimization criteria with an increase in the values of both factors.

It should be noted that the criterion of antioxidant activity is the relative change in the ER O_2 current, taking into account the different oxygen concentration in background solutions with different ethanol content (K, μM/min).

«The reported study was funded by RFBR and Czech Science Foundation according to the research project № 19-53-26001».

ELECTROCHEMICAL LITHIUM STORAGE PERFORMANCE OF TiO_2 DOPED WITH GROUP IV–VII ELEMENTS

A. A. Sokolov, D. P. Opra, A. B. Podgorbunsky

Institute of Chemistry FEB RAS
Vladivostok, pr. 100-letiya Vladivostoka 159, 690022, alexsokol90@mail.ru

Titanium dioxide is widely used in the industry, for example, in the production of white pigment, medicines, cosmetics, sensors, photocatalysts, etc. Some time ago, the object of attention was the use of titanium dioxide as an anode material for lithium-ion batteries (LIBs) capable of operating in the fast-charge mode and over a wide temperature range. However, the slow diffusion of lithium ions (10^{-15} $cm^2 \cdot s^{-1}$) and low electrical conductivity (10^{-12} $S \cdot cm^{-1}$) act as limiting factors for the use of TiO_2 in LIBs. A promising way to improve the characteristics of TiO_2 is modification due to cationic and anionic substitution in the Ti^{4+} and O^{2-} sites.

Within the scopes of present work, nanostructured TiO_2(anatase) doped with group IV–VII elements (such as hafnium, zirconium, nitrogen, and fluorine) was investigated as anode materials for LIBs. All samples were synthesized by a template sol-gel method on a carbon fiber.

According to the scanning and transmission electron microscopy investigations, as-synthesized TiO_2-based materials have a tubular microstructure (length: 5–300 μm; outer diameter: 2–5 μm). Tubes have a nanostructured surface and assembled by nanoparticles with an average size of 10–25 nm.

According to the Raman spectroscopy studies, the incorporation of metal impurities into titania crystal structure leads to distortion in crystal lattice, increasing the unit cell volume, due to the difference in Zr^{4+} (0.72 Å), Hf^{4+} (0.71 Å), and Ti^{4+} (0.604 Å) ionic radii. At the same time, according to the ultraviolet-visible spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy, the doping of TiO_2 with nitrogen and fluorine narrows of the band gap of anatase from 3.24 eV to 2.58 eV and increases its electrical conductivity. In particular, the conductivity of (Zr, N, F) co-doped TiO_2 reaches $1.22 \cdot 10^{-5}$ $S \cdot cm^{-1}$, that is higher than for only Zr-doped ($1.19 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$) and undoped TiO_2 ($0.90 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$). In addition, the presence of fluorine stabilizes anatase, shifting the temperature of the anatase-rutile phase transition.

The electrodes from as-synthesized TiO_2 materials was tested in half-cells with a lithium counter electrode in the voltage range of 1–3 V. After the galvanostatic charge/discharge cycling at a current density of 33.5 mA g^{-1} the reversible capacities of 60 mA g^{-1} (undoped TiO_2), 155 mA g^{-1} (Hf-doped TiO_2), and 140 mA g^{-1} (Zr-doped TiO_2) were achieved. Meanwhile, for titanium dioxide co-doped with zirconium, fluorine, and nitrogen, a storage capacity of 160 mAh g^{-1} was found at a current load of 335 mA g^{-1}.

Thus, it was established that the doping of titanium dioxide with group IV–VII elements has a beneficial effect on its performance as an anode material for LIBs. The main reasons are as follows: i) increased volume of unit cell as a result of titanium substitution by hafnium or zirconium; ii) improved conductivity and decreased proportion of rutile due to co-modification with nitrogen and fluorine.

For helpful discussions the authors are grateful to colleagues from Institute of Chemistry of FEB RAS, namely Corresponding member of RAS S. V. Gnedenkov, Sc. D. S. L. Sinebryukhov, Sc. D. V. V. Zheleznov, Prof. A. Yu. Ustinov, Ph. D. E. I. Voit, Ph. D. V. G. Kuryavyi, Ph. D. V. Yu. Mayorov, and Y. V. Sushkov.

This work was carried out with funding from the Russian Science Foundation (grant №19-73-10017).

EVALUATION OF THE FEASIBILITY OF JOINT PROCESSING ON A ZEOLITE CATALYST OF A VEGETABLE OIL AND STRAIGHT-RUN DIESEL FUEL BLEND

D. V. Sosnina, I. A. Bogdanov
Scientific adviser – PhD, associate professor M. V. Kirgina
Linguistic advisor – researcher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, dariasosna@mail.ru

Currently, there is a need to search for alternative sources of fuel, which is due to the tightening of environmental requirements for commercial petroleum products [1, 2].

Processing of straight-run diesel fuel (DF) with the involvement of vegetable oil (renewable feedstock) on a zeolite catalyst can be an effective solution for obtaining more environmentally friendly, low-freezing diesel fuel.

The aim of the work is to study the feasibility of joint processing of vegetable oil and straight-run diesel fuel blend on a zeolite catalyst.

The process of joint processing of diesel fuel and 50 % vol. sunflower oil (SO) blend was carried out on a laboratory catalytic unit "CATACON" with the following technological parameters: process temperature 475 °C, pressure 0.35 MPa, feedstock consumption 0.5 ml/min, catalyst volume in the reactor 10 cm^3.

To study the feasibility of adding SO to diesel fuel during processing on zeolite, the physicochemical properties (density, kinematic and dynamic viscosity), low-temperature characteristics (cloud point, cold filter plugging point (CFPP), pour point), as well as the fractional composition of the processed product were determined.

The results of determining the physicochemical properties of the obtained product showed that the density at 15 °C was 842.7 kg/m^3, the kinematic and dynamic viscosities were 1.52 mm^2/s and 1.28 mPa • s, respectively.

According to the value of kinematic viscosity, the obtained product during catalytic processing meets the requirements [3] for the arctic grade DF (requirements – 1.5–4.0 mm^2/s), and in terms of density – the winter grade DF (requirements – no more than 843.4 kg/m^3).

The results of the low-temperature characteristics determination showed that the resulting product does not become cloudy and does not freeze at a temperature of –70 °C. CFPP of processing product obtained from diesel fuel and 50 % vol. SO blend is also below –70 °C, which meets the requirements for the arctic grade of DF (requirements – CFPP not higher than –45 °C) [3].

As can be seen from the results presented in Table 1, 50 % by volume of the product is distilled at a temperature of 212 °C, which meets the requirements [3] for the arctic grade of DF (requirements – 50 % by volume are distilled at a temperature not exceeding 255 °C).

Thus, it was shown that the joint processing of sunflower oil and diesel fuel on a zeolite catalyst is expedient, which make it possible to involve renewable components (up to 50 % by volume) and obtain products that meet the requirements for low-freezing diesel fuel grades.

Table 1. Fractional composition of the obtained product

Distillate, % vol.	Temperature, °C									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	42	102	128	147	175	212	255	289	327	360

References

1. *Buryukin F. A., Kositsyna S. S., Savich S. A., Smirnova E. V., Khandarkhaev S. V. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry and chemical technologies, 2004. – V. 325. – № 3. – P. 14–22.*
2. *Kitova M. V. Catalytic dewaxing of crude oil on new catalysts to obtain environmentally friendly diesel fuels. – Moscow, 2001. – 150 p.*
3. *State standard 305-2013 Interstate standard. Diesel fuel. Specifications [Electronic resource]. – Access mode: http://docs.cntd.ru/document/1200107826.*

PLASMA MODULE FOR SYNTHESIS OF FUEL OXIDE COMPOUNDS

A. E. Tikhonov, I. Yu. Novoselov
Scientific adviser – lecturer I. Yu. Novoselov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aet13@tpu.ru

There are many methods for obtaining powder materials, which can be divided into 4 large groups: chemical reactions in solution and gas phase; condensation in the gas phase; chemical reactions in solids; nucleation from solutions or melts (sol-gel). Each of them has its own technological features, and accordingly advantages or disadvantages.

When it comes to obtaining compounds for the fabrication of nuclear fuel, such factors as product purity, homogeneous phase distribution, and powder monodispersity come to the fore. All these advantages are provided with the use of plasmachemical technology [1]. It has been shown that oxide compounds obtained by this method belong to the nanosized class, which contributes to the homogenization of products, an increase in their density, which leads to a decrease in the compacting pressure and temperature of sintering of fuel pellets [2].

Figure 1 shows a photograph (a) and a scheme (b) of a plasma module based on a high-frequency torch (HFT) plasmatron.

Figure 2 shows a scheme of the plasma module reactor based on the HFT-plasmatron.

Air flow 1 is supplied to the reactor through an impeller with a variable swirl angle. Air plasma stream 2 is initiated along the axis of the reactor. Disperser 3 converts initial solutions into drops. Exhaust gases and products 4 are removed from the reactor.

Figure 3 shows the typical temperature distribution in the longitudinal section of the reactor during the synthesis of fuel oxide compounds.

In the process of calculations and experiments, it was determined that the optimal parameters for plasmachemical synthesis (at a generator power of 60 kW and a frequency of 13.56 MHz) are the following: temperature 1200 ± 100 °C, plasma-supporting gas – air, mass ratio of phases 65 % wt. air – 40 % wt. initial solution.

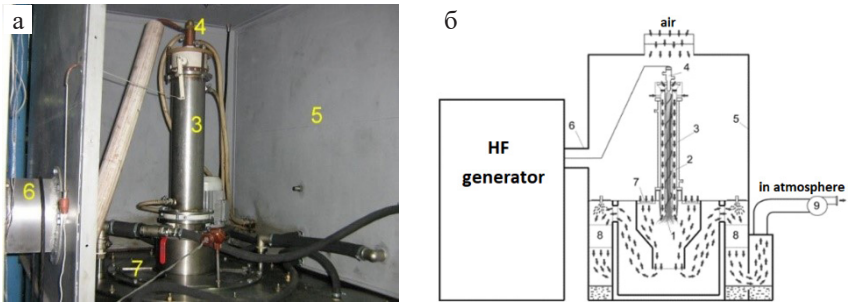


Fig. 1. *Plasma module based on the HFT-plasmatron*

1 – HFT-discharge, 2 – discharge chamber of quartz glass, 3 – plasmatron case, 4 – electrode, 5 – module protective case, 6 – HF-generator feeder, 7 – reactor with an impeller, 8 – unit for wet cleaning of exhaust gases, 9 – exhaust fan

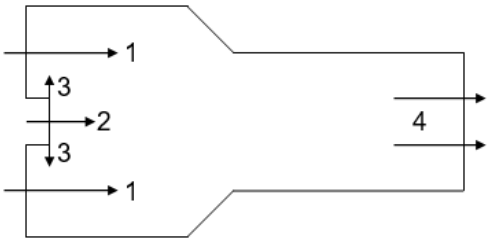


Fig. 2. *Scheme of the plasma module reactor based on the HFT-plasmatron*

1 – air flow, 2 – air plasma stream, 3 – solution disperser, 4 – exhaust gases

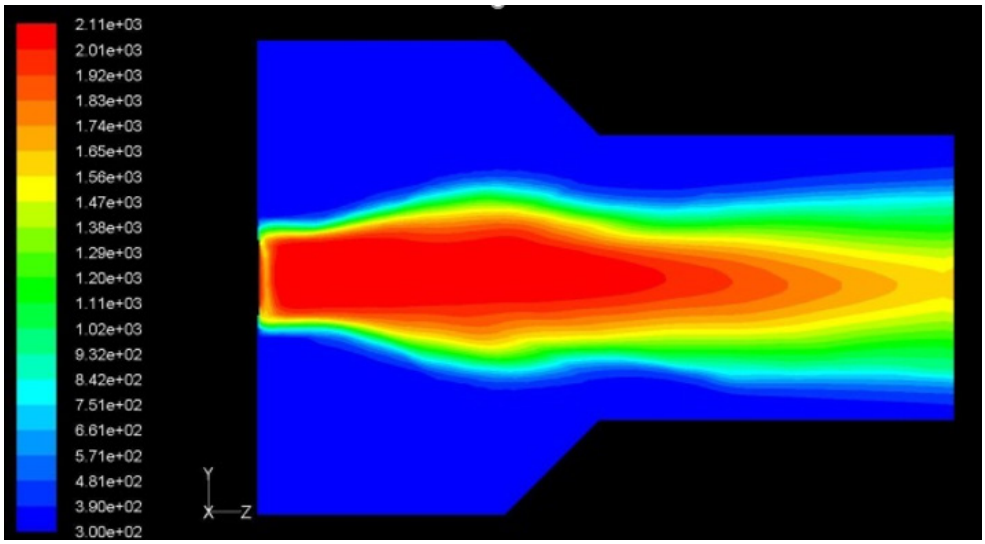


Fig. 3. *Typical temperature distribution in the longitudinal section of the reactor during the synthesis of fuel oxide compounds*

References

1. *Boyko V. I., Vergun A. P., Dolmatov O. Yu., Dyadik V. F., Petlin I. V. // Atomic Energy, 2021. – Vol. 131. – Iss. 1. – P. 3–7 [in Russ.].*
2. *Novoselov I. Yu, Tikhonov A. E. Plasmachemical synthesis of oxide compositions for nuclear fuel of uranium-thorium cycle // Polzunov's Bulletin, 2020. – Vol. 1. – P. 100–104 [in Russ.].*

STUDY OF THE EFFECT OF Nb ADDITION ON THE ACTIVITY OF SULFIDE CATALYSTS IN THE DIBENZOTHIOPHENE HYDROGENOLYSIS AND NAPHTHALENE HYDROGENATION

V. V. Timoshkina, N. A. Vinogradov, Al. A. Pimerzin
Samara State Technical University
Samara, Molodogvardeyskaya st., 244, aquariusviktoria@mail.ru

Hydrotreating is one of the most important processes in the modern oil refinery. It makes it possible to remove sulfur compounds from oilfractions and improve their quality. But, hydrotreating technologies need optimization and the most logical way is thecatalysts improvement.

One way to improve the efficiency of hydrotreating catalysts is to introduce inorganic modifiers into their composition [1]. A wide variety of compounds have been proposed as modifying additives. The optimal content of these additives is usually determined empirically. The mechanism of action of modifiers is not clear and therefore research is needed for each specific additive. From this point of view, Nb-containing compounds are of practical interest, since, according to the latest results, their use in catalysis can be carried out both as an active component or modifier, and as a support [2].

The aim of the researchis to study the catalytic properties of Nb-modified Mo/Al_2O_3 sulfide catalysts in the dibenzothiophene hydrogenolysis and naphthalene hydrogenationreactions, as typical compounds in motor fuelpetroleum cuts.

A series of $Nb–Mo/Al_2O_3$ catalysts and a reference Mo/Al_2O_3 catalyst were prepared for testing. The content of metals in the samples Mo, MoNb-1, MoNb-2 is presented in Table 1.

The catalysts were synthesized by wetness impregnationusing a solution of phosphomolybdic acid and niobium oxalate, followed by drying at 120 °C. The activity of the samples in the hydrodesulfurization reaction (HDS) of dibenzothiophene (DBT) was determined on a laboratory flow unit. Testing conditions: temperature 320–340 °C, pressure 3,0 MPa, WHSV=4,5–9 h^{-1}, H_2/feedstock – 600 nl/l. feedstock: mixture of DBT (0,86 % wt.) and naphthalene (3 % wt.) in toluene. The composition of the

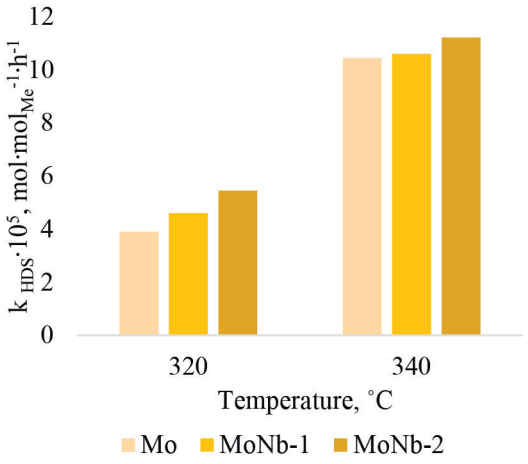


Fig. 1. *Reaction rate constant of HDS DBTatT = 320–340 °C*

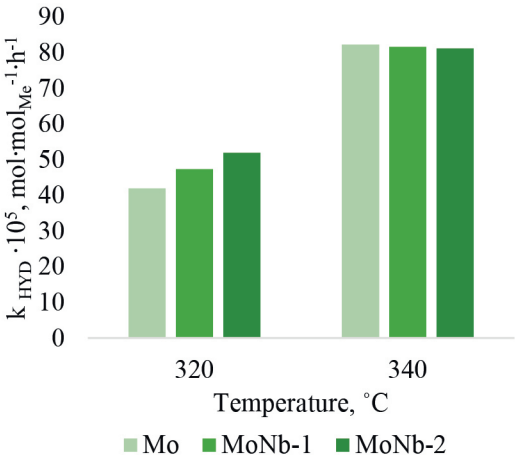


Fig. 2. *Reaction rate constant ofnaphthalene HYD at T = 320–340 °C*

products was analyzed chromatographically. The resulting catalysts were studied by low-temperature nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), etc.

The activity of catalysts in the hydrogenolysis reaction of model compounds was evaluated by the value of the reaction rate constant normalized to the mole of metals (Fig. 1, 2).

When Nb is added to the composition of Mo hydrotreatment catalysts, the catalytic activity of the studied samples in the HDS DBT reaction increases, along with an increase in the Nb content, reaching a maximum for MoNb-2 sample. Interestingly, under conditions of moderate hydrotreating temperatures (320 °C), catalytic properties are improved to a greater extent than at elevated temperatures (340 °C). The reference sample obtained without Nb had a lower activity than the modified ones.

The catalytic activity of the studied samples in the naphthalene HYD reaction also increases with an increase in the Nb content in the MoNb catalyst samples and reaches its maximum for the MoNb-2 sample. However, this pattern is observed in conditions of moderate temperatures. At elevated temperatures, the addition of a modifier has practically no effect on the activity of the catalysts. The reference sample obtained without Nb also had lower activity.

Table 1. The content of metals in the catalysts

Catalyst	Mo	MoNb-1	MoNb-2
ω(MoO_3), % wt.	10,0	10,0	10,0
ω(Nb_2O_5), % wt.	0,0	0,8	2,3

Experimental data show that the addition of small amounts of niobium to the composition of hydrotreating catalysts increases their activity, which may be due to a change in the electronic structure of the active sulfide phase.

References

1. *León J. N.et al. // Catalysts, 2019. – V. 9. – № 1. – P. 1–26.*
2. *Ding S. et al. // Fuel, 2019. – V. 237. – № October. – P. 429–441.*

INVESTIGATION OF THE PLASMA UTILIZATION PROCESS OF SPENT NUCLEAR FUEL PROCESSING WASTES

I. V. Touxov, Y. Ghoneim
Scientific advisor – PhD A. G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, whirpool94@yandex.ru

Uranium-238 and plutonium-239 synthesized in a nuclear reactor are about 97 % of the nuclear fuel spent at nuclear power plants. In its turn, the plutonium isotopes and the share of fission products of the uranium-235 isotope does not exceed 3 % [1]. Weakly concentrated water nitrate solutions (raffinates) are the spent nuclear fuel reprocessing waste (SNF RW) left after the extraction cycle without uranium, plutonium and minor actinides. These solutions have the following characteristic elemental composition: 0.11 % Nd, 0.10 % Mo, 0.07 % Fe, 0.06 % Y, 0.058 % Zr, 0.04 % Na, 0.039 % Ce, 0.036 % Cs, 0.031 % Co, 0.026 % Sr, 18.00 % HNO_3, 81.43 % H_2O.

SNF RW is concentrated by evaporation, pumped into acid-resistant steel tanks and sent for long-term storage, which does not provide for the possibility of further use of valuable metals according to the current multi-stage and energy-intensive technology. SNF RW is proposed to perform in an air-plasma flow from dispersed water-organic nitrate solutions (WONS) containing an organic component (alcohols, ketones, etc.). An adiabatic combustion temperature T_{ad}≈1200 °C [2]. The effect of the content of SNF RW on T_{ad} of water-organic nitrate solutions based on ethanol (a) and acetone (b) shown in figure 1.

The characteristic equilibrium compositions of the main products of plasma utilization of the SNF RW in the form of a WONS-1 based on acetone at a mass fraction of the air plasma coolant of 65 % (a) and 70 % (b) shown in figure 2.

A mass fraction of air of 65 % (a), plasma utilization of SNF RW in the form of WONS-1 leads to the formation of oxides of various metals in the condensed phase, including magnetic iron oxide

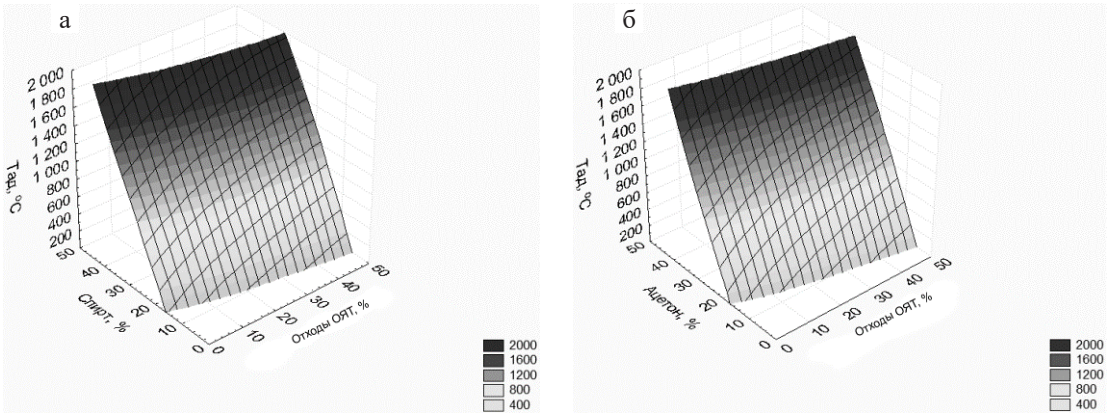


Fig. 1. *Influence of the SNF RW content on T_{ad} of water-organic nitrate solutions based on (a) ethanol and (b) acetone*

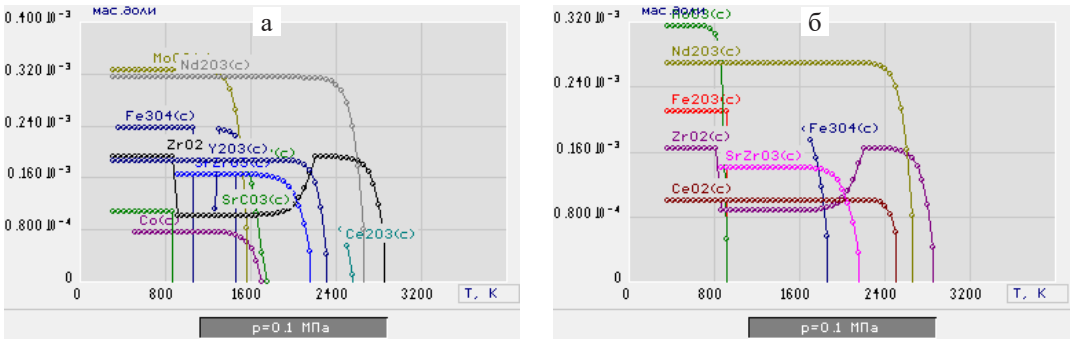


Fig. 2. *Equilibrium composition of the products of air-plasma utilization of SNF RW in the form of WONS-1 at a mass fraction of air of 65 % (a) and 70 % (b)*

(Fe_3O_4) that follows from the analysis. The formation of non-magnetic iron oxide Fe_2O_3(c) in the condensed phase performs by an increase in the mass fraction of air from 65 to 70 % (b).

For the process of plasma, utilization of the spent nuclear fuel in air plasma by taking into account the obtained results the following optimal regimes can be recommended:

- operating temperature range (1500 ± 100) K;
- composition of WONS-1 (65 % SNF RW : 35 % acetone);
- mass ratio of phases (65 % air : 35 % WONS).

References

1. *Karengin A. G., Karengin A. A., Podgornaya O. D. , Shlotgauer E. E. Complex utilization of snf processing wastes in air plasma of high–frequency torch discharge // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014. – Article number 012034. – P. 1–6.*
2. *Karengin A. G., Karengin A. A., Novoselov I. Yu., Tundeshev N. V. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling // Advanced Materials Research, 2014. – Vol. 1040. – P. 433–436.*

SOFTWARE MONITORING OF CHEMICALS CONSUMPTION AT THE RESEARCH LABORATORY

I. A. Volgin[1], G. A. Handogin[2]
Scientific supervisor – Ph.D., Associate Prof. L. S. Soroka[2]
Linguist – Senior Lecturer, L. V. Artamonova[1]

[1]National Research Tomsk State University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 36, volgina_t@mail.ru

[2]National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, stasya-ls@yandex.ru

Chemicals are substances that are used in chemical and medical laboratories for processing analyses and syntheses. Those compounds are organic and non-organic substances, analytical reagents, dissolvers, and indicators of various hazard classes. All of the reagents must be strictly accounted for and stored as required by safety rules.

In laboratories, an accounting file for any material must be kept on interdisciplinary form No. M-17 and contain a vast amount of information about each component, including: the entry's date, the number of the document, the entry's sequence number, the name of the recipient or the person to whom the reagent is dispensed, income and expanse, signature and more.

Research laboratories handle a large number of chemicals on a regular basis, and each requires a manual entry, which is a labor-intensive and time-consuming process.

The aim of this work is a development of chemical accounting software package for educational institutions' research laboratories using mobile and computer applications.

The first step of development was to create a digital log of reagents' income and expenses with the ability to make a formatted data output on the following terms: month\day, the surname of the person who made an entry, the reagent's name, and the reason for making an entry.

An entry in the digital log is made via the Android smartphone's camera. The individual code (e. g., barcode or QR-code) placed on the package, which contains a reagent, is read and the obtained data, complemented with the text message about volume or mass of the taken reagent, is transferred to the VK application, which transmits accumulated data to the PC and, as a result, an entry about the change in amount of the reagent is made [1].

Thus, the digital log consists of two parts: VK messages processor and the log itself. The code (Fig. 1) below, implemented in the Python 3.7.0 programming language, illustrates how an entry is formed for logging.

The log is formed and displayed as a table in the graphical shell, developed in Python 3.7.0 with built-in API Tkinter [2, 3]. The program provides an option to sample data by certain terms: DD/MM/YY-HH:MM-FULL NAME-REAGENT NAME(g, ml)-REASON (e.g., 03/01/2022-13:12-Ivanov Ivan Ivanovich-NaOH(sodium hydroxide)-10-Lab1), where DD stands for days, MM – months or minutes, YY – years, HH – hours, REASON – task type,

```
for ID in users: #forming an entry
    for line in data[ID]:

        ext = ""

        clock = time[ID][data[ID].index(line)]
        USER = vk.method("users.get", {"user_ids":ID})[0] # getting user's ID
        USER = "%s %s" % (USER['first_name'], USER['last_name'])
        line = line.split(" ")

        matter_left = how_much_left[base[line[0]][:base[line[0]].index("(")]]

        line[2] = line[2].upper()
        if len(line[2]) == 1:
            if line[2] == "П": sight = "ПРИХОД"

        else:
            if line[2][0] == "Л":
                if line[2][1:].isdigit():
                    sight = "ЛАБОРАТОРНАЯ №%s" % line[2][1:]
                else:
                    sight = line[2]
```

Fig. 1. *Part of the code, which is forming an entry for logging*

for which this reagent was taken, or adding newly arrived reagents as a result of a purchase, transfer, or exchange.

Implementation of this solution in practice would have a positive effect on the efficiency of chemical accounting for at least two reasons: the information input speed and its correctness.

References

1. *Dokumentaciya VK_api (VK_api documentation). Available at: https://vk-api.readthedocs.io/en/latest/index.html (accessed 23 January 2022).*
2. *Tk documentation and tutorials. Available at: http://tkdocs.com (accessed 22 January 2022).*
3. *Tkinter documentation. Available at: https://docs.python.org/3/library/tkinter.html (accessed 22 January 2022).*

INTERPRETATION OF OLD CHEMICAL IMAGES

А. Н. Ассаад[1], К. Р. М. Мендоса[2], Ц. Ло[3], М. О. Патз[4]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Шахова

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, adonisassaad03@gmail.com[1], cristian.machuca.mendoza@gmail.com[2], liangzaihua@icloud.com[3], matheus_osmar@hotmail.com[4]

Introduction

With the continuous development of communication, computer, automation and other technologies, machine learning algorithms represented by deep learning have been widely used in image recognition, speech recognition, natural language processing, and other fields. The chemical information contained in scientific literature and network plays an important role in molecular structure retrieval and new drugs design.

Researchers use ChemDraw, ChemSketch, and other chemical mapping software to manually draw chemical structure images in the literature. On the other side, deep learning algorithms are used to automatically convert chemical structure images in the literature into InChI, SDF, which can be recognized by computers.

Unfortunately, a lot of data sets provided to the public are very small. This does not allow machine models to interpret them. In addition, images from the past do have a lot of corruption that leads

to a negligible performance by machines. Hence, development efforts by researchers will be slowed because of the necessity of manual work. Based on this, this project established an algorithm to interpret old chemical images to help chemists.

Recognition method of chemical structure diagram based on deep learning

The overall framework of the Bahdanau Attention Mechanism[1]method proposed in this paper is shown in Figure 1., which is divided into encoding and decoding parts. The encoder uses a pretrained Convolutional Neural Network (CNN) to encode chemical structure images into fixed-length high-dimensional feature vectors. In order to support CNN, Bahdanau Attention Mechanism is added to the back end of it, which translates InChI to binary, and can then process variable-length information sequences. The decoding side also uses Bahdanau Attention Mechanism to decode it into InChI.

Old images of chemicals in this project were provided and generated by the Bristol-Myers Squibb company. The images were synthetic but different in multiple sections, from distinct angles, various resolutions, and unalike noise levels. Each image was provided with its respective International Chemical Identifier (InChI). Four million pictures were used as data. 2.4 million of them were utilized as a learning data set to train the algorithm while the other 1,6 million were used for testing the data resulting from the algorithm.

The output of the data used as the testing set for the algorithm is considered the results of the experiment right after it is decoded to InChI. These results were compared to original data using a string metric named Levenshtein distance [2]. This string metric is a measurement to identify how different two strings are. The higher the Levenshtein distance number gets, the bigger the difference is between the strings. Consequently, the data results were 5.2 % different than the original data set. Specifically, the algorithm predicted and translated to InChI correctly 94.8 % of the given input.

Conclusion

In this paper, an end-to-end chemical image interpretation method by deep learning methods is proposed. This method does not need manual work; it directly identifies the old images gone through corruption. The algorithm is effective and needs to be developed furthermore.

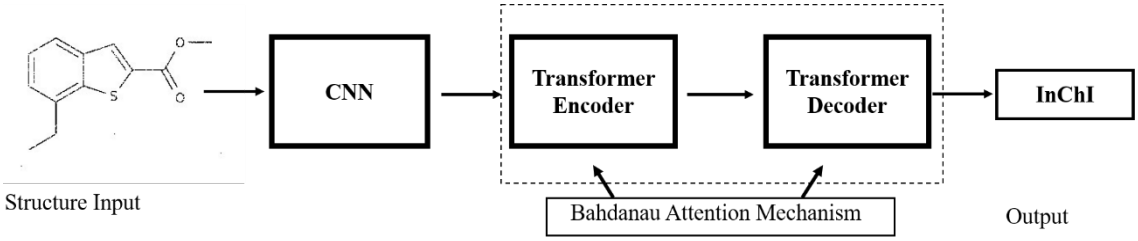


Fig. 1. *Chemical structure interpretation framework based on Bahdanau Attention Mechanism*

References

1. *Bahdanau, Dzmitry, Kyunghyun Cho, and Yoshua Bengio. "Neural machine translation by jointly learning to align and translate." arXiv preprint arXiv:1409.0473 (2014).*
2. *Levenshtein, Vladimir I. "Binary codes capable of correcting deletions, insertions, and reversals." Soviet physics doklady, 1966. – Vol. 10. – № 8.*

ELECTROCHEMICALLY INDUCED ASSEMBLING OF ISATINS, KOJIC ACID AND MALONIC ACID DERIVATIVES

О. И. Маслов[1], Ю. Е. Рыжкова[2], М. Н. Элинсон[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. Н. Элинсон

[1]ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, 9

[2]ФГБУН институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, mo100@yandex.ru

Electrosynthesis in the last decades became a new useful synthetic method of organic chemistry with important synthetic and ecological advantages [1]. But the equipment used in electrochemical synthesis is often complex, and the reactions take considerable time to carry out

Thus, one of the most useful electrochemical synthetic methods is the different types of electrocatalytic transformations [2]. Thus, we can achieve the current yield of the product is much higher than 100 % [3]. The distinguishing feature of electrochemically induced reactions is that the electrochemical initiation step is excluded from the subsequent reaction both in reduction and oxidation processes.

Moreover, multicomponent reactions allow us to reduce the number of steps and amount of used reagents [4]. Thus, consolidation of both methods lets us achieve higher ecological and simplify obtaining new compounds.

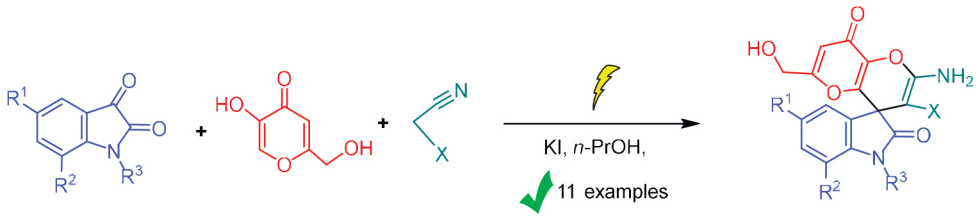
In our discovery were used 2 privileged scaffolds: isatins and kojic acid.

Isatin and its derivatives have a wide number of applications in medicinal chemistry. In particular, substituted isatins are presented in several biologically active alkaloids and pharmacological agents [5]. They show different useful biomedical properties [6]. Isatin is also widely used as the starting compound to generate a variety of spirooxindols [7], which are promising scaffolds for novel drug discovery [8].

On the other hand, kojic acid is used for averting an enzymatic browning in food production [9]. Moreover, kojic acid exhibits free radical scavenging and tyrosinase inhibiting activity [10]. Nowadays, it has been found that kojic acid derivatives show antibacterial [11], anti-inflammatory [12], anticonvulsant [13], and anti-HIV activities [14].

During our work was found new electrocatalyzed transformation of isatins, kojic acid, and derivatives of malonic acid into 2'-amino-6'-(hydroxymethyl)-2,8'-dioxo-1,2-dihydro-8'*H*-spiro[indole-3,4'-pyrano[3,2-*b*]pyranes] in *n*-PrOH solution and presence of 60 mol % KI with 88–98 % yields.

By molecular docking was found that the synthesized compounds are potential ligands for glucokinase regulatory protein and human poly(ADP-ribose) polymerase 15 proteins.



Scheme 1.

References

1. *Hammerich O., Speiser B. (ed.). Organic electrochemistry. – Boca Raton, FL: CRC press, 2016. – P. 150–154.*
2. *N Elinson M., N Vereshchagin A., V Ryzkov F. // Current Organic Chemistry, 2017. – V. 21. – № 15. – P. 1427–1439.*
3. *Feroci M. et al. // Green Chemistry, 2007. – V. 9. – № 4. – P. 323–325.*
4. *Gaich T., Baran P. S. // The Journal of organic chemistry, 2010. – V. 75. – № 14. – P. 4657–4673.*
5. *Hewawasam P. et al. // Journal of medicinal chemistry, 2002. – V. 45. – № 7. – P. 1487–1499.*

6. *Yu B. et al. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2015. – V. 95. – P. 35–40.*
7. *Brandão P. et al. // ACS Medicinal Chemistry Letters, 2021. – V. 12. – № 11. – P. 1718–1725.*
8. *Zhou L. M., Qu R. Y., Yang G. F. // Expert Opinion on Drug Discovery, 2020. – V. 15. – № 5. – P. 603–625.*
9. *Lin V. C. et al. Int. J. Mol. Sci. Int. J. Mol. Sci. 10, 2440–2475, 2009 // Int. J. Mol. Sci., 2009. – V. 10. – P. 2440–2475.*
10. *Lee Y. S. et al. // Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, 2006. – V. 339. – № 3. – P. 111–114.*
11. *Reddy B. V. S. et al. //Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2010. – V. 20. – № 24. – P. 7507–7511.*
12. *Rho H. S. et al. // Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2010. – V. 20. – № 22. – P. 6569–6571.*
13. *Aytemir M. D., Özçelik B. // European journal of medicinal chemistry, 2010. – V. 45. – № 9. – P. 4089–4095.*
14. *Tanaka R. et al // Bioorganic & medicinal chemistry, 2009. – V. 17. – № 14. – P. 5238–5246.*

Секция 8 Химическая технология полимерных материалов

Circular Economy: ОТ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИИ ДО КАТАЛИЗАТОРОВ КАРСТЕДА

А. В. Егошина

ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
660123, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1, A.Egoshina@krastsvetmet.ru

Открытие катализа относится к одному из величайших достижений химии, послуживший развитию всей современной химической технологии. Более 85 % всех химических процессов не обходятся без применения катализаторов. Учитывая тот факт, что для протекания различных реакций требуются соответствующие катализаторы, сегодня на рынке существует больше тысячи наименований марок этого продукта. К таким процессам относятся и процессы нефтепереработки на долю которых приходится около 35–40 % от всех применяемых в России катализаторов.

В состав современных катализаторов нефтехимии обычно входит оксид алюминия, выполняющий роль основы, и функциональные компоненты. В большинстве случаев функциональным компонентом являются металлы платиновой группы, в частности платина.

Платиновые катализаторы используются в производстве бензина и нефтехимического сырья, которое являются основой для производства пластмасс, синтетических каучуков и полиэфирных волокон. Платина является ключом к переработке нефти, без нее этот процесс был бы малоэффективен.

Со временем активность катализатора падает, что ведет к его замене на новый. Использованные катализаторы, не теряют своей ценности, так как содержат до 0,5 % в своем составе платины. Поэтому в современном мире принцип Circular Economy в основе которого лежит системный подход к экономическому развитию, направленный на благо бизнеса, общества и окружающей среды применяется и к отработанным катализаторам нефтехимии.

Одной из компаний по переработке катализаторов нефтехимии является ОАО «Красцветмет». Ежегодно предприятие покупает и переработывает в среднем до 500 тонн катализаторов [1].

Процесс переработки катализаторов состоит из трех основных стадий. На первой стадии происходит высокотемпературный обжиг катализаторов. Такая стадия позволяет удалить остатки органических веществ, которые являются мешающими компонентами на дальнейших стадиях. Далее в зависимости от основы катализатора происходит перевод платины в раствор с использованием различных технологий. Заключительной стадией является получение платины с чистотой 99,95–99,98 %.

Таким образом созданные технологии помогают извлекать платину из отработанных катализаторов. Дальнейший путь платины очень разнообразен: от слитков до химических соединений. Одним из интересных применений платины, которая раньше была одним из компонентов катализаторов нефтехимии, это создание новых катализаторов.

Так на базе Научно-технологического центра ОАО «Красцветмет» была внедрена технология получения катализаторов Карстеда, которые представляют собой винилсилоксановые комплексы Pt(0) и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана.

Применяется этот катализатор в наиболее значимых реакциях, таких как гидросилилирование олефинов, используемых в промышленности для получения кремнийорганических соединений. Каталитическое гидросилилирование играет важную роль в процессах сшивки полиорганосилоксанов и получения вулканизатов на их основе, которые обладают рядом ценных свойств. Представителем полиорганосилоксанов является знакомый каждому силикон, кото-

рый применяется в виде силиконовых жидкостей, эластомеров и смол.

Так на примере жизненного цикла платины, который начинается в виде катализаторов нефтехимии, проходит через стадию вторсырья и предстает в виде нового катализатора Карстеда, можно с уверенностью сказать, что экономика замкнутого цикла благоприятствует деятельности, которая сохраняет ценность в виде энергии, труда и материалов. Для платины, как и для других благородных металлов, это весьма актуально, так как их запасы в земной коре крайне малы.

Развитие принципа Circular Economy подкрепляется также и ежегодно растущим спросом на катализаторы. Такой спрос вызван двумя основными факторами: развитием процессов глубокой нефтепереработки и развитием химической промышленности.

В заключении стоит отметить, что такой подход распространяются не только на экономику, но и на окружающую среду. Уничтожая отходы, сохраняя продукты и материалы в рабочем состоянии, принцип Circular Economy вносит весомый вклад в достижение глобальных климатических целей.

Список литературы

1. *2020 Годовой отчет «ОАО» Красцветмет», 2020. – 34.*

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

Н. В. Сваровская, К. В. Сулиз
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Н. В. Сваровская

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4, nvsv@ispms.tsc.ru

3D-печать сложнопрофильных деталей (extrusion-based additive manufacturing, EAM) высоконаполненными композитными материалами (фидстоками) – активно развивающееся направление аддитивного производства [1, 2]. Метод EAM включает изготовление из фидстока «зеленой» детали с помощью 3D-принтера, удаление части полимера растворителем, термически или каталитически («дебиндинг») и термообработку полученной «коричневой» детали в высокотемпературной вакуумной печи, где остатки полимера выгорают, а металлический порошок спекается. Наполнителями в фидстоках для EAM служат керамические и металлические порошки или их смеси, доля которых должна быть более 50 % об. Полимерное связующее состоит обычно из двух основных компонентов – каркасного полимера, обеспечивающего прочность зеленой и коричневой детали и компонента, придающего текучесть композиции при печати, чаще всего, воска. В настоящее время большинство публикаций посвящено разработке фидстоков с химически инертным порошком стали 316L, в то время как разработка фидстоков с порошками из химически активных металлов Ti–Al [3], W–Cu, WC–Co остается перспективным, но мало изученным направлением. Особенно сложным является создание фидстоков из непассивированных нанопорошков, т.к. при смешении с расплавом полимера в присутствии кислорода воздуха они могут воспламеняться и взрываться, а присутствие нежелательных оксидов ухудшает спекание и физико-механические свойства конечной детали.

В работе представлены результаты по разработке фидстоков для EAM с наполнением 60 % об. порошками Ti–Al 29 % масс., W–Cu 20 % масс., WC–Co 10 % масс. Порошки Ti–Al и W–Cu получены методом совместного электрического взрыва двух проволок. Порошок WC–Co – механическим смешиванием полученного электрическим взрывом Co и W после его карбюризации. В качестве полимерных связующих на основании исследований по совместимости компонентов, их адгезии к частицам порошка и текучести были выбраны два двухкомпонентных состава для растворного и термического дебиндинга, соответственно: 1) 25 % масс. этиленвинилацетата + 75 % масс. глицеринового эфира канифоли (EVA-ГЭК) и 2) 25 % масс. линейного полиэтилена + 75 % масс. окисленного полиэтиленового воска (LLDPE-Viskowax).

Таблица 1. Объемная скорость печати (W) фидстоками для ЕАМ различного состава

Состав фидстока	EVA-ГЭК /Ti–Al	LLDPE-Viskowax /Ti–Al	EVA-ГЭК /W–Cu	LLDPE-Viskowax /W–Cu	EVA-ГЭК /WC–Co	LLDPE-Viskowax /WC–Co
W, $см^3$/мин	2,13	2,17	0,80	0,83	1,60	1,10

Для предотвращения окисления порошки в инертной атмосфере вносили в растворитель (толуол или бутилацетат). В полученную суспензию на воздухе добавляли компоненты полимерного связующего, смесь при постоянном перемешивании нагревали выше температуры плавления полимерных компонентов, растворитель отгоняли. Полученные смеси экструдировали с помощью двухшнекового экструдера с тремя зонами перемешивания и отношением длины к диаметру l/d = 50 и получали фидстоки для 3D-печати.

Из фидстоков с помощью 3D-принтера печатали образцы в виде стренг диаметром 0,8 мм и прямоугольных пластинок 15 × 15 × 7 мм. В образцах оценивали равномерность распределения частиц порошка в полимерном связующем, химическое взаимодействие связующего с наполнителем, объемную скорость печати, $см^3$/с, прочность зеленой и коричневой детали.

Методом электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (Quanta 200 3D) установлено, что частицы в фидстоках распределены равномерно, без агломератов, участков с различной плотностью наполнения или сепарации частиц по размерам. Фидсток с Ti–Al равномерно заполнен сферическими частицами с размерами от субмикронных до 20–30 мкм. Более крупные частицы обогащены титаном, мелкие – алюминием, углерод (в составе полимеров) распределен по объему стренги равномерно. В фидстоке с W–Cu наблюдаются крупные (до 50 мкм) частицы W и плотно окружающие их субмикронные сферические частицы Cu. В фидстоках с WC–Co частицы более агломерированы, отдельные мелкие частицы спечены между собой. Основное количество частиц имеет размер 0,5–5,0 мкм, при этом более крупные частицы Co распределены в массе относительно мелких частиц WC.

ИК-спектры фидстоков в области 400–4000 $см^{-1}$ представляют собой суперпозицию спектров исходных порошков и полимерного связующего, что говорит об отсутствии химического взаимодействия. Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах фидстоков с Ti–Al и W–Cu широких полос поглощения в области 500–1000 $см^{-1}$, относящихся к колебаниям связей Ti–O и W–O, подтверждает отсутствие окисления порошков при изготовлении фидстоков.

Скорость печати в большей степени определяется наполнителем, чем полимерным связующим (таблица). Качество печати, прочность зеленых и коричневых деталей позволяют использовать их для дальнейшего спекания и получения конечных изделий.

Проведенные исследования показали перспективность использования электровзрывных порошков при создании высоконаполненных композитов для 3D-печати деталей. Разработанные подходы позволяют увеличить наполнение композитов до 75–80 % об. с сохранением необходимой текучести фидстоков, что необходимо для получения деталей с максимальной плотностью и прочностью.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30006).

Список литературы

1. *Sequeiros E. W., Emadinia O., Vieira M. T., Vieira M. F. // Metals, 2020. – V. 10. – № 3. – P. 388.*
2. *Rane K., Strano M. // Advances in Manufacturing, 2019. – V. 7. – № 2. – P. 155–173.*
3. *Литвинцев А. И. // Технология легких сплавов, 2015. – № 4. – С. 25–30.*

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРПРОИЗВОДНОГО МОНОМЕРА НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИИМИДА

А. С. Акимов
Научные руководители – к.х.н., доцент Л. С. Сорока; к.х.н., доцент А. А. Ляпков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akimov149@yandex.ru

Полимеры на основе производных норборнена благодаря наличию ряда уникальных свойств имеют большой потенциал для применения в различных областях деятельности человека. Введение различных заместителей в структуру данных соединений увеличивает возможный спектр применения, поскольку в зависимости от природы заместителя производные норборнена приобретают дополнительные или улучшенные существующие свойства. Так, например, полимеры на основе норборнендикарбоксимидов имеют высокую теплостойкость, высокие механические свойства, низкое влагопоглощение и отличную оптическую прозрачность [1].

Наряду с вышеуказанными преимуществами, производные норборнена имеет надежную сырьевую базу. Кроме того, реакции метатезиса с раскрытием цикла производных норборнена происходят с высокой скоростью и являются обратимыми, что связано с разрывом эндоциклической ненасыщенной кратной связи в напряженной бициклической молекуле [2].

Существует большое количество работ связанных с введением в молекулу норборнендикарбоксимидов различных алкильных заместителей с использованием различных спиртов. В данной работе будет использован перфторированный спирт для введения фторированной составляющей в молекулу норборнендикарбоксимида. Ожидается увеличение огнестойкости и теплостойкости, увеличение диэлектрических свойств и уменьшение коэффициента трения получаемого полимера.

Цель работы – синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-перфторацетата, проведение полимеризации полученного мономера и исследование его свойств.

Для получения мономера выбрали двухстадийный способ, в первой стадии которого фторированный спирт взаимодействует с аминоуксусной кислотой в присутствии тионилхлорида.

На рисунке 1 представлена первая стадия - получение гидрохлорида пентафторэтилового эфира аминоуксусной кислоты.

Далее полученная соль эфира очищается от избытков спирта и проводиться идентификация структуры полученного соединения. После, проводиться вторая стадия (рис. 2) взаимодействием полученного соединения с эндиковым ангидридом в присутствии триэтиламина, в соответствии с методикой, описанной в работе [3].

Метатезисная полимеризация полученного мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-перфторацетата проводилась в присутствии катализатора Ховейда-Граббса II при температуре 120 °С.

Далее полученный полимер был идентифицирован методом ИК-спектроскопии.

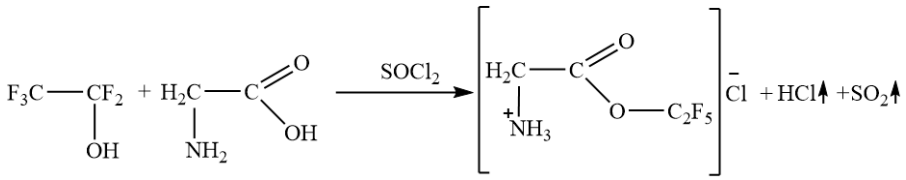


Рис. 1. *Схема синтеза гидрохлорида пентафторэтилового эфира аминоуксусной кислоты*

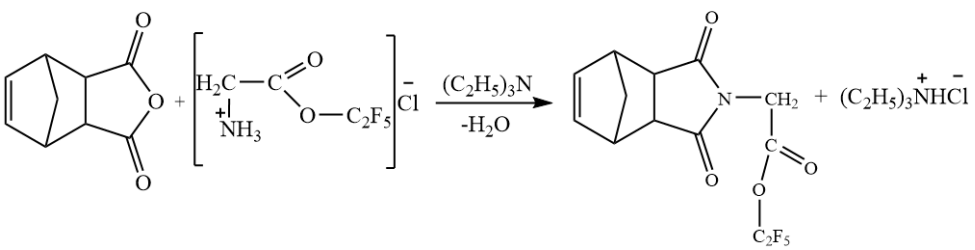


Рис. 2. *Реакция получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-перфторацетата*

Список литературы

1. *Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // PolymerChemistry, 2014. – № 52. – P. 2477–2501.*
2. *V. R. Flid, M. L. Gringolts, R. S. Shamsiev, E. Sh. Finkelshtein 1182 Russ. Chem. Rev., 2018. – 87 (12). – 1169–1205.*
3. *J. Rule, and J. Moore // Macromolecules, 2002. – 35 (21). – P. 7878–7882.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ СВЧ ПОЛЕМ НА СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПРЕПРЕГОВ ИЗ НЕПРЕРЫВНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ПЭЭК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ

Д. С. Александрова[1,2], М. В. Комарова[1,2], И. В. Злобина[1,3]
Научный руководитель – к.х.н., руководитель Центра трансфера научных технологий и разработок А. С. Егоров

[1]ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
107076, Россия, Москва, Богородский Вал, д. 3, egorov@irea.org.ru

[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Egorov_AS@nrcki.ru

[3]Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
410054, Россия, Саратов, Политехническая ул., д. 77

Использование композитных материалов на основе непрерывного углеродного волокна (УВ) в высокотехнологичных отраслях, обусловлено сочетанием в них высоких прочностных характеристик [1] и низкого веса [2]. Однако сложность получения изделий из непрерывного УВ традиционными методами ограничивает возможную геометрию деталей, а невысокие эксплуатационные свойства пластиков – область применения изделий из этих материалов. В связи с этим активно исследуются новые способы получения таких изделий, в частности возможность использования методов аддитивного производства (АП), а также разрабатываются материалы и технологии, которые можно будет применять для создания изделий при помощи АП. В частности, активное развитие получает применение методов АП для изготовления композитных изделий на основе суперконструкционных термопластов, обладающих повышенной теплостойкостью и прочностью, наиболее перспективным из которых является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) [3].

Одним из наиболее перспективных способов получения изделий, армированных непрерывным УВ, является использование 3D-печати методом послойного наплавления (FDM) – эта технология проста, автоматизирована и не требует сложной подготовки исходных компонентов. Среди проблем данного метода формирования объектов – недостаточное взаимодействие между слоями и образование пустот на границе «матрица-волокно», в связи с чем проводятся исследования по улучшению межслойной адгезии в готовых изделиях [4]. Ранее было изучено влияние предварительной обработки УВ специально разработанными составами (аппретами), повышающими адгезию УВ к высокотемпературным полимерам на адгезионное взаимодействие в системе «УВ-полимерная матрица» и была предложена методика переаппретирования УВ [5].

Целью данной работы стало изучение изменения свойств изделий из композитов на основе УВ и (ПЭЭК) после их обработки в СВЧ электромагнитном поле. Изделия, полученные методом FDM с использованием экспериментальных образцов композитного УВ, предварительно пропитанного полиэфиримидом (препреги) и филамента ПЭЭК, были разделены на две группы – контрольную и опытную, прошедшую электрофизическую обработку в открытой лучевой камере при мощности излучателя 1200 Вт и частоте СВЧ излучения 2450 МГц, плотность потока энергии составила (17–18) • 10^4 мкВт/см^2, время воздействия – 3 минуты. Температура поверхности образцов составила (45–50) °С. Обе группы образцов прошли нагрев при помощи

экспериментальной установки, основным элементом которой является галогеновый прожектор FL(ИО) 1000 IP54 ИЭК LPI01-1-1000-K01, мощностью 1000 Вт, кинетику нагрева фиксировали по термограммам при помощи тепловизора FLIR E40.

В результате сравнения термограмм контрольных и экспериментальных образцов было отмечено повышение равномерности нагрева последних. Полученный результат может быть объяснен изменением микроструктуры ПКМ в процессе воздействия СВЧ поля, которое заключается в увеличении поверхностей контактного взаимодействия матрицы и армирующих волокон, что достигается за счет повышения вероятности конформационных поворотов звеньев макромолекул под действием волновой составляющей СВЧ излучения. Таким образом полученные результаты позволяют предположить уменьшение общего объема и количества пор в готовом изделии, что способствует повышению его теплостойкости в условиях эксплуатации.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Список литературы

1. *Parandoush P., Zhou C., Lin D. // Adv. Eng. Mater, 2019. – V. 21. – № 2. – P. 1800622.*
2. *Wu G. M., Schultz J. M. // Polym. Compos., 2000. – V. 21. – № 2. – P. 223–230.*
3. *Chang B. et al. // Polym. Test, 2020. – V. 88. – P. 106563.*
4. *.Shanmugam V. et al. // Polym. Test, 2021. – V. 93. – P. 106925.*
5. *Александрова Д. С., Богдановская М. В., Егоров А. С., Выгодский Я. С. // Труды КГНЦ, 2021. – Специальный выпуск 2. – № 20212. – С. 97–107.*

СИНТЕЗ ДИЭФИРА НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СПИРТА

А. О. Артемова, А. Е. Галышева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. И. Бондалетова
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aoa13@tpu.ru.

В настоящее время для ряда сфер, таких как строительство, машиностроение, химическая промышленность представляют особый интерес фторсодержащие полимеры. Их преимущества состоят в высокой термической и химической стабильности, а так же прочности и долговечности.

Цель данного исследования заключалась в синтезе фторсодержащего мономера (диэфира) взаимодействием малеинового ангидрида и 1,1,3-тригидротетрафторпропилового спирта в соотношении 1 : 2.

В основе процесса получения мономера лежит реакция этерификации. Реакциями этерификации, в широком смысле слова, называют все процессы, ведущие к образованию сложных эфиров. Реакции носят обратимый характер. Этерификацию можно проводить как в отсутствие катализаторов, в этом случае она протекает медленно, и для достижения достаточной скорости требуется высокая температура (200–300 °С), так и в присутствии кислотных катализаторов, тогда реакция протекает при более низкой температуре (70–150 °С) [1].

Диэфир на основе малеинового ангидрида и фторированного спирта представляет собой бифункциональный мономер, содержащий в себе две функциональные группы (карбонильную и галогенсодержащую). Способность к полимеризации обусловлена наличием двойной связи.

Реакция получения диэфира представлена на рисунке 1.

Синтез диэфира проводился при температуре 125–130 °С в течение 17 часов в избытке спирта. Для улавливания паров воды использовалась ловушка Дина-Старка. В качестве катализатора и водоотнимающего средства была взята серная кислота.

На основании экспериментов был разработан метод синтеза и выделения диэфира. Были подобраны условия, при которых удалось избавиться от примесей и большей части стерическо-

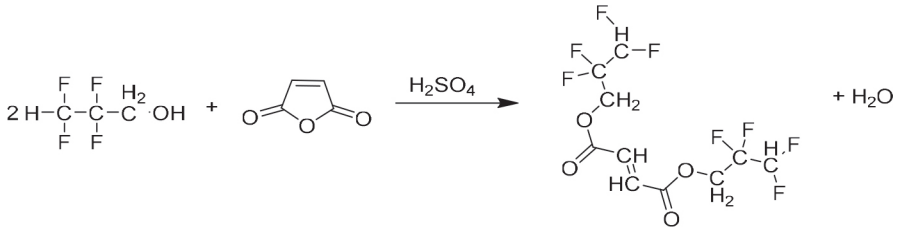


Рис. 1. *Получение диэфира (1,1,3-тригидротетрафторпропилфумарата)*

го изомера. Для выбора метода очистки целевого продукта были опробованы различные методы: перекристаллизация в спирте, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде, фильтрация через прокаленный уголь. Данные методы показали низкую эффективность и были исключены из эксперимента.

Положительные результаты очистки целевого продукта достигнуты при проведении многоступенчатой экстракции нефрасом 80/120 при нагреве до температуры кипения и перемешивании. При охлаждении экстрагента со временем выпадают кристаллы, которые в дальнейшем отфильтровываются.

Согласно ^{1}H ЯМР анализу наиболее чистые кристаллы 1,1,3-тригидротетрафторпропилфумарата выделены на 1-ой ступени экстракции. При последующих ступенях кристаллы содержали 2 изомера в основном фумарат, а также незначительное количество малеата.

В последствии была проведена сополимеризация синтезированного мономера (диэфира) со стиролом при различном мольном соотношении исходных компонентов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выход (со)полимера при разных соотношениях исходных мономеров

№ опыта	Соотношение в мольных долях		Выход (со) полимера, %
	Диэфир	Стирол	
1	0,00	1,00	92,2
2	0,25	0,75	99,8
3	0,50	0,50	73,7
4	0,75	0,25	25,1
5	1,00	0,00	–

Проанализировав полученные результаты, можно говорить о том, что диэфир, как 1,2-замещенный этилен, не полимеризуется, однако вступает в сополимеризацию со стиролом. С увеличением содержания стирола в реакционной массе выход сополимера становится больше.

Список литературы

1. *Попова Л. М. Технология органических веществ. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. – 65 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

К. А. Белина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Брюзгин

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. В. И. Ленина 28, belina.kristina@inbox.ru

Природные полимеры, обладая возобновляемостью сырьевых источников, биосовместимостью, высокими функциональностью и механическими свойствами, привлекают внимание исследователей в связи с возможностью создания на их основе новых биологически активных материалов для использования в медицине, фармацевтике и биотехнологии.

Из числа природных полимеров наибольший интерес представляет целлюлоза, синтезируемая высшими растениями, водорослями, некоторыми видами бактерий, следовательно, воспроизводимая без участия человека. Благодаря ряду ценных свойств, среди которых способность к пленко- и волокнообразованию, высокая прочность, биосовместимость, нетоксичность, биоразлагаемость, доступность, целлюлоза – востребованный продукт многоцелевого назначения и основа для получения широкого спектра новых материалов, используемых в различных областях науки и промышленности.

Ввиду наличия в структуре целлюлозы трех гидроксильных групп в каждом мономерном звене, материалы на ее основе обладают гидрофильными свойствами. Следовательно, в процессе эксплуатации в условиях повышенной влажности или при контакте с водными средами такие материалы склонны к набуханию, что приводит к потере формы изделий, а также к ускорению процесса их биоразложения. Одним из способов гидрофобизации материалов является поверхностная модификация, направленная на снижение поверхностной энергии за счет изменения химического состава на границе раздела фаз. Данный подход позволяет регулировать смачиваемость поверхности и получать материалы с заданными свойствами, такими как пониженное водопоглощение и пролонгированная деструкция.

В качестве гидрофобизирующих модификаторов в работе использованы сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) и (фтор)алкилметакрилатов (ФМА/АлМА): гексилметакрилат (ГеМА), децилметакрилат (ДМА), лаурилметакрилат (ЛМА), стеарилметакрилат (СМА), гексафторизопропилметакрилат (ГФИМА) и гептафторбутилметакрилат (ГФБМА).

При модификации полисахарида сополимерами глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов поверхностный слой будет представлять собой макромолекулярные цепи целлюлозы со случайно распределенными ответвлениями привитого сополимера, образованными в результате реакции между оксирановыми группами глицидилметакрилата и гидроксильными группами целлюлозы при повышенной температуре – 140 °С.

Исследование лиофильных свойств пленок проводили измерением углов смачивания водой на приборе фирмы «DataPhysics» марки OCA 15 EC. Выявлено, что прививка на поверхность целлюлозных пленок сополимеров поли(ГМА-со-ФМА/АлМА) с использованием 3 %-ных модифицирующих растворов позволяет значительно повысить гидрофобные свойства исходных материалов. Для немодифицированных пленок начальный контактный угол составляет 41°. Лучшие значения углов смачивания до 115° характерны для пленок с привитыми сополимерами на основе ФМА.

Модификация целлюлозных пленок сополимерами ГМА и ФМА/АлМА приводит к замедлению и снижению влагопоглощения, так как алкильный заместитель в структуре модификатора обуславливает придание поверхности гидрофобных свойств за счет экранирования гидрофильных групп подложки. По результатам испытаний исходных и модифицированных пленок целлюлозы показано, что при увеличении длины углеводородного заместителя наблюдается снижение влагопоглощения до 6 раз, лучший результат характерен для сополимера поли(ГМА-со-ГФИМА).

Для изучения влияния лиофильности пленочных материалов на время биоразложения образцы были подвергнуты почвенной деградации в лабораторных условиях. Исследования показали, что спустя 70–80 суток образцы исходной целлюлозы (угол смачивания 41 град.) биодеградируют в почве полностью, в отличие от образцов, обработанных сополимерами ГМА с АлМА/ФМА с углами смачивания 90–115 град. С увеличением длины углеводородного заместителя в алкилметакрилате от C_6 до C_{18} уменьшается потеря массы пленок от 99 до 85 %. Для пленок, модифицированных сополимерами ГМА и ФМА, за это же время характерна потеря массы до 65 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение №075-15-2020-794).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

И. Э. Борисюк, А. В. Исаева, А. А. Циттель, Н. Д. Шашков
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР А. А. Мананкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, aac55@tpu.ru

Дициклопентадиен (ДЦПД) является побочным продуктом пиролиза нефти, обладающим способностью к полимеризации и имеющим активные центры присоединения различных радикалов, благодаря этому дициклопентадиен нашел широкое применение в производстве пестицидов, тройных этилен-пропиленовых каучуков, синтетических смол, огнестойких добавок, модифицированных масел и других химических продуктов [1, 2]. Основным применением ДЦПД является получение полимера на его основе.

Полимеры на основе ДЦПД представляют собой современный, гибкий материал, повсеместно использующийся для изготовления крупногабаритных деталей разнообразных объемов. Преимущество ПДЦПД позволяет ему конкурировать с традиционными высокообъемными материалами из-за своей низкой производственной стоимости, высоким сопротивлением физическому взаимодействию и экономией веса.

Полимеры, модифицированными фторированными соединениями, благодаря своим уникальным свойствам, имеют широкое применение в различных отраслях промышленности. Электрические свойства таких материалов определили их применение в электротехнике, повышенная прочность, термостойкость, низкий коэффициент трения дает возможность использования их в качестве конструкционного материала для изготовления различных деталей, например, в автомобилестроении. Стойкость к различным химическим веществам и старению обусловила их возможность применения в химической промышленности и строительстве [2, 3].

Объектом исследования в работе являлся ДЦПД Uniwise (Китай), заявленная чистота 95 %. Для получения ПДЦПД и сополимеров на его основе, обладающих достаточно высокими свойствами необходимо, чтобы мономеры имели достаточно высокую чистоту. Очистку исходного ДЦПД от имеющихся примесей и продуктов окисления проводили следующим образом: на первой стадии проводится кипячение ДЦПД в присутствии металлического натрия (1 % по массе) в течении 6 часов при 110 °С в атмосфере инертного газа. Далее процесс проходит на роторном испарителе, при помощи насоса создается разряжение в 9–10 кПа (90–100 мбар), а температуру в бане постепенно поднимают до 135 °С. После завершения процесса вакуумной дистилляции в кубовом остатке остается приблизительно 10–20 % от массы изначально загруженного вещества. А чистота ДЦПД подтверждается результатами ГХМС-анализа.

Целью работы является исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена с трифторуксусной кислотой. Синтез происходит в колбе, снабженной мешалкой при медленном прикапывании трифторуксусной кислоты к реакционной смеси. Реакция осуществляются при пониженной температуре от 0 до 5 °С на ледяной бане, с целью предотвращения перегрева смеси в силу экзотермичности реакции и излишнего осмоления. После завершения процесса, реакционную смесь нейтрализуют 5 %-ым раствором бикарбоната натрия и промывают большим количеством воды до pH = 7. Полученную водно-органическую эмульсию разделяют с помощью делительной воронки. Контроль за протеканием реакцией осуществляют методом ТСХ.

Далее состав полученной реакционной смеси был исследован методом ГХМС-анализа. Выход трифтортрицикло [5.2.1.02,6] децен-8 карбоксилата составил 70 %.

Список литературы

1. *Дьячковский Ф. С. Высокомолекулярные соединения / Ф. С. Дьячковский [и др.], 1969. – Т. А9. – № 3. – 543–547 с.*
2. *Герман Д. Ю., Бондалетов В. Г. Трибологические свойства каучуксодержащих композиционных материалов на основе полидициклопентадиена // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2018. – № 3. – С. 77–82.*

3. *Паншин Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. «Химия», 1978. – 231 с.*
4. *Гугина С. Е. Разработка полиуретановых композиций, модифицированных фторсодержащими глицериновыми эфирами 1,1,7-тригидроперфторгептанола. – ... диссертация. – Волгоград, ВолГТУ, 2014. – 114 с.*

ФОРМИРОВАНИЕ ОСТЕСТИМУЛИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ 3D БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ PCL ИМПЛАНТОВ

В. С. Бочаров, Г. Е. Дубиненко
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент С. И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vsb27@tpu.ru

По данным исследования, среди ключевых факторов приобретения инвалидности в мире, заболевания опорно-двигательного аппарата занимают второе место [1]. Заболевания опорно-двигательного аппарата поражают лиц всех возрастных групп во всех регионах мира. Хирургическая реконструкция, трансплантация и медикаментозная терапия являются текущими вариантами лечения различных нарушений, связанных с костными тканями, включая политравмы и врожденные заболевания [2]. Однако, нередко современные методы лечения в ортопедии и травматологии сопровождаются болевым синдромом, риском инфекций, воспалением окружающих имплантат тканей, риском иммунного отторжения, передачей вирусных и прионных белков при трансплантации [3].

При внедрении импланта в организм важную роль для его успешной интеграции оказывает поверхностный слой, так как именно поверхность соприкасается с окружающими тканями. Исходя из этого, разработка методов поверхностного модифицирования имплантируемых изделий биоактивными добавками является важной задачей медицинского материаловедения. Основной идеей данной работы являлась разработка методов нанесения остеостимулирующих добавок на поверхность пористого скаффолда, изготовленного из биорезорбируемого полимера. В работе был предложен метод нанесения высокодисперсного порошка гидроксиапатита на поверхность скаффолдов из поликапролактона в среде «плохого» растворителя при воздействии ультразвука.

Из поликапролактона (Sigma-Aldrich, США; M_n 80000) был изготовлен филамент для 3D печати и напечатаны опытные образцы пористых скаффолдов. Остеостимулирующее покрытие наносили окунанием скаффолдов в суспензию гидроксиапатита (Fluidinova, Португалия) в ацетоне (ЭКОС-1, Россия). Термическая стабильность и кинетика кристаллизации полимерных скаффолдов оценивались после каждого этапа термической обработки методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Изменение молекулярно-массового распределения полимера оценивали методом гель-проникающей хроматографии. Целостность остеостимулирующего покрытия оценивали по результатам сканирующей электронной микроскопии. По результатам исследования согласно методу Design of experiments (DOE) был предложен оптимальный режим нанесения покрытия.

Список литературы

1. *Briggs A. M. et al. Musculoskeletal Health Conditions Represent a Global Threat to Healthy Aging: A Report for the 2015 World Health Organization World Report on Ageing and Health // Gerontologist, 2016. – Vol. 56. – P. S243–S255.*
2. *Zhang M. et al. Recent developments in biomaterials for long-bone segmental defect reconstruction: A narrative overview // Journal of Orthopaedic Translation. Elsevier (Singapore) Pte Ltd, 2020. – Vol. 22. – P. 26–33.*
3. *Ekegren C. L. et al. Incidence, costs and predictors of non-union, delayed union and mal-union following long bone fracture // Int. J. Environ. Res. Public Health. MDPI AG, 2018. – Vol. 15. – № 12. – P. 2845.*

ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ КАСТОРОВОГО МАСЛА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

С. Ю. Васильева, О. Е. Насакин
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н. И. Кольцов
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова»
Россия, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр.15, vasiljeva75@yandex.ru

Жесткий пенополиуретан (ППУ) представляет собой особую группу продуктов семейства полиуретанов и составляет около 23 % всего его производства. ППУ широко используется в основном в качестве теплоизоляционного материала из-за его низкой теплопроводности, высокой прочности на сжатие, низкой плотности, высокой удельной прочности и низкой влагопроницаемости. Этот ячеистый материал был произведен из полиола и изоцианата, которые получают в основном из нефтехимического сырья. В связи с высоким уровнем загрязнения окружающей среды отходами нефтехимического производства и выбросом парниковых газов в мировой практике все чаще разрабатываются продукты на основе растительного возобновляемого сырья взамен нефтехимического. Известно, что полиолы- как основной компонент для производства ППУ так же является продуктом нефтехимии все чаще его пытаются заменить маслами растительного происхождения, в том числе касторовым маслом. Касторовое масло (КМ) представляет собой встречающийся в природе триглицерид рицинолевой кислоты и в основном используется для синтеза жестких пен. Однако КМ имеет свои недостатки – низкое гидроксильное число (160–169 мг КОН/г) и низкую скорость отверждения благодаря наличию вторичной гидроксильной группы:

Наличие непредельных связей в структуре касторового масла способствует быстрой деструкции макромолекул ППУ на основе касторового масла за счет окислительных процессов на воздухе в ходе эксплуатации и, соответственно, его полному разрушению. Поэтому для улучшения свойств ППУ на основе касторового масла нами была произведена работа по гидроксилированию касторового масла в присутствии перекиси водорода и муравьиной кислоты по методике [1]. Полученный продукт представлял вязкую прозрачную жидкость с гидроксильным числом – 480 мг КОН/г, кислотным числом – 0,1 мг КОН/г, эфирным числом – 205 г КОН/г, йодным числом – 3,0 г I_2/100 г, перекисным числом – 8 ммоль ½O/кг.

Полученный гидроксилированный продукт касторового масла (ГКМ) использовали для получения ППУ. Для этого готовили компонент А, состоящий из ГКМ. Причем на 100 м. ч ГКМ добавляли 25 м. ч. триэтаноламина, 2 м. ч. кремнийорганического пенорегулятора марки – Пента 483, 2 м. ч. воды. В качестве компонента Б использовали полиизоцианат (ПИЦ) марки Wannate PM-200 на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата с содержанием изоцианатных групп 32 %. Для получения ППУ смесь из компонентов А и Б тщательно перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 100 об/мин в течение 20 секунд. Свойства ППУ, полученных из КМ и ГКМ приведены в таблице. Как видно из таблицы, ППУ на основе ГКМ более реакционноспособны в реакции

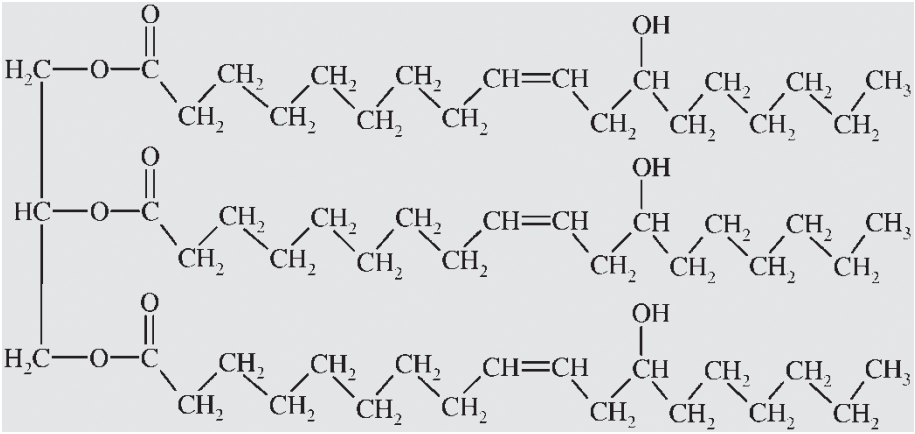


Схема 1.

Таблица 1.

Исходный компонент в ППУ	$T_{под}$, сек	$T_{гель}$, сек	$\rho_к$, кг/м^3	W, %	$\sigma_{10\%}$, МПа
ГКМ	40	19	67	5,5	2,12
КМ	108	29	42	8,5	0,16

с ПИЦ, быстрее вспениваются (время подъема пены ($T_{под}$) и время гель образования ($T_{гель}$) намного меньше для ППУ на основе ГКМ, по сравнению с ППУ на основе КМ, так же ониотличаются более высокой кажущейся плотностью $\rho_к$, прочностью при 10 % деформации сжатия ($\sigma_{10\%}$) и низким водопоглощением (W).

Таким образом, ППУ на основе гидроксилированного касторового масла могут найти применение в природных полиолах для получения ППУ для утепления фасадов зданий крыш и перекрытий, а также для утепления труб водоснабжения в коммунальных хозяйствах.

Список литературы

1. *Картавцев П. А., Перегудова П. А., Перелыгина И. Э., Х. С. Шихалиев Х. С. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2015. – № 4. – С. 19–22.*

(СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛАКРИЛАТА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

А. Д. Вихирева, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, vihireva2000@gmail.com

Одной из основных тенденций современной химии полимеров является управляемый синтез полимерных материалов, обладающих заданными свойствами. В этом направлении используются методы псевдоживой радикальной полимеризации, которые позволяют получать гомо- и сополимеры с заданной молекулярной массой. Наиболее перспективной среди этих методов считается радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризация), которая основана на механизме обратимой передачи цепи между радикалами роста и ОПЦ-агентом – серосодержащими органическими соединениями Z–C(=S)–S–R. ОПЦ-полимеризация является наиболее простым и универсальным способом контролируемого синтеза полимеров, поскольку протекает в относительно мягких условиях и подходит для широкого круга мономеров. Среди мономеров фторированные акрилаты интересны своими уникальными свойствами, такими как высокая термическая и химическая стойкость, а также устойчивость к действию окружающей среды. В свою очередь глицидилметакрилат является функциональным мономером, сочетающим в себе химические свойства метакрилатов и эпоксидных смол.

Целью данной работы является исследование гомо- и сополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и глицидилметакрилата (ГМА) в условиях обратимой передачи цепи.

(Со)полимеры получали по следующей методике: готовили мономерную смесь с заданными концентрациями инициатора, ОПЦ-агента и мономера в бензоле, помещали смесь в ампулу, дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме, запаивали. Через определенные промежутки времени ампулы вынимали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученные (со) полимеры трехкратно осаждали петролейным эфиром из растворов в ТГФ и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной

массы. Конверсию (со)полимеров определяли гравиметрически. Анализ молекулярно-массовых характеристик (со)полимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии. Для изучения состава сополимеров использовали метод ^{1}H ЯМР.

На первом этапе работы исследовали гомополимеризацию ОФПА в присутствии различных концентраций 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ). Установили, что оптимальной концентрацией, позволяющей получить ПОФПА с узким молекулярно-массовым распределением и достаточно большой молекулярной массой является 0,01 моль/л. Затем была проведена сополимеризация ОФПА и ГМА методом классической радикальной сополимеризации, а также ОПЦ-сополимеризация в присутствии ЦПДТ. Получены кривые состава сополимеров, определены относительные активности методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша. Исследованы конверсионные зависимости состава сополимеров для различных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики полученных образцов.

СИНТЕЗ 1-ЦИАНО-1-МЕТИЛЭТИЛ(ФЕНИЛ)(ПИРИДИН-4-ИЛ)-КАРБАМОДИТИОНАТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

А. М. Власов, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев
Научный руководитель – д.х.н., доцент С. Д. Зайцев

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603105, unn@unn.ru

Метод радикальной полимеризаций имеет большое количество преимуществ по сравнению с другими методами полимеризации: высокая скорость реакции, простота исполнения, широкий спектр доступных мономеров. Несмотря на все плюсы данного метода, у него есть существенный недостаток – широкое молекулярно-массовое распределение полимера. Это означает невозможность строгого контроля над молекулярной массой полимера и получения полимеров с заданной молекулярной массой. В борьбе с этой проблемой хорошие результаты показали методы псевдоживой радикальной полимеризации [1]. Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) является одним из таких методов и активно используется в научных трудах в последние десятилетия [2].

Агенты, применяемые при ОПЦ полимеризации, видоизменяют механизм реакции таким образом, что процесс легко контролировать, а получаемые полимерные образцы отличаются значительно более узким молекулярно-массовым распределением. Однако, такие агенты не универсальны. pH-чувствительные ОПЦ агенты, являющиеся предметом наших исследований, в зависимости от условий проведений синтеза, а именно в зависимости от наличия донора протонов в реакционной смеси, могут изменять свои свойства и могут быть использованы для полимеризации мономеров различной активности и, что немаловажно, для сополимеризации активных и неактивных мономеров [3].

В данной работе был проведен синтез pH-чувствительного агента ОПЦ 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата (ЦМПК) и исследовано его влияние на радикальную полимеризацию стирола, винилацетата и метилметакрилата, а также показана различная эффективность ЦМПК в нейтральной и протонированной формах.

Полимеризацию стирола, винилацетата и метилметакрилата проводили при T = 80 °C в бензоле: 7,5 моль/л стирола, 8,7 моль/л винилацетата, 7,5 моль/л метилметакрилата. Концентрация инициатора динитрила азобисизомаслянной кислоты составляла 0,001 моль/л. Исследованные концентрации ЦМПК – 2,5, 5 и 10 ммоль/л. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, предварительно дегазированных посредством трехкратного перемораживания в вакууме. При достижении нужной конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученный полимер очищали переосаждением петролейным эфиром из хлороформа и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Конверсию полимера определяли гравиметрическим методом. Молекулярно-мас-

совые характеристики определялись методом гель-проникающей хроматографии.

Образцы стирола, полученные полимеризацией в присутствии ЦМПК, отличаются существенно более узким молекулярно-массовым распределением, по сравнению с полимером, полученным методом классической радикальной полимеризации. Протонированная форма агента обуславливает меньшие значения полидисперсности, чем нейтральная форма. Полимеризация винилацетата ингибируется в присутствии протонированной формы ЦМПК в концентрациях больше 5 ммоль/л. Нейтральная форма ЦМПК позволяет получить узкодисперсный поливинилацетат. Для полимеризации стирола и винилацетата процесс имеет контролируемый характер – зависимость конверсии от времени в полулогарифмических координатах и зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии являются линейными.

Полимеризация метилметакрилата не является контролируемой в присутствии исследованных концентраций ЦМПК, как протонированного, так и нейтрального. Значения полидисперсности образцов полиметилметакрилата практически не отличаются от полимера, полученного методом классической радикальной полимеризации.

Список литературы

1. *E. V. Chernikova, E. V. Sivtsov // Polymer Science, Series B., 2017. – V. 59. – № 2. – P. 117–146.*
2. *C. Barner-Kowollik. Handbook of RAFT Polymerization. WILEY-VCH, 2008. – 556 p.*
3. *D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, R. J. Mulder, E. Rizzardo, S. H. Thang // Macromolecules, 2012. – V. 45. – № 10. – P. 4205–4215.*

МИНИЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА СО СТИРОЛОМ

А. С. Гага, Е. П. Никулина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asg48@tpu.ru

Эмульсионная полимеризация (ЭП) является важным промышленным способом получения дисперсий полимеров, путем полимеризации ненасыщенных мономеров в гетерогенных условиях. Однако при ЭП мономеру необходимо пройти через водную среду, чтобы достичь основного места полимеризации – мицеллы, включающей до сотни молекул поверхностно-активного вещества, стабилизирующего капли мономера, которые образуются при механическом перемешивании. Таким образом полимеризация очень гидрофобных мономеров сильно затруднена из-за ограниченной диффузии через водную фазу.

В сравнение с традиционной ЭП, в миниэмульсионной полимеризации (МЭП) слиянию капель мономера препятствует присутствие осмотического агента, что позволяет сохранять агрегативную устойчивость наноразмерных капель и осуществлять прямую полимеризацию (сополимеризацию) очень гидрофобных и гидрофильных мономеров [1].

В последнее время исследователи ведут разработки в области использования процессов МЭП для получения высокомолекулярных гидрофобно модифицированных водорастворимых полимеров, например, которые широко используются в нефтяной промышленности для заводнения пласта с целью увеличения коэффициента отдачи нефти. Введение в состав цепи водорастворимого полимера даже небольшого количества гидрофобных звеньев способствует образованию соединений с уникальными реологическими свойствами [2].

Поэтому целью настоящей работы заключалась в получение полиакриламида методом миниэмульсионной сополимеризации акриламида с гидрофобным сомономером стиролом.

МЭП проводили в присутствии эмульгатора (сорбитан моноолеат), инициатора (азобисизобутиронитрил) и водного раствора соли – в качестве осмотического агента, при температуре 45–60 °С, в течение 4–6 ч, при постоянном перемешивание. Все реагенты очищали в соответ-

ствие с общепринятыми методиками. Полученные продукты высаждали в смеси этанол/ацетон и сушили до постоянной массы под вакуумом. Идентификацию образцов проводили методом ИК-спектроскопии в диапазоне длин волн 500–4000 $см^{-1}$.

Синтез сополимера проходил в несколько этапов:

а) стадия подготовки реагентов – предварительное растворение водорастворимого мономера (**I**) в водном растворе соли, а эмульгатора (**II**) и инициатора (**III**) – в циклогексане;

б) стадия синтеза сополимера – смешение растворов I и II при интенсивном перемешивание и дегазация под током азота в течение 30 мин, добавление гидрофобного мономера в течение 0,5 ч под током азота, добавление раствора III, выдерживание реакционной массы в течение 2–3 ч при температуре 45–60 °С и активном перемешивание.

в) стадия выделения и очистки продукта – последовательное прикапывание в реакционную массу этанола и ацетона, с последующим фильтрованием и сушкой, выделившегося сополимера.

В результате проведенных экспериментов был получен продукт с выходом около 15 %. Небольшой выход сополимера можно объяснить влиянием следующих факторов: недостаточное количество эмульгатора, из-за которого межфазные слои на каплях миниэмульсии не достигли максимального насыщения; недостаточная интенсивность перемешивания, которая снижает вероятность совместной полимеризации мономеров с разной гидрофильностью в близи межфазных границ.

Данные ИК-спектроскопии показали, что в структуре полученного соединения присутствуют функциональные группы, характерные, как для акриламида (поглощение в области 1600–1700 $см^{-1}$ соответствует колебаниям карбонильной группы, 3400–3420 $см^{-1}$ – амидной группы), так и для стирола (полоса поглощения монозамещенного бензола при 1490–1500 $см^{-1}$). Однако на спектрах отсутствуют максимумы поглощения, относящиеся к колебаниям таких групп, как C=C, =CH, $CH=CH_2$, что позволяет сделать вывод о том, что полученный образец представляет собой сополимер.

Таким образом, при более детальном исследовании и подборе оптимальных параметров синтеза, процесс миниэмульсионной полимеризации может быть использован для получения полимера, обладающего одновременно гидрофобными и гидрофильными характеристиками.

Список литературы

1. *М. А. Ибрагимов // Вестник Казанского технологического университета, 2012. – Т. 15. – № 9. – С. 119–126.*
2. *Е. М. Иванова, И. В. Благодатских, О. В. Васильева, А. И. Барабанова, А.Р. Хохлов // Высокомолекулярные соединяя. Серия А, 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 15–24.*

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАТИОНОВ АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ПКМ

Н. П. Гладкина
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Охлопкова
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»
677013, Россия, Якутск, ул. Кулаковского, 46, lan41453@gmail.com

Особый интерес в настоящее время вызывают слоистые силикаты (СС), используемые в качестве нанонаполнителей вместо тонкодисперсных наполнителей. Материалы на основе СС и политетрафторэтилена (ПТФЭ) существенно отличаются по своим эксплуатационным свойствам [1]. Способность макромолекул полимера интеркалировать в межпакетное пространство СС лежит на основе механизма влияния данного наполнителя на свойства многих полимеров. Но неспособность ПТФЭ переходить в расплав в условиях переработки, а также его состав и

особая структура существенно затрудняют применение известных методов, стимулирующие такую интеркаляцию. Однако, результаты исследование показывают, что при разработке материалов на основе ПТФЭ и СС, их триботехнические свойства, в соответствии условиям трения, существенно повышаются. Такое поведение СС в качестве наполнителей в ПТФЭ требует более глубокого и детального изучения. Известно [2], что ионы алюминия, входящие в состав СС, высвобождаются в результате механоактивации и принимают активное участие в трибохимических реакциях, тем самым повышая износостойкость материалов на основе ПТФЭ. Но при введении в матрицу ПТФЭ таких наполнителей, как СС со сложным составом предельно затруднительно объяснить благоприятное воздействие того или иного элемента или соединения на полимерную матрицу. Поэтому, чтобы объяснить механизм действия СС на ПТФЭ, было решено создать модельную систему, объясняющую влияние катионов алюминия, входящих состав слоистых силикатов. В качестве нанонаполнителя был выбран диоксид кремния поскольку он является основным оксидом, входящим в состав слоистых силикатов, а также за счет своей адсорбирующей способности [3].

В качестве полимерной матрицы был выбран политетрафторэтилен ПН-90 (АО Галополимер, Россия) со средним размером частиц 46–132 мкм, плотностью 2,18 г/см^3. Наполнителем выступал диоксид кремния (Emfutur Technologies, Испания) со средним размером частиц ~26 нм, удельной поверхностью 200 м^2/г. Предварительно наполнитель обрабатывали растворами хлорида алюминия с концентрациями от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л с целью адсорбции на поверхности оксида катионов алюминия. Средний размер частиц после обработки составил ~18,5 мкм.

Образцы для исследований были изготовлены методом холодного прессования (ГОСТ 11262-2017). Физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ проводили согласно ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 11629-75 соответственно.

На основании проведенных исследований установлено, что при введении 2 мас. % SiO_2, обработанного раствором $AlCl_3$ с концентрацией 10^{-4} моль/л, приводит к повышению скорости массового изнашивания в 52 раза по сравнению с исходным ПТФЭ. При добавлении в полимер необработанного оксида кремния в том же соотношении приводит к повышению износостойкости в 2 раза. При этом коэффициент трения остается на уровне ненаполненного ПТФЭ независимо от наполнителя. Результаты физико-механических характеристик показали, что максимальное значение эластичности наблюдается в образцах с обработанным наполнителем с сохранением прочности на уровне исходного ПТФЭ.

Таким образом, при введении в ПТФЭ модифицированного диоксида кремния наблюдается значительное улучшение триботехнических параметров, а также существенное повышение физико-механических характеристик по сравнению с ПКМ с необработанным наполнителем.

Список литературы

1. *Песецкий С. С., Богданович С. П., Мышкин Н. К. // Полимерные материалы и технологии, 2015. – Т. 1. – № 1. – С. 7–37.*
2. *Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. – Новосибирск: Наука, 1981. – 88 с.*
3. *Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Харьк: Выща шк., 1989. – 144 с.*

ЭФФЕКТ КОМБИНИРОВАННОГО НАПОЛНЕНИЯ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

С. Н. Данилова[1], С. Б. Ярусова[2], П. С. Гордиенко[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Охлопкова

[1]ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»
677013, Россия, Якутск, ул. Кулаковского, 46, dbsksnsdjyj@mail.ru

[2]ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук»
690022, Россия, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159 Д, yarusova_10@mail.ru

В настоящее время введение комбинации наполнителей в полимерную матрицу позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) за счет синергетического действия вводимых наполнителей. В работе исследовано влияние комбинированного наполнения двух наполнителей – радиационно-сшитого сверхвысокомолекулярного полиэтилена (х-СВМПЭ) и волластонита $CaSiO_3$ – на механические и на трибологические характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Ранее авторами было показано [1], что х-СВМПЭ при содержании 10 и 20 мас. % приводит к существенному повышению износостойкости исходной полимерной матрицы, поэтому для дальнейшего исследования были выбраны эти значения. Повышение износостойкости при введении х-СВМПЭ обусловлено образованием переходного слоя за счет изменения механизма износа. В результате адгезионного изнашивания наблюдается формирование пленки переноса в зоне контакта, защищающей материал от дальнейшего износа [2]. Однако, деформационные показатели ПКМ были снижены, что объясняется слабым межмолекулярным взаимодействием между компонентами гетерогенного композиционного материала. Для того, чтобы повысить деформационные и прочностные показатели использовали армирующий наполнитель в виде волластонита.

В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ (GUR 4022, Celanese, Китай). Радиационно-сшитый х-СВМПЭ (М = от $5{,}5 \cdot 10^6$ до $6{,}0 \cdot 10^6$ г/моль) был модифицирован с помощью γ-излучением от источника рентгеновских лучей ^{60}Co ($3{,}7 \cdot 10^{16}$ Бк) в «Пекинском исследовательском центре радиационной модификации материалов». Используемый волластонит был синтезирован из отходов борного производства (борогипса) автоклавным методом [3]. Борогипс обрабатывали в автоклаве раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а.» при температуре 220 °С в течение 3 ч. Установлено, что в результате автоклавной обработки и последующего обжига при 900 °С в течение 3 ч происходит формирование волластонита $CaSiO_3$ моноклинной модификации (PDF-2, 01-072-2297) с удельной поверхностью 0,82 м^2/г и средним размером частиц 11–13 мкм и 38–40 мкм [3].

Композиты для исследований были изготовлены методом горячего прессования. Исследование физико-механических и трибологических характеристик ПКМ проводили согласно ГОСТ.

На основании проведённых исследований установлено, что введение в матрицу 10 мас. % х-СВМПЭ и 1 мас. % волластонита из борогипса приводит к повышению прочности при растяжении на 21 % по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Найдено, что с увеличением содержания волластонита повышается модуль упругости композита на 59 %. При этом относительное удлинение при разрыве остается на уровне исходного СВМПЭ независимо от концентрации и соотношения бинарных наполнителей. Результаты трибологических исследований показали, что бинарное наполнение сопровождается снижением линейного износа и скорости массового изнашивания в 3 раза при сохранении низких значений коэффициента трения СВМПЭ.

Таким образом, использование комбинации наполнителей при получении ПКМ на основе СВМПЭ дает синергетический эффект. Наполнение СВМПЭ радиационно-сшитым СВМПЭ в сочетании с волластонитом, способствует повышению физико-механических характеристик при малом содержании наполнителей.

Список литературы

1. *Данилова С. Н., Ярусова С. Б., Охлопкова А. А., Гордиенко П. С., Слепцова С. А., Буравлев И. Ю., Ванг Л., Цзяо Я. Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ // Природные ресурсы Арктики и Субарктики, 2020. – Т. 25. – № 3. – С. 130–142.*
2. *Проников А. С. Надежность машин. – М.: Машиностроение, 1978. – 592 с.*
3. *Данилова С. Н., Ярусова С. Б., Буравлев И. Ю., Слепцова С. А., Игнатьева Е. Г., Ягофаров В. Ю., Гордиенко П. С., Охлопкова А. А. Модифицирование СВМПЭ волластонитом, синтезированным из отходов борного производства // Полимерные материалы и технологии, 2021. – Т. 7. – № 1. – С. 71–82.*

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОНОМЕРА

Е. С. Елькин, Е. Р. Ишкинина
Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, д.30, ese3@tpu.ru, eri3@tpu.ru

Сополимеризацией называется совместная полимеризация двух или более мономеров. Она широко применяется в промышленности, так как позволяет значительно варьировать свойства сополимеров. В зависимости от используемых мономеров и расположения мономерных звеньев можно получать сополимеры с различными физико-механическими свойствами. Фторированные сополимеры обладают термопластичными эластомерными свойствами, содержащие в макромолекуле перфторполиоксиалкиленовые звенья формулы:

$$–CF_2O–(CF_2CF_2O)_m–(CF_2O)_n–CF_2–.$$

Целью данной работы является сополимеризация ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)малеата/фумарата (диэфира) и винилтолуола, изучение некоторых свойств полученного сополимера.

На первом этапе работы необходимо было синтезировать новый мономер на основе малеинового ангидрида и фторированного спирта. Для этого в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт после перегонки его при 141 °С, малеиновый ангидрид и серную кислоту. Синтез проводят при нагревании до температуры 80–90 °С в течение 3 часов. По истечении времени в колбе повышают температуру до 150–160 °С, и синтез ведут дальше еще 15 часов. По окончании процесса колбу присоединяют к прямому холодильнику и отгоняют непрореагировавший 1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт.

Оставшуюся жидкость в колбе переливают в стакан, где при охлаждении наблюдается образование темно-коричневых кристаллов.

На следующем этапе производят выделение и очистку продукта перекристаллизацией из низшего алифатического спирта. Однако данный метод не позволяет в полной мере отделить образующийся продукт от смолистых соединений, образовавшихся в процессе синтеза. Кроме того, выход продукта невысок из-за значительных потерь в результате перекрислаллизации.

С целью снижения потерь и повышения чистоты далее проводят многократное экстрагирование продукта реакции нефрасом 80/120. В последствии после фильтрования выпавших в осадок кристаллов проводят регенерацию нефраса 80/120 и дополнительно выделяют желтую маслянистую жидкость.

Таблица 1. Растворимость сополимеров

Растворитель	Продукты, полученные в ампулах			
	2	3	4	5
Хлороформ	+	+	+	+
Этилацетат	+	+	+	+
Ацетон	+	+	+	+
Диметил-формамид	–	–	–	–

Таблица 2. Температурные интервалы эластичности сополимеров

Показатель	Продукты , полученные в ампулах			
	2	3	4	5
Температурный интервал эластичности, °С	145÷165	150÷170	141÷163	163÷180

Исследование полученных кристаллов и маслянистой жидкости проводят с помощью ^{1}Н ЯМР спектроскопии. Было установлено, что основным веществом в кристаллах является ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)фумарат, а в маслянистой жидкости – ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)малеат.

Реакцию радикальной сополимеризации проводят следующим образом. В пять ампул загружают различное количество исходных мономеров: диэфира и винилтолуола и взятый в качестве инициатора динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). Мольное соотношение исходных мономеров (диэфир : винилтолуол) варьируют (м. д.): 1) 1,00 : 0,00; 2) 0,25 : 0,75; 3) 0,50 : 0,50; 4) 0,75 : 0,25; 5) 0,00 : 1,00. Количество инициатора берут 1 % от массы мономеров. Запаянные ампулы после растворения инициатора помещают в термостат при 80 °С, процесс проводят в течение 3 часов.

По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают. Реакционную массу растворяют в ароматическом углеводороде, в данном случае в толуоле. Сополимер выделяют осаждением в этанол.

Установлено, что в первой ампуле полимер не образовался, т. е. раствор полученного продукта не обладает пленкообразующими свойствами. Это объясняется трудностью полимеризации 1,2-дизамещенных этилена, к которым относится синтезированный мономер. В остальных ампулах получены сополимеры, представляющие собой белый твердые вещества. Выход сополимеров возрастает по мере увеличения содержания винилтолуола и колеблется в интервале от 34 до 72 %.

Растворимость и температурный интервал эластичности сополимеров представлены в табл. 1–2.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации получены сополимеры ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)малеата/фумарата и винилтолуола и охарактеризованы некоторые их свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С НОРБОРНЕНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ЭФИРА 1,1,9-ТРИГИДРОГЕКСАДЕКАФТОРНОНАНОВОГО СПИРТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А. А. Жарков
Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.zharkov1993@yandex.ru

Технические устройства нуждаются в различных материалах, которые обладают высокой надежностью и износостойкостью, что побуждает исследователей к поискам новых полимерных материалов, которые будут обладать высокими эксплуатационными свойствами [1]. На данный момент одной из динамичных и быстроразвивающихся отраслей полимерной химии является разработка фторсодержащих соединений. Особое значение имеет синтез новых полимерных композиционных материалов с перфторированными и полифторированными заместителями. Такие продукты нашли применение в области машино-, судо-, авиастроении в качестве деталей механизмов трения, что обусловлено низким коэффициентом трения получаемых изделий. Кроме того, возможно так же увеличение сроков эксплуатации полимерного материала [2].

Полимерные материалы на основе дициклопентадиена обладают набором исключительных характеристик, например, высокая ударная прочность, термостойкость, высокая стойкость к химически агрессивным средам.

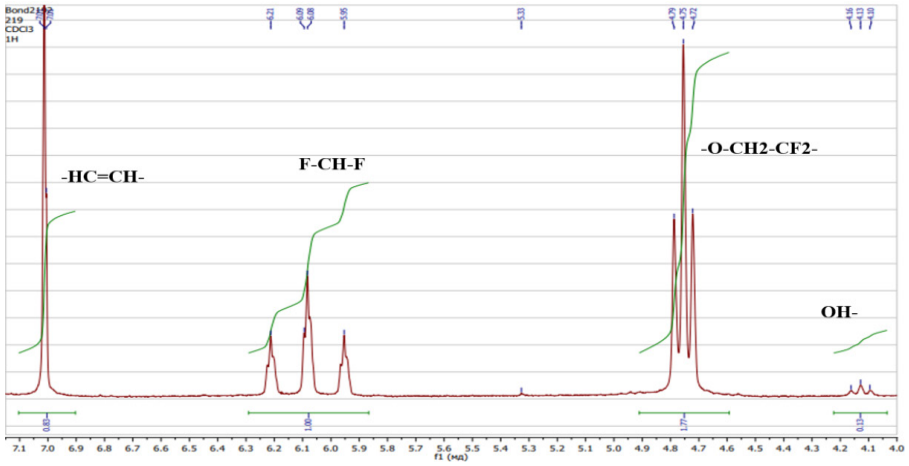


Рис. 1. *Спектр ^{1}H ЯМР полученных кристаллов*

Целью работы является разработка методики синтеза бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата и исследованию его сополимеризации его с дициклопентадиеном.

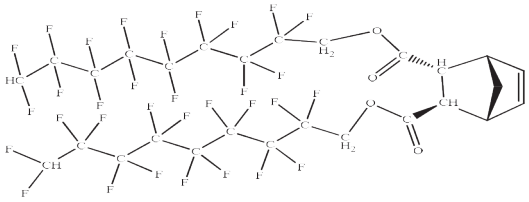


Схема 1.

Экспериментальная часть

Первый этап – получение диэфира 1,1,9-тригидрогексадекафтор-нонанолового спирта малеинового ангидрида реакцией этерификации спирта и малеинового ангидрида в условиях катализа концен-трированной серной кислотой. В синтезе использовали избыток полифторированного спирта (1,2 моль) и 3 % от массы загрузки реагентов 96 %-ной серной кислоты. Процесс вели вначале при 120 °С в течение 5 час., а затем температуру поднимали до 170±10 °С и выдерживали в течение 10 часов. После охлаждения реакционную массу экстрагировали «Нефрасом С2-80/120» для выделения эфира и непрореагировавшего спирта. Затем из остывшего экстракта отфильтровывали и сушили осадок, после чего его перекристаллизовывали из метанола. Полученный продукт представляет собой кристаллы белого цвета.

Ниже представлен ^{1}H ЯМР-спектр полученного соединения.

Продукт был исследован с помощью ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

Синглет в области 7,0 м.д. относится к протонам связи С=С эфира фумарового фрагмента, а триплеты в области 6,10 м.д. и 4,75 м.д. относятся к протонам фрагментов CHF_2 и $O–CH_2–CF_2$, соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов указывает на то, что получен требуемый диэфир фумарата.

Второй этап – реакция Дильса-Альдера ДЦПД и диэфира фумарата с получением бис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадека-фторнонил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата. Синтез проводили при температуре 175–185 °С в течение 25 часов в ампулах. После экстракции продукта кипящим Нефрасом при комнатной температуре отделяем светло-желтый смолистый осадок, который в дальнейшем кристаллизовался.

Полученный продукт с помощью ^{1}H ЯМР-спектроскопии идентифицирован как смесь эндо- и экзо-изомеров бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил) бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата с общим содержанием 94 %.

Список литературы

1. *Трибофизика металлов и полимеров: монография / Ю. К. Машков. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.*
2. *Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев. Реакция полифторированных спиртов-теломеров Экология. риск. Безопасность.: Изд. КГУ. Курган, 2010. – С. 109.*

ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЭФИРОВ И АМИДОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Д. М. Каморин, В. Д. Кавтрова, Е. А. Тимченко, Е. А. Лаптева
Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник О. А. Казанцев

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина 24

Направление так называемых «умных» полимеров интенсивно развивается на протяжении последних лет [1]. Обширная область их применения простирается от применения в качестве добавок при добыче нефти [2] и до использования в качестве средств целенаправленной и контролируемой доставки лекарственных веществ в организме человека [3]. Одним из главных направлений исследований является получение и изучение свойств термо- и pH-чувствительных полимеров, обратимо меняющих свою растворимость под действием внешних факторов [1, 3].

В задачи данной работы входило исследование стимулчувствительных свойств в водных средах сополимеров на основе функциональных акриловых мономеров двух типов: олигоэтиленгликольсодержащих метакрилатов и аминосодержащих метакриламидов. Структура исследуемых полимеров представлена на рисунке 1. Наличие в составе стимулчувствительного полимера олигоэтиленгликолевых блоков должно придать требуемые гидрофильно-гидрофобные свойства и термочувствительность, а аминная группа в свою очередь отвечает за наличие pH-чувствительных свойств. Присутствие аминных (а в случае модификации полимера и аммониевых) групп позволяет рассматривать данные полимеры в качестве «умных» каталитических систем для проведения различных химических реакций в растворах, а также как средства доставки лекарств с кислотными группами.

Этиленгликольсодержащие метакрилаты с алкильными группами были получены этерификацией метакриловой кислоты этоксилированными высшими спиртами. Получены эфиры метакриловой кислоты с семью (ЭГ7) и десятью (ЭГ10) этиленгликолиевыми звеньями (n = 7 и 10, рис. 1) и алкильным фрагментом C_{12}–C_{14}. Полимеры получены растворной радикальной полимеризацией. Начальное массовое содержание мономеров в смеси с толуолом составляло 20 %, концентрация инициатора (азобисизобутиронитрил) – 1 % от массы мономеров. Критическую температуру расслоения определяли с помощью оценки светопропускания растворов в зависимости от температуры.

В ходе исследований были синтезированы сополимеры ЭГ7 и ЭГ10 с аминосодержащим N-диметиламинопропилметакриламидом (ДПА) при различных мольных соотношениях мономеров (50 : 50, 30 : 70, 10 : 90). Показано влияние состава сополимеров на их растворимость в воде при различных значениях pH среды. Установлено, что увеличение кислотности среды приводит к росту растворимости сополимеров, и при pH 2,6 в воде растворимы все полученные сополимеры. При pH среды 6,4 ед. сополимеры, содержащие эквимольные количества сомономеров (50 : 50), потеряли растворимость. Дальнейшее увеличение значений pH (до 9,2 ед.) привело к тому, что сополимеры с составом [ЭГ] : [ДПА] равным 30 : 70 и 10 : 90 продемонстрировали обратимые фазовые переходы при температурах в диапазоне 48–79 °C в зависимости от используемого эфира, соотношения мономеров и концентрации полимера в водном растворе. Таким образом, исследованные сополимеры обладают термо- и pH-чувствительными свойствами в водных средах и могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения перспектив их применения в качестве каталитических систем и средств доставки лекарств.

Представленные результаты получены в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008).

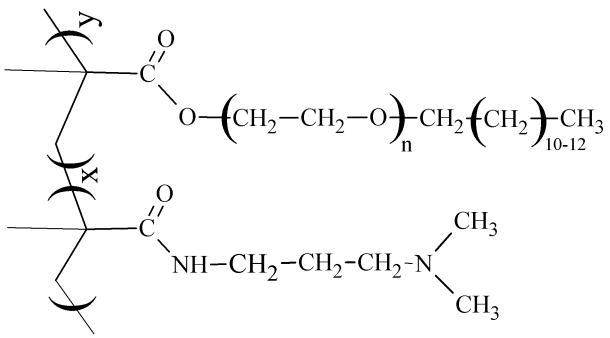


Рис. 1. *Структура исследованных сополимеров*

Список литературы

1. *Mukherji D., Marques C. M., Kremer K. // Ann. Rev. Cond. Matt. Phys., 2020. – V. 11. – P. 271–299.*
2. *Филиппова О. Е., Хохлов А. Р. // Нефтехимия, 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 279–283.*
3. *Wells C. M., Harris M., Choi L., Murali V. P., Guerra F. D., Jennings J. A. // Journal of functional biomaterials, 2019. – V. 10. – I. 3. – P. 34.*

ИЗОЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ СЛИПАНИЯ

П. Д. Каштанова, А. А. Базилева, В. В. Гейнц
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pdk4@tpu.ru

Резиновые смеси, перед отправкой на хранение, охлаждают и обрабатывают антиадгезивами, чтобы избежать их подвулканизации и слипания при повышенной температуре. В качестве сухих антиадгезивов применяют мел, каолин, тальк, стеорат цинка, углекислую магнезию и другие вещества. Такие андиадгезионные составы имеют ряд недостатков. При их применение происходит нарушение санитарно-гигиенических условий труда, снижается культура производства, а также полученные полуфабрикаты приобретают плохой внешний вид. В некоторых случаях использование порошкообразных компонентов становится невозможным из-за отсутствия в цехах заводов установок для пылеулавливания и аспирации воздуха. В последнее время их заменяют различными смазками, суспензиями, эмульсиями и поверхностно-активными веществами. Нанесение подобных антиадгезионных составов на материалы проводят путем разбрызгивания, пульверизации или макания с последующей сушкой или без нее.

Цель работы заключалась в подборке оптимальной концентрации водного раствора антиадгезива на основе солей жирных кислот, позволяющего уменьшить слипаемость листов резиновых смесей при хранении.

Композиция антиадгезива для обработки резин представляла собой эмульсию, состоящую из поверхностно-активных веществ, наполнителей и воды. Наиболее важными параметрами качественной оценки такой эмульсий являются: pH, проводимость, коэффициент стабильности, пенообразование, сила поверхностного натяжения, число омыления, кислотное число, концентрация масла, содержание хлоридов, сульфатов, железа и другие. Определение данных параметров осуществляется с помощью стандартных методик и оборудования. Для исследования были взяты водные растворы антиадгезива с концентрацией от 1 до 5 % (мас.).

Экспериментальные данные показывают (табл. 1), что увеличение концентрации раствора приводит к повышению его вязкости ($\eta_{пр}$), это улучшает смачиваемость поверхности резины, но значительно увеличивает период ее высыхания. Кроме того, значения пенообразования показывают ($V_{пены}$), что 3 и 5 %-ые растворы антиадгезива, после непродолжительного перемешивания, образуют более устойчивые во времени пены, чем 1 %-ый раствор и имеют более высокое сопротивление к расслаиванию. В результате большое количество воздуха не позволяет добиться полной и равномерной смачиваемости всей поверхности резины, что в дальнейшем (при хранении), приводит к ее слипанию.

Таблица 1. Результаты исследования растворов антиадгезива

С, % масс.	$\eta_{пр}$, 100 мл/г	$V_{пены}$, %	σ, мДж/м^2
1	72	17,9	65,33
3	154,7	24,1	58,07
5	569,2	36,0	58,07

Ещё одним важным антиадгезионным параметром является поверхностное натяжения (σ), его определение осуществлялось методом Ребиндера. Увеличение концентрации антиадгезива приводит к уменьшению поверхностного

натяжения эмульсии, а значит, 3–5 %-ые растворы являются более стабильными, т.к. даже по истечению двух недель их поверхностное натяжение изменяется незначительно, в сравнение с 1 %-ым раствором, а, следовательно, данные растворы могут быть использованы для работы более продолжительный период времени.

pH всех исследуемых растворов изменяется незначительно и имеет щелочную реакцию даже на протяжение нескольких недель.

Эффективность антиадгезионных составов оценивали по усилию расслаивания охлажденных контактирующих резиновых поверхностей, после того, как предварительно обработанные антиадгезивным раствором пластины сырой резины, высушили на воздухе, продублировали и подвергли термостатированию в течение 24–48 ч при 60 °С под нагрузкой 30 г/см^2. Дольше всего не подвергались слипанию пластины, которые погружались в 5 %-ый раствор, однако их поверхность становилась загрязнённой частицами сухого антиадгезива, присутствие которых может повлиять на свойства изделий, полученных на дальнейших этапах переработки резины. Тоже самое касается и 3 %-ого раствора, хотя, в этом случае, осаждение твердых частиц происходит в значительно меньшей степени.

Проведенные эксперименты показали, что наилучшими свойствами обладает эмульсия с содержанием антиадгезива 1 % масс. Она отличается хорошими антиадгезионными свойствами и низким пенообразованием, но недостаточно эффективно предохраняет резину от слипания, поэтому оптимальной является эмульсия, содержащая 3 % антиадгезива.

ИЗУЧЕНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

Е. И. Кащеева, Ю. А. Гисматулина, А. А. Корчагина, В. В. Будаева
Научный руководитель – к.х.н., заведующая лаборатории биоконверсии В. В. Будаева

ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Россия, Бийск, ул. Социалистическая, 1, massl@mail.ru

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) – водорастворимая солевая форма этерифицированной целлюлозы, производимой в больших количествах в неочищенном коммерческом виде для применения в различных областях благодаря ее гидрофильному характеру, хорошим пленкообразующим свойствам, высокой вязкости, адгезионным свойствам и т. д. [1–3].

Цель работы – исследование твердофазного карбоксиметилирования в условиях передовой технологии ФКП «Комбинат «Каменский» (г. Каменск-Шахтинский, Ростовская область) образца целлюлозы, полученного из шелухи овса из Ростовской области, в сравнении с традиционными источниками хлопковой и древесной целлюлозы.

Целлюлоза получена из шелухи овса (Ц ШО) азотнокислым способом, заключающемся в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск). Показатели качества целлюлозы: массовая доля (м. д.) α-целлюлозы 93,2 %, м. д. кислотонерастворимого лигнина 1,7 %, м. д. золы 0,4 %, м. д. пентозанов 2,1 %, степень полимеризации целлюлозы 1040. Растворимость целлюлозы в 18 %-ном растворе NaOH (2,9 %) свидетельствовала о низком содержании гемицеллюлоз и однородности фракционного состава целлюлозы по степени полимеризации. Рассев целлюлозы по ситам с размерами 0,5; 0,315; 0,1 мм привел к следующему распределению волокон 88,0; 8,0; 1,2; %, соответственно. Доля волокон на дне составила 1,6 %, потери – 0,2 %. Смачиваемость целлюлозы 67,8 г. Метод карбоксиметилирования основан на обработке подготовленной целлюлозы 19,2 %-ным раствором NaOH, а затем обработке мерсеризованной целлюлозы карбоксиметилирующим реагентом Na-солью монохлоруксусной кислоты при интенсивном перемешивании. В таблице 1 приведены основные характеристики NaКМЦ из Ц ШО в сравнении с традиционными источниками и показателями нормативно-технической документации (НТД) на одну из промышленных марок NaКМЦ.

Результаты исследования карбоксиметилирования Ц ШО в сравнении с традиционными

Таблица 1. Показатели качества образцов NaКМЦ

Наименования показателей	NaКМЦ из Ц ШО	*NaКМЦ 75Н из Ц Братского ЦБК	*NaКМЦ 85В из хлопковой Ц	Значение показателей НТД
Влажность, %	7,62	6,0	9,90	10,00
Степень замещения	0,74	0,70	0,80	0,65-0,75
Содержания основного вещества, %	57	48	56	48-60
Вязкость 2 %-ного раствора по Брукфильду, мПа•с	96	37	936	100
Растворимость в воде, %	98	99	98	98
pH 1 %-ного раствора	9,5	9,5	–	8,5-12

*Примечание: * – марки NaКМЦ, выпускаемые на ФКП «Комбинат «Каменский»; Ц – целлюлоза.*

источниками доказывают, что функционализация целлюлозы с высоким значением м. д. α-целлюлозы, независимо от природного источника, в условиях передовой технологии позволяет получить техническую NaКМЦ с высоким выходом и требуемого качества. Впервые получена техническая NaКМЦ из такого нетрадиционного сырья, как Ц ШО, с характеристиками, соответствующими средневязкой марки КМЦ. В современной мировой практике описано достаточное количество экспериментального карбоксиметилирования альтернативных видов сырья, но подобные примеры отсутствуют: во-первых, использование в качестве прекурсора Ц ШО, во-вторых, получение из них средневязких марок NaКМЦ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках госзадания ИПХЭТ СО РАН (госрегистрация темы проекта 121061500030-3).

Список литературы

1. *Robles Barros P. J., Ramirez Ascheri D. P. et al. // International Journal of Biological Macromolecules, 2020. – Vol. 144. – P. 208–218.*
2. *Kun Liu, Haishun Du et al. // Carbohydrate Polymers, 2021. – Vol. 259. – 117740. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117740.*
3. *Kukrety A., Singh R. K., Singh P., Ray S. S. // Waste Biomass Valor, 2018. – Vol. 9. – P. 1587–1595.*

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ, НАПОЛНЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ КАОЛИНА

С. В. Киселева, О. В. Коляганова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В. В. Климов

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, просп. имени В. И. Ленина, 28, lanausman@yandex.ru

В последнее время большое внимание уделяется возможностям применения наночастиц в различных аспектах деятельности человека, например, в строительстве и медицине. Наночастицы обладают такими характеристиками, как эффект малого размера, высокая удельная площадь поверхности, стабильность при высокой температуре и устойчивость к действию агрессивных сред [1]. В настоящий момент гидрофобные и супергидрофобные поверхности привлекают значительное внимание из-за потенциально широкого спектра их применения (например, самоочищающиеся поверхности, водонепроницаемые ткани и т. д.) [2].

Основной задачей модификации поверхности субстрата является управление лиофильными свойствами и достижение крайних состояний смачивания (супергидрофобности и супергидрофильности). Для достижения супергидрофобных свойств необходимо сочетание заранее сфор-

Таблица 1. Контактный угол на поверхности полимерного покрытия, наполненного модифицированными частицами каолина

Метод нанесения*	Контактный угол ° при варьировании содержания полимерного связующего				
	ПГМА, масс. %			поли-(ГМА-со-ЛМА), масс. %	
	3	5	10	3	5
Частицы, модифицированные StA					
Метод 1	142±6	120±6	97±5	143±3	144±4
Метод 2	122±7	92±7	88±5	157±6	128±5
Частицы, модифицированные поли-(ГМА-со-ЛМА)					
Метод 1	147±4	89±6	78±5	131±7	134±4
Метод 2	152±4	74±6	74±5	153±5	138±5

**Метод 1 – капельный метод; Метод 2 – аэрозольное распыление.*

мированной многомодальной шероховатости с гидрофобизующими агентами, обладающими низкой поверхностной энергией. Из литературы известен ряд методов текстурирования поверхности субстратов: литография, электроосаждение, травление и др. [3]. Шероховатость поверхности может быть достигнута физическим (заполнение поверхности наночастицами) или химическим способом (травление). Актуальным направлением в этой области является использование одностадийного подхода к модификации поверхности без предварительной стадии структурирования. Таким образом, целью работы является создание покрытия на основе полимерного связующего, наполненного модифицированными микро- и наночастицами каолина, с высоко и супергидрофобными свойствами.

В работе для придания гидрофобных свойств покрытию проводили модификацию микро- и наночастиц каолина стеариновой кислотой (StA) и сополимером на основе глицидилметакрилата и лаурилметакрилата (поли-(ГМА-со-ЛМА)) (80 °С в течение 24 часов). В качестве связующего использовали полиглицидилметакрилат (ПГМА) или поли-(ГМА-со-ЛМА). Модификацию подложки (стекло) наночастицами каолина проводили двумя методами: капельным методом и аэрозольным распылением.

Контактный угол немодифицированного стекла составляет ~35°. Результаты, полученные в ходе эксперимента при нанесении модифицированного каолина на стекло капельным методом и аэрозольным методом, представлены в таблице.

Из полученных данных видно, что при неизменной концентрации модифицированных частиц ключевым фактором достижения супергидрофобных свойств является концентрация полимерного связующего (до 3 масс. %). Полимерные покрытия, наполненные модифицированными частицами каолина, характеризуются высоко- и супергидрофобными свойствами с углами смачивания до 153°.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 19-73-10147.

Список литературы

1. *Jianlin Xu, Chenghu Kang [et al.] // Materials Research Express, 2019. – Vol. 6. – 16 p.*
2. *Saber Ibrahim [et al.] // POLYMER COMPOSITES, 2016. – Vol. 16. – P. 101–113.*
3. *Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Успехи химии, 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 628–629.*

ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н. А. Князева
Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) И. Д. Гришин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
603022, Россия, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23 knyaseva2012@yandex.ru

В настоящее время одной из наиболее широко используемых методологий для получения высокомолекулярных соединений с заданным молекулярно-массовым распределением и топологией является полимеризация с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), которая основана на использовании комплексов переходных металлов. Несмотря на доказанную эффективность метода, его основным недостатком является загрязнение полимерных образцов остатками металлсодержащего катализатора. Этот факт ограничивает прикладное использование данного метода в областях биомедицины, электроники [1, 2].

Расширить область применения позволяет проведение полимеризации в присутствии органических катализаторов, способных к окислительно-восстановительным превращениям под действием света. Такое направление получило в иностранной литературе название Metal-Free ATRP. Протекание процесса основано на обратимом переносе атома галогена между растущим макрорадикалом и органическим катализатором в возбужденной форме (рис. 1) [3].

В данной работе в качестве катализаторов полимеризации по механизму Metal-Free ATRP использовались арильные производные фенотиазина – 10-фенилфенотиазин (PTH) и 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилин (PDPA), полученные по реакции палладий-катализируемого сочетания исходного фенотиазина с соответствующим арилгалогенидом.

Процесс полимеризации метакриловых мономеров протекал в дегазированных ампулах в среде N,N-диметилформамида при комнатной температуре в течение 3–12 часов при облучении источником с длиной волны 365 нм. Наблюдалось увеличение молекулярной массы образцов с ростом конверсии. Реализация механизма Metal – Free ATRP подтверждается наличием на концах «спящих» полимерных цепей атомов галогена, зафиксированных методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии. Исследования показали, что наиболее предпочтительно использование бромсодержащих инициаторов. Применение четыреххлористого углерода в качестве инициатора процесса приводит к потере контроля над молекулярно-массовым распределением, что выражается в несоответствии практически полученных и теоретически рассчитанных молекулярных масс.

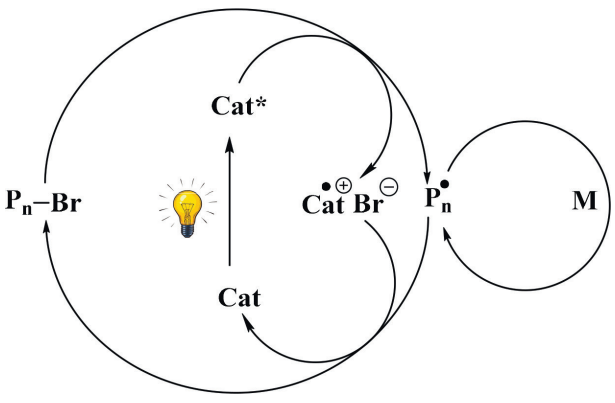
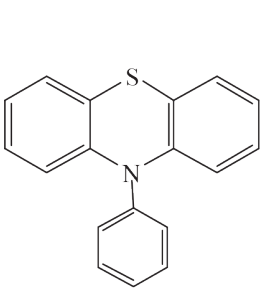
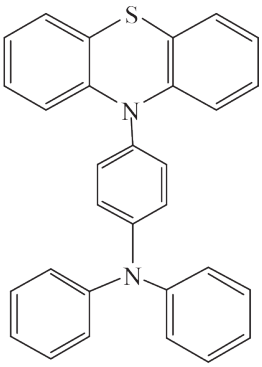


Рис. 1. *Механизм процесса Metal-Free ATRP*



PTH



PDPA

Схема 1.

Список литературы

1. *Matyjaszewski K. // Macromolecules, 2012. – V. 45. – № 10. – P. 4015–4039.*
2. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C. J., Matyjaszewski K., Boyer C. // Prog. Polym. Sci., 2020. – V. 111. – P. 101311.*
3. *Treat N. J., Sprafke H., Kramer J. W., Clark P. G., Barton B. E., Read de Alaniz J., Fors B. P., Hawker C. J. // J. Am. Chem. Soc., 2014. – V. 136. – № 45. – P. 16096–16101.*

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Н. А. Кожемякин, С. А. Светлицкий
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nak60@tpu.ru

В настоящее время рынок полимерных материалов, способных перерабатываться при помощи 3D-печати, нуждается в инновационных материалах, сохраняющих на высоком уровне эксплуатационные, физико-механические, химические свойства, несмотря на воздействие различных факторов.

Примером полимера, соответствующего данным задачам, является полиэфирсульфон [1].

Ароматические полиэфирсульфоны обладают рядом важных свойств, среди которых можно выделить химическую стойкость к агрессивным средам, высокий молекулярный вес, высокую стабильность размеров, а также термостойкость и прочность [2]. Однако все эти свойства полиэфиров зависят от многих факторов, к примеру, от выбора растворителя. Перечисленные выше свойства имеют достаточно существенное значение для полимера, ибо определяют его эксплуатационные свойства. Также достаточно важным является структура исходного мономера и сомономера, так как именно изменение в строении цепи обуславливает изменение физических свойств полимера.

Синтез ароматических полисульфонов осуществляется методом ароматической нуклеофильной поликонденсации в апротонных растворителях. В качестве растворителей, как правило, используют диметилсульфоксид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфон, дифенилсульфон. Для получения щелочных солей бисфенолов применяют гидроокись натрия или углекислый калий. Поликонденсацию ведут при температуре 160–320 °С в зависимости от применяемого растворителя и реакционной способности мономеров [3]. Сама реакция протекает по следующей схеме.

Целью работы было получение полиэфирсульфона, изучение свойств полученного полимера и возможности его применения в аддитивных технологиях.

В качестве исходных реагентов использовали 4,4-дихлордифинилсульфон и 4,4–дигидроксидифинил, взятых в соотношении 1 : 1. Синтез проводили в среде диметилсульфоксида, в качестве азеотропообразователя использовали толуол, а в качестве щелочного агента – карбонат калия. Синтез осуществляли в две стадии: стадия отгонки воды при температуре 110–135 °С, стадия увеличения вязкости при температуре 160 °С в течение 6 часов. Полученный полимер высаживали в дистиллированную воду мето-

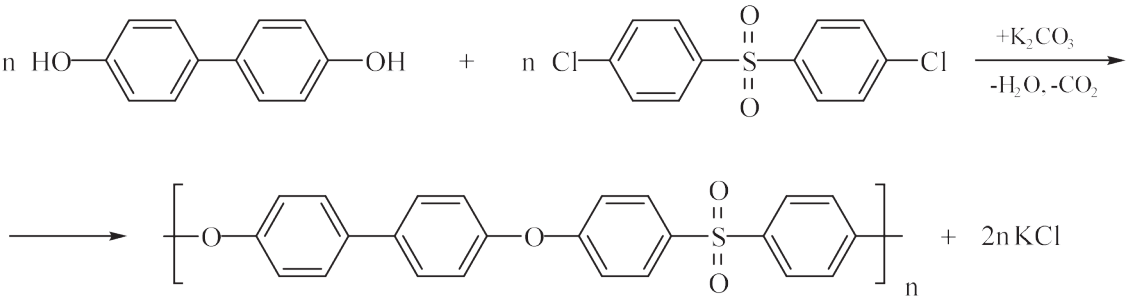


Схема 1.

дом распыления, после чего сушили при 90 °С 2 часа, при 150 °С – 3 часа, при 180 °С – 4 часа.

С целью подтверждения структуры полученного полимера были получены ИК–спектры. В ИК–спектре присутствуют скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей с максимумами при 1584 и 1486 $см^{-1}$, асимметричные и симметричные колебания группы SO_2 соответствуют полосы поглощения 1322 и 1294 $см^{-1}$, и 1165 и 1148 $см^{-1}$ соответственно. Интенсивная полоса 1235 $см^{-1}$ соответствует асимметричному растяжению колебания группы С–О.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение термических свойств и механических характеристик полиэфирсульфона и условий для получения нити для 3D-печати.

Список литературы

1. *https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5194&cat_id=8&page_id=1.*
2. *Коршак В. В. и Виноградова С. В. Гетероцепные полиэфиры. – Москва: Издательство академии наук СССР, 1958. – 407 с.*
3. *Штейнберг Е. М., Зенитова Л. А. // Международный химический журнал, 2012. – № 6. – DOI: 10.18454/IRJ.2227-6017.*

КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА С ВИТАМИНАМИ КАК КОРМОВАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПТИЦЕВОДСТВЕ

А. Д. Козушкин, К. В. Апрятина

Научный руководитель – к.х.н., доцент К. В. Апрятина

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, andrej.kozushkin@mail.ru

На сегодняшний день в птицеводстве остро стоит проблема увеличения абсолютного прироста живой массы утят, цыплят-бройлеров, кур. Как известно из опытных данных добавка 100 мг хитозана на килограмм корма увеличивает данный показатель на треть [1]. В качестве добавок к корму также используются витамины для поддержания нормальной жизнедеятельности животных. Для усиления их усваиваемости организмом перспективно использовать хитозан.

Хитозан – аминополисахарид, продукт деацетилирования хитина, получаемого из постоянно возобновляемых источников сырья. Хитозан обладает рядом уникальных свойств: биосовместимость, нетоксичность, противоязвенные, противоопухолевые свойства [2]. Помимо этого, известны примеры успешного использования целого ряда полимерных систем на основе хитозана для доставки и контролируемого освобождения веществ через слизистые и, в частности, при их назальном и пероральном введениях [3]. В качестве подобных веществ могут выступать витамины. Витамин B_3 участвует в углеводном и жировом обмене, способствует всасыванию белков, усиливает перистальтику, связан с функциями щитовидной железы и надпочечников. Витамин Е является антиоксидантом и обеспечивает обмен серосодержащих аминокислот в организме птиц.

Задачей настоящей работы является создание устойчивых композиций хитозана и витаминов B_3, Е для использования их в качестве кормовой добавки птиц.

Для определения совместимости компонентов, устойчивости системы и характера их взаимодействия получали водные растворы 3 мас. % хитозана в 2 % никотиновой кислоте и исследовали их рядом методов. Получен УФ-спектр раствора хитозана в никотиновой кислоте, на котором наблюдается пик значения оптической плотности при 262 нм (свойственен для никотиновой кислоты) и подъем, начинающийся при 232 нм (свойственен для хитозана), что свидетельствует о том, что раствор гомогенен, поскольку данные спектра показывают присутствие обоих веществ, при этом визуально расслоения раствора не наблюдалось. Далее предполагалось доказать или опровергнуть образование амидной связи между хитозаном и никотиновой кислотой. Для этого использован

метод ИК-спектроскопии. Исходя из ИК-спектра хитозана в никотиновой кислоте следует, что ковалентная полярная связь между хитозаном и никотиновой кислотой не образуется, так как для амидной связи характерен пик при значении волнового числа, равного 1716 $см^{-1}$. На спектре данный пик не наблюдался. Полученные растворы также исследовали методом горизонтального электрофореза в полиакриламидном геле. Была определена оптимальная концентрация акриламида для приготовления геля – 6 мас. %. Было доказано, что тип связи в полученном соединении – ионный, поскольку наблюдалось движение раствора в геле под воздействием электрического тока. Получена эмульсия смешиванием водного раствора 3 мас. % хитозана в 2 % никотиновой кислоте и раствора 10 мас. % α-токоферол ацетата (Витамин Е) в подсолнечном масле при интенсивном перемешивании (1200 оборотов/мин). При исследовании эмульсии методом ИК-спектроскопии показали, что несмотря на то, что часть эмульсии α-токоферол ацетата в хитозане расслоилась, витамин Е частично связался с хитозаном. Его присутствие доказано по ИК-спектру на основании двух пиков, характерных для ароматической или «полуторной» связи С–С, при 1465 $см^{-1}$ и 1597 $см^{-1}$, причем, согласно справочным данным полоса поглощения при 1465 $см^{-1}$ должна быть более интенсивной, чем при 1597 $см^{-1}$, что и наблюдается на полученном спектре.

Список литературы

1. *Топурия Г. М., Корелин В. П. // Известия Оренбургского аграрного государственного университета, 2013. – Т. 43. – № 5. – С. 110–113.*
2. *Варламов В. П., Ильина А. В., Шагдарова Б. Ц., Луньков А. П., Мысякина И. С. // Успехи биологической химии, 2020. – Т. 60. – № 8. – С. 317–368.*
3. *Касымова Ж. С., Мусабаева Б. Х., Мурзагулова К. Б., Оразжанова Л. К., Касенова Н. Б. // SCIENCES OF EUROPE, 2016. – Т. 6. – № 6–4. – С. 41–49.*

РЕАЛИЗАЦИЯ ЭКСТРУЗИОННОЙ 3D-ПЕЧАТИ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

С. И. Кольцов[1,2], С. М. Морозова[1,2]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. М. Морозова

[1]Университет ИТМО

197101, Россия, г. Санкт-Петербург

[2]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1, senjakolt@yandex.ru

Развитие технологии обрисовало наступающую веху производства и автоматизации процессов, заключающуюся в повсеместном применении 3D печати, включая частное применения индивидуальными пользователями, промышленную печать домов, космических аппаратов и съедобных материалов, а также научные исследования в области композитов, клеточных технологий и гелей. В зависимости от применения, цены на 3D принтеры варьируются в широких пределах, в частности, цены на готовые решения 3D принтеров для научного использования, особенно для экструзионной печати гелей, крайне высоки. Одновременно с этим, в связи с текущей мировой ситуацией, иностранные материалы становятся малодоступными, и большой интерес вызывают работы, направленные на разработку методов импортозамещения. В данной работе была проведена модификация коммерчески доступного 3D принтера для осуществления экструзионной 3D печати вязких жидкостей и гелей с точностью позиционирования до 50 мкм и разрешением до 250 мкм.

Целью работы являлось модицифировать одну из стандартных доступных моделей принтера для печати микролинз (линзы размером >= 500 мкм) и полимерных материалов с микроразмерным паттернированием компонентов. Поставленные задачи заключались в: (i) проектировании универсального подсоединения к принтеру; (ii) проектировании плунжерного насоса; (iii) сбор коннекторов для соединения отдельных деталей в единую систему; (iv) раз-

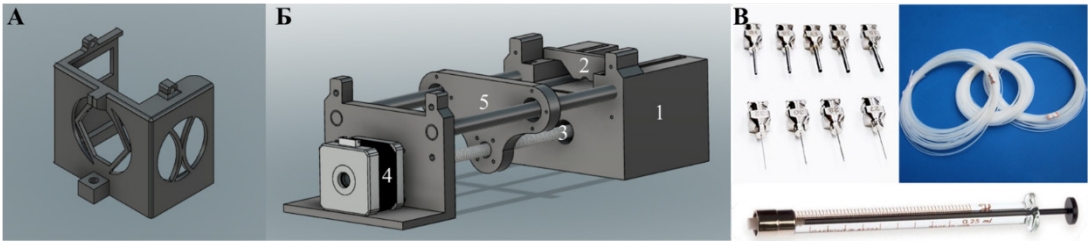


Рис. 1. *А. Насадка на печатающую головку 3D принтера для крепления дозирующих игл. Б. Плунжерный насос. В. Коннекторы для подачи вещества: шприц, дозирующие иглы, фторопластовые капилляры*

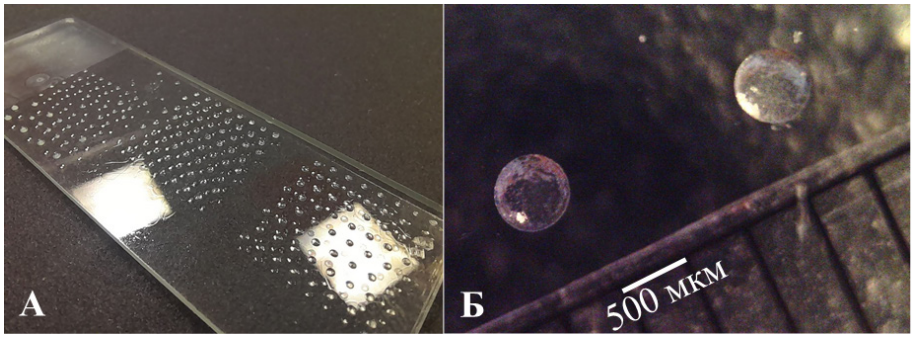


Рис. 2. *А. Распечатанные микролинзы на подложке. Б. Микролинза под увеличением оптического микроскопа. Масштабный отрезок – 0,5 мм*

работка программного обеспечения (ПО) для выполнения требуемых задач.

Реализация основана на переподключении шлейфа шагового двигателя подачи к шаговому двигателю плунжерного насоса. В таком случае итоговый проект имеет пять физических составляющих: исходный 3D принтер (нами был выбран Creality Ender 5 pro, но возможно использование и других моделей), насадка-модификатор печатающей головки, плунжерный насос, конекторы для подачи вещества, компьютер.

Насадка-модификатор (рис. 1а) позволяет быстро менять диаметр сопла, а также легко перепроектируется под любой 3D принтер и печатается на самом же 3D принтере. Компановка с выносом плунжерного насоса в отдалении от печатаемой головки позволяет облегчить подвижную каретку, что ведёт к сохранениею стандартной скорости передвижения головки и возможной точности печати. В то же время увеличение количества и длины сочленений ведёт к увеличению пути подачи материала и формированию ярко-выраженных волн давления. В свою очередь, это требует аккуратности в обращении, отсутствия воздушных пузырей и очень жёстких систем сочленений во избежание ошибок дозирования.

Плунжерный насос (рис. 1б) сочетает печатаемые на 3D принтере элементы с металлическим каркасом, собранном из доступных в открытой продаже материалов, по схеме: к корпусу 1 в распор фиксаторами 2 крепится шприц. Винт 3, подключенный к шаговому двигателю 4, толкает каретку 5, скользящую вдоль направляющих 6. Шаг дозирования обуславливается характеристиками шагового двигателя, шагом и заходностью винта и диаметром рабочего цилиндра шприца (рис. 1в). В нашей реализации мы достигли разрешения шага в ~1 мкл. Все разработанные материалы являются открытыми.

Компьютер должен иметь порт, позволяющий ему соединиться с выбранным принтером, среду выполнения Python 3.8 и выше и установленное открытое ПО Pronterface. Написанный программный код представляет желаемые параметры печати в виде файла с последовательностью команд G-кода. Нами была реализована печать каплями микролинз и стандартная послойная печать гелями.

Результатом работы системы являются воспроизводимые микролинзы с точно спозиционированным расположением: до 1000 мкм и диаметром от 200–500 мкм (рис. 2а).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-5116.2021.4).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ FDM 3D-ПЕЧАТИ

В. А. Корабельникова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников
Научный руководитель – д.х.н., академик В. П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, korabelnikova@ioc.ac.ru

Аддитивные технологии (3D-печать) являются эффективными производственными методами для получения конечных функциональных изделий. Некоторые методы 3D-печати позволяют организовать компактное производство непосредственно в научной лаборатории, так как являются почти безотходными и не требуют специального помещения. Поэтому 3D-печать получает всё большее распространение в качестве дополнительного инструмента в экспериментальных химических исследованиях, поскольку открывает широкие возможности для создания различного химического оборудования, в частности, сложных микрореакторов, производство которых классическими производственными методами сопряжено со значительными затратами [1–3].

Наиболее распространенным методом 3D-печати является метод наплавления термопластичных материалов (FDM – Fused Deposition Modeling), отличающийся простотой использования и широким выбором конструкционных материалов. Пластиковые материалы для FDM-печати должны обладать совокупностью свойств, позволяющих применять изготовленные из них реакторы в процессах тонкого органического синтеза: устойчивостью к действию органических растворителей, теплостойкостью и достаточной механической прочностью. В последнее время для FDM-печати появляется множество новых материалов с уникальным комплексом эксплуатационных характеристик.

Целью данного исследования является поиск современных термопластичных материалов, которые могут быть использованы для производства лабораторных химических реакторов. Ряд изученных материалов включал полилакдид (PLA+), как наиболее распространённый термопласт для 3D-печати, термопластичный полиуретан (TPU), поликарбонат (PC), полиамид (PA), полиамид-6, наполненный углеволокном (PA6-CF), полипропилен (PP), и полипропилен, наполненный стекловолокном (PP-GF).

Определение механической прочности FDM-изделий в виде стандартных образцов было выполнено с помощью универсальной испытательной машины. Показано, что прочность материалов уменьшается в ряду: PA6-CF > PC > PLA+ > PP-GF > PA > TPU > PP, при этом максимальная удерживаемая нагрузка для полиамида PA6-CF превышает 400 кг, тогда как для образцов из PP максимальная удерживаемая нагрузка составила лишь 35 кг. Установлено влияние ориентации слоев материала на прочностные характеристики изделий.

Химическая устойчивость материалов была изучена в специально разработанном авторами эксперименте для ряда наиболее распространенных органических растворителей, включающего этанол, диметилсульфоксид, толуол, этилацетат, диметилформамид, дихлорметан. Показано, что PA6-CF, PA, PP-GF, PP устойчивы в данных растворителях в течение 24 часов. PLA+, TPU и PC устойчивы на протяжении 24 часов только в этаноле, тогда как в среде остальных растворителей имеют разную степень устойчивости в зависимости от времени воздействия среды.

Показано, что наибольшей теплостойкостью обладают изделия, изготовленные из полиамидов (PA6-CF, PA) и поликарбоната. Образцы из PA6-CF способны сохранять форму при температуре порядка 250 °C, что делает данный материал наиболее перспективным для производства реакторов, работающих при одновременном воздействии органических растворителей и нагревания.

Для наиболее химически стойких материалов был проведён ряд экспериментов в среде ДМФА и ДМСО при нагревании до 100 °C. Установлено, что PA6-CF по совокупности результатов испытаний представляет собой наиболее эффективный материал для химических приложений.

Следует отметить, что изделия, полученные методом FDM, могут характеризоваться высокой пористостью, что обусловлено спецификой данной аддитивной технологии. Получение гер-

метичных изделий в большинстве случаев требует оптимизации параметров FDM-печати для каждого материала. В результате систематических исследований был найден оптимальный набор параметров FDM-печати (коэффициента подачи и ширины экструзии при заданных высоте слоя и диаметре сопла), позволяющий с высокой воспроизводимостью получать герметичные изделия, удерживающие внутреннее избыточное давление газа от 1 атм и выше.

Таким образом, в данной работе показано, что современная FDM-печать позволяет изготавливать химические микрореакторы непосредственно в лаборатории, быстро оптимизировать их конструкцию для достижения максимальных выходов и селективности тонкого органического синтеза.

Список литературы

1. *L. J. Frey et al. // Sci. Rep., 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 1–14.*
2. *B. Wang et al. // Adv. Sci., 2019. – Vol. 6. – № 10.*
3. *T. H. Lücking et al. // Eng. Life Sci., Jan. 2015. – Vol. 15. – № 1. – P. 57–64.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФООКСИДЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН МЕТОДОМ «ЗАМОРАЖИВАНИЯ»

И. С. Краева, Е. С. Широкова, О. В. Елькин, И. В. Толстобров, А. Н. Бушуев

Научный руководитель – к.т.н., проректор по международной деятельности С. В. Фомин

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

610000, Киров, ул. Московская, 36, stud127067@vyatsu.ru

Перспективным полимерным материалом для получения мембран является поливинилиденфторид (ПВДФ) [1]. В работе [2] описаны основные способы получения мембран на его основе: инверсией фаз, поливом из раствора, электро-спиннингом, спеканием, вытяжкой и др. Разновидностью метода инверсии фаз является метод «замораживания», который является более экологичным по сравнению с традиционными методами получения мембран.

Целью данной работы является определение оптимальной концентрации раствора ПВДФ для получения мембран для микрофильтрации методом «замораживания».

В настоящей работе использовали ПВДФ марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер», Россия) и диметилсульфоксид (ДМСО) (АО «Вектон», Россия) квалификации «химически чистый» в качестве растворителя.

Для определения оптимальной концентрации ПВДФ в ДМСО готовили растворы с концентрацией 10, 15, 25 масс. % при температуре 65 °С. Полученные растворы отливали на стеклянную подложку. Далее подложка выдерживалась в морозильной камере при температуре минус 10 °С в течение 2 ч. Затем мембрана промывалась водой для удаления остатков ДМСО. Для характеристики мембран использовали следующие показатели: толщина, пористость, физико-механические показатели. Пористость оценивали по разнице масс образцов мембраны до и после сушки при температуре 75 °С в течение 8 ч [3]. Физико-механические показатели оценивали на тест-машине (Shimadzu AG-5 X 5kN, Япония) при температуре (23 ± 2) °С и скорости движения подвижного захвата 3 мм/мин, образцы для испытаний представляли собой полоски размером 30 × 10 мм.

Качество получаемых мембран зависело от концентрации приготовленных растворов. Так мембраны, полученные из раствора концентрацией 10 масс. %, имели наименьшую толщину, их поверхность была неоднородной, в процессе работы с ними наблюдалось нарушение их целостности. Результаты оценки свойств полученных мембран представлены в таблице 1.

Как видно из представленной таблицы, толщина полученных мембран увеличивается с увеличением концентрации раствора полимера и варьируется в диапазоне от 0,30 до 0,80 мкм. С увеличением концентрации раствора полимера пористость мембран снижается, возрастает

Таблица 1. Характеристики полученных мембран

Концентрация раствора, %	Толщина, мкм	Пористость, %	Максимальное напряжение при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
10 %	0,38	84,83	0,14	16,5
15 %	0,59	79,45	0,88	37,9
25 %	0,78	67,48	2,22	34,3

максимальное напряжение при разрыве, что свидетельствует об увеличении их механической прочности. Полученные результаты сопоставимы с приведенными в работе [4], где в качестве полимера использовался ПВДФ марки Solef 1008 (производства фирмы Solvay, Бельгия).

Таким образом, оптимальной, в изученном интервале концентраций является концентрация 15 масс. %, так как полученные мембраны уже обладают приемлемой прочностью, по сравнению с мембранами, полученными из раствора концентрацией 10 масс. % и имеют оптимальные технологические свойства.

Список литературы

1. *Tsang E. M. W. et al. Considerations of macromolecular structure in the design of proton conducting polymer membranes: graft versus diblock polyelectrolytes // Journal of the American chemical society, 2007. – V. 129. – № 49. – P. 15106–15107.*
2. *Liu F. et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes // Journal of membrane science, 2011. – V. 375. – № 1–2. – P. 1–27.*
3. *Mu C. et al. Fabrication of microporous membranes by a feasible freeze method // Journal of Membrane Science, 2010. – V. 361. – № 1–2. – P. 15–21.*
4. *Широкова Е. С., Созинов П. А., Черепанова В. А., Елькин О. В., Фомин С. В., Козулин Д. А., Бушуев А. Н., Толстобров И. В., Краева И. С. // Журн. Теоретическая и прикладная экология, 2021. – № 4. С. 64–70.*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД И ЧИСТОТУ МОНОМЕРА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИЛАКТИДА

В. В. Кревсун
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vvk78@tpu.ru

Полилактид (ПЛА) относится к числу биоразлагаемых полимеров, производимых на базе растительного сырья. Термокаталитическая деструкция полилактида – процесс, позволяющий получить из некондиционного полимера мономер (лактид), который может вовлекаться в процесс производства ПЛА в качестве вторичного сырья, что перспективно с позиций ресурсосбережения и потенциального снижения стоимости полимера. Процесс деструкции ПЛА сопровождается образованием ряда других соединений, таких как молочная кислота, ее низшие линейные олигомеры, вода [1]. В связи с этим основными показателями процесса являются выход лактида, а также количественное содержание примесей в продукте.

Цель работы заключалась в оценке влияния количества добавленного катализатора процесса термокаталитической деструкции полилактида на выход и чистоту мономера.

Процесс деструкции ПЛА проводили при температуре 200–250 °С и давлении 5–15 мбар, используя лабораторную установку для вакуумной перегонки. Катализатор ZnO добавляли в количестве от 0,5 до 2,5 % от массы ПЛА. Полученный лактид подвергали перекристаллизации из этилацетата с целью его очистки от примесей, в том числе от мезо-лактида и молочной кисло-

Таблица 1. Характеристики лактида в зависимости от количества ZnO

Количество кат-ра, % от массы ПЛА	Показатели степени чистоты лактида		
	$T_{пл(л\text{-}с)}$, °С	$T_{пл(л.оч.)}$, °С	$\omega_{мк(л.оч.)}$, % масс.
0,5	72,6–86,3	75,1–101,3	8,0
1,0	63,7–83,7	77,2–101,8	7,1
1,5	61,5–83,5	79,0–101,2	5,9
2,0	72,5–86,2	84,2–94,2	5,7
2,5	69,3–84,4	79,2–97,0	5,5

ты, наличие которых при полимеризации лактида приводит к нарушению стереорегулярности ПЛА и снижению его молекулярной массы соответственно [2]. Для оценки степени чистоты лактида измеряли его температуру плавления. Содержание молочной кислоты определяли методом титрования.

Зависимость выхода лактида-сырца и очищенного лактида после перекристаллизации (по массе в расчете на исходный ПЛА) от количества катализатора показана на рисунке 1. Наибольшие значения выхода лактида-сырца и очищенного лактида (93,5 % и 57,5 % соответственно) наблюдались при проведении процесса деструкции ПЛА в присутствии катализатора ZnO, добавленного в количестве 2 % от массы ПЛА. В таблице 1 приведены измеренные значения температуры плавления лактида-сырца ($T_{пл(л\text{-}с)}$) и очищенного лактида ($T_{пл(л.оч.)}$), процентное содержание молочной кислоты в очищенном лактиде ($\omega_{мк(л.оч.)}$).

Перекристаллизация лактида из этилацетата привела к увеличению температуры плавления, что свидетельствует о снижении содержания в образцах более низкоплавкого мезо-лактида ($T_{пл(L\text{-лактида, D-лактида})}$ = 96–97 °С, $T_{пл(рац\text{-лактида})}$ = 125 °С, $T_{пл(мезо\text{-лактида})}$ = 53 °С [2]). Температурный интервал плавления оказался наиболее близким к

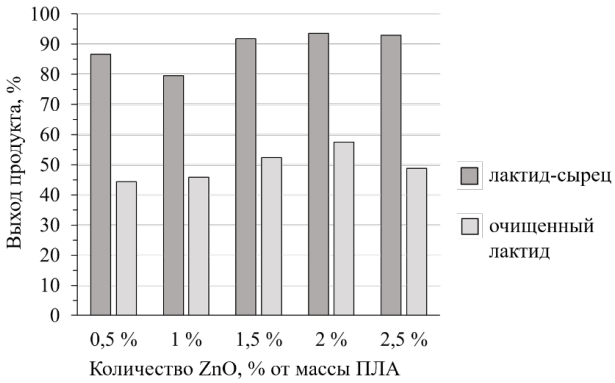


Рис. 1. *Выход продукта в зависимости от количества катализатора*

справочным значениям температуры плавления целевого L-изомера лактида при использовании катализатора ZnO в количестве 2 % от массы ПЛА. С увеличением количества добавленного катализатора от 0,5 до 2,5 % от массы ПЛА наблюдалось снижение содержания примесей молочной кислоты в лактиде.

Таким образом, согласно результатам эксперимента, при проведении процесса термокаталитической деструкции полилактида оптимальная концентрация катализатора ZnO, при которой достигается наибольший выход лактида и сравнительно высокая степень его чистоты, составляет 2 % от массы перерабатываемого полимера.

Список литературы

1. *Posvyashchennaya A., Volgina T., Novikov V., Zinovyev A. // Key Engineering Materials, 2018. – Vol. 769. – P. 17–22.*

2. *Poly(Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. – 499 p.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИОГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ С ФУКОЗОЙ

Г. К. Кудайберген, М. С. Жунусова

РГП ПХВ Национальный центр биотехнологии
010000, Коргалжынское шоссе 13/5, Нур-Султан, Казахстан, kudaibergen@biocenter.kz

Криогели, представляющие собой синтезированные при низких температурах гидрогели с крупной и взаимосвязанной макропористой структурой, в последние годы получили перспективное применение в широких областях биомедицинских исследований [1].

Криогели универсальны, поскольку криоструктурирование может быть использовано для проектирования и создания 3D структур с регулируемыми свойствами с большой и непрерывной взаимосвязанной пористой структурой. Кроме того, криогели имеют губчатую и эластичную природу с большой площадью поверхности и поглощающей способностью (сорбция). Криогели могут быть изготовлены с различной архитектурой пор, различными размерами пор, регулируемой способностью к набуханию, капиллярным действием, высокой сжимаемостью и эластичностью с настраиваемыми механическими свойствами [2].

При криополимеризации зачастую используются как синтетические, так и природные полимеры. Природные полимеры благодаря наличию в них определенных сегментов, способствующих дополнительному терапевтическому эффекту при регенерации тканей, также широко используются в биомедицинских целях. Природные полимеры, такие как коллаген, хитозан, альгинат, шелк, фукоидан, эластин, желатин, гиалуроновая кислота, благодаря своей превосходной биосовместимости, отрицательному иммунологическому влиянию, эластичным и диффузионным свойствам, низкой токсичности [3].

Используя технологию криополимеризации синтезированы макропористые криогели на основе желатина, хитозана и хондроитин сульфата с использованием сшивающего агента N-(3-dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) при –12 °C. Идентификация функциональных групп произведено с помощью ИК-спектроскопии. Морфология поверхностей исследовалось методом СЭМ, который доказал пористую поверхность синтезированных криогелей. Доказано, что с повышение содержания хондроитин сульфата в образцах повышается плотность криогелей, но уменьшается пористость и гелевое содержание полимеров. Анализ на цитотоксичность показал, что образец GelCSCh100 обладает наименьшей токсичностью.

Далее исследовано влияние концентрации фукозы на пролиферацию клеток. Выбор фукозы обусловлен его биоактивным свойством, которое может использовано в противовоспалительных, противоопухолевых и иммуностимулирующих препаратов.

Для определения оптимальной концентрации фукозы был проведен анализ жизнеспособности мезенхимальных стволовых клеток, выделенных из жировой ткани крысы, в присутствии данного компонента с использованием Alamar Blue. Полученный криополимер обрабатывался тремя концентрациями фукозы – 10 мг, 25 мг и 50 мг, после чего инкубировался 24 часа в питательной среде. Затем вытяжки данного компонента вносились в триплетах в лунки с клетками в концентрациях 10 мг/мл, 5 мг/мл, 2,5 мг/мл, 1,25 мг/мл, 0,625 мг/мл и 0,3125 мг/мл. Согласно результатам теста, изученные образцы не обладают цитотоксическими свойствами и при низких концентрациях способны индуцировать пролиферацию клеток.

Список литературы

1. *Lozinsky V. I. (2020). Cryostructuring of Polymeric Systems. 55. Retrospective View on the More than 40 Years of Studies Performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with Respect of the Cryostructuring Processes in Polymeric Systems. Gels, 6(3), 29. doi:10.3390/gels6030029.*
2. *Shiekh P. A., Andrabi S. M., Singh A., Majumder S., & Kumar A. (2021). Designing cryogels through cryostructuring of polymeric matrices for biomedical applications. European Polymer Journal, 144, 110234. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.1102.*

3. *Kudaibergen G.; Zhunussova M.; Mun E. A.; Arinova A.; Ogay V. Studying the Effect of Chondroitin Sulfate on the Physicochemical Properties of Novel Gelatin/Chitosan Biopolymer-Based Cryogels // APPLIED SCIENCES-BASEL, 2021, 11, 10056. https://doi.org/10.3390/app112110056.*

4. *Kim I. J., Kim D. H., Nam K. H., & Kim K. H. (2019). Enzymatic synthesis of l-fucose from l-fuculose using a fucose isomerase from Raoultella sp. and the biochemical and structural analyses of the enzyme. Biotechnology for Biofuels, 12(1). doi:10.1186/s13068-019-1619-0.*

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И 5-НОНБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА-N-ЭТИЛАЦЕТАТА

М. С. Кузнецов

Научные руководители – к.х.н., доцент Л. С. Сорока; к.х.н., доцент А. А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, д. 30, msk35@tpu.ru

В настоящее время очень большой интерес в исследованиях уделяется полимерам на основе нонборнена. В основном их получают путём метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP). [1].

Дициклопентадиен является одним из самых интересных мономеров в реакциях получения новых полимеров, а реакция его полимеризации – самый лучший пример реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Исследование сополимеризации ДЦПД с различными другими мономерами рассматривается как крайне перспективное направление исследований.

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – термореактивный полимер с достаточно уникальными потребительскими свойствами [2]:

- стойкостью к ультрафиолетовому излучению, воде, воздействию химических реагентов
- низкой плотностью
- высокой ударопрочностью, при различных температурах

Целью данной работы является проведение реакции сополимеризации 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата с дициклопентадиеном в массе и определение, изучение структуры и свойств полученных сополимеров.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: получение 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата двухстадийным способом с последующей очисткой синтезированного мономера; очистка дициклопентациена с использованием вакуумной отгонки над металлическим натрием; проведение сополимеризации в форме, позволяющей получить необходимые образцы для исследования; проведение физико-механических испытаний полученных образцов.

Мономер – 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетат синтезирован по методике, описанной в работе [3].

Очистка мономера проводилась перекристаллизацией горячей смеси н-гексана с этилацетатом объёмном соотношении 20 : 1,5. Дициклопентадиен был очищен по методике, описанной в работе [4].

Реакцию сополимеризации проводили непосредственно в форме. Это позволяет получить полимер в виде лопатки, которую можно использовать непосредственно для проведения физико-механических испытаниях без дополнительных операций.

Для проведения сополимеризации необходимое количество дициклопентадиена помещали в стакан и подогревали до жидкого состояния. После этого добавляли отмеренное количество 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата и интенсивно перемешивали до полного растворения. После в реакционную смесь вводили необходимое количество катализатора (в массовом соотношении мономеры к катализатору 1 : 1000). В качестве катализатора полимеризации использовали катализатор Ховейды-Граббса второго поколения – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2 имидазолидинилиден)-дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен)-рутений. Затем реакционную массу выдерживают при перемешивании в течении нескольких минут и после заливают в форму для полимеризации. Форму помещали в печь и нагревали при

60 °С в течении 30 минут, далее повышали температуру до 120 °С и выдерживали в течении 120 минут. После печь выключали и оставляли форму с реакционной массой на сутки. После, полученную лопатку извлекали и отправляли её на исследование физико-механических свойств.

Исследования физико-механических свойств сополимеров проводили на универсальной испытательной машине GOTECH AI-7000M. Для всех образцов сополимеров измеряли модуль упругости и относительное удлинение при растяжении.

Список литературы

1. *Аширов Р. В., Земляков Д. И., Ляпков А. А., Киселев С. А. // Кинетика и катализ, 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 494–499.*
2. *Le Gac P. Y., Choqueuse D., Paris M., Recher M., Zimmer C., Melot D. // Polymer degradation and stability, 2013. – Vol. 98. – № 3. – P. 809–817*
3. *Кузнецов М. С. // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 17–20 мая 2021 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2021. – Т. 2. – С. 252–253.*
4. *Щеглова Н. М. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2016. – 133 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ДИОКСАНОВЫХ СПИРТОВ

Е. А. Курбатова
Научный руководитель – к.х.н. доцент кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Ю. Н. Орлов

ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б, katya-vershinina99@mail.ru

Пластификаторы – это соединения, которые при добавлении к полимерам придают им пластичность, а также расширяют интервал их высокоэластичного состояния. С помощью пластификаторов можно изменить различные свойства полимера, а также понизить температуры текучести и стеклования [1].

На сегодняшний день пластификаторы на основе сложных эфиров ортофталевой кислоты, в отличии от сложных эфиров терефталевой кислоты, признаны небезопасными, так как оказывают токсическое воздействие на организм человека. В связи с этим существует необходимость замены пластификаторов на основе диалкилфталатов на более безопасные и эффективные, так как они используются в чувствительных областях (игрушки для детей, упаковка пищевых продуктов, медицинские перчатки и другие изделия).

В ходе данной работы был исследован процесс получения пластификатора на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов. В качестве сырья использовали отходы полиэтилентерефталата и флотореагент-оксаль марки оксанол – крупнотоннажный побочный продукт производства изопрена, содержащий до 70 % диоксановых спиртов, в качестве катализатора переэтерификации – тетрабутоксититан. Были подобраны оптимальные условия получения пластифицирующей композиции: соотношение диоксановые спирты : полиэтилентерефталат 3 : 1, температура процесса 180–190 °С, продолжительность проведения переэтерификации 90 мин. Образовавшийся этиленгликоль, избыток диоксановых спиртов и балластные компоненты оксанола отгоняли под вакуумом. При оптимальных условиях выход пластификатора составил 95 %, число омыления – 252,5 мг КОН/г, что близко к теоретическому значению.

Список литературы

1. *Лакеев С. Н., Майданова И. О., Ишалина О. В. Основы производства пластификаторов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. – 162 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

О. А. Лебедев, А. О. Григорьева
Научный руководитель – д.х.н., профессор С. Д. Зайцев

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, Belved2014@ya.ru

Одним из наиболее удобных способов контролируемой радикальной полимеризации, который показывает высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT полимеризация). Её преимущества: толерантность используемых соединений к функциональным мономерам, широкие возможности в получении макромолекул сложной архитектуры, достаточно мягкие условия их синтеза [1].

Фторированные полимеры обладают гидрофобностью, высокой химической стойкостью и низкой поверхностной энергией. N-винилпирролидон является гидрофильным соединением и показывает хорошую биологическую совместимость [2]. Сополимеры, содержащие в звеньях эти компоненты, включают в себя положительные свойства как от фторполимеров (низкая поверхностная энергия), так и от полимеров N-винилпирролидона (нетоксичность). Фторсодержащие тонкие полимерные пленки являются перспективными материалами для изготовления биосенсоров, искусственных эндопротезов, митральных клапанов и других имплантатов, для которых недопустимо прилипание тромбообразующих компонентов [3].

Целью данной работы является исследование особенностей RAFT сополимеризации N-винилпирролидона (NBП) с 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилатом (ГФИПА) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилатом (ОФПА), а также изучение поверхностных свойств полученных сополимеров.

Был произведен синтез сополимеров в присутствии как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного RAFT-агента на основе дибензилтритиокарбоната (БТК). Молекулярно-массовые характеристики определяли с помощью гель-проникающей хроматографии. Анализ состава сополимеров проводили методом ^{1}H ЯМР спектроскопии. Поверхностные свойства исследовали на установке для получения монослоев Ленгмюра-Блоджетт.

В случае сополимеров поли(N-ВП-со-ГФИПА) и поли(NBП-со-ОФПА) кривые молекулярно-массового распределения являются унимодальными, что подтверждает образование сополимера, и сдвигаются в область больших молекулярных масс с ростом конверсии, дисперсность снижается. Эти факты подтверждают протекание сополимеризации в контролируемом режиме.

Вид кривой состава сополимеров свидетельствует о тенденции к чередованию мономерных звеньев. Составы сополимеров остаются практически неизменными и составляют 40–45 % NBП на большом промежутке его содержания в исходной мономерной смеси. Смена агента обратимой передачи цепи с низкомолекулярного на высокомолекулярный сильно не влияет на характер кривой, а также на относительные активности r_1 и r_2, они близки к нулю.

NBП обладает основными свойствами, поэтому ожидаемо влияние pH субфазы на вид изотерм поверхностного давления сополимеров. В случае поли(NBП-со-ГФИПА) при изменении pH сохраняется плато, отвечающее погружению гидрофильных звеньев в водную субфазу, но поверхностное давление этого процесса различается. В кислой среде звенья NBП полностью ионизируются и погружаются в субфазу, в нейтральной – частично, в щелочных условиях отсутствует ионизация, звенья NBП не могут самопроизвольно погрузиться в субфазу, а давление плато выше, чем в остальных случаях.

Для сополимеров поли(NBП-со-ОФПА) изменение среды на кислую слабо сказывается на характере изотерм, что подтверждает «перекрывание» гидрофильных звеньев NBП длинными фторированными цепями, которые затрудняют взаимодействие фрагментов NBП с водной субфазой.

Список литературы

1. *Chernikova E. V., Sivtsov E. V. // Polymer Science, Series B., 2017. – Vol. 59. – № 2. – P. 117–146.*
2. *Liu X., Xu Y., Wu Z., Chen H. // Macromolar Bioscience, 2013. – Vol. 13. – P. 147–154.*
3. *Zamyshlyayeva O. G., Lapteva O. S., Baten´kin M. A. [et al.] // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2014. – Vol. 63. – № 8. – P. 1823–1836.*

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО АГЕНТА ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Е. А. Липушкина, А. О. Григорьева
Научный руководитель – ассистент кафедры ВМС и коллоидной химии А. О. Григорьева

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (ННГУ)
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, lipyshkina.l@yandex.ru

В последнее время большой научный интерес представляет изучение свободнорадикальных процессов, которые демонстрируют характеристики «живой» полимеризации. «Псевдоживая» радикальная полимеризация дает много преимуществ. К таковым относятся способность контролировать молекулярную массу (ММ) и полидисперсность, а также возможность получать блок-сополимеры и другие виды полимеров сложной архитектуры [1].

Радикальная полимеризация с обратимым переносом цепи присоединения-фрагментации (RAFT полимеризация) является одним из наиболее универсальных процессов. Полимеризацией большинства виниловых мономеров можно управлять с помощью процесса RAFT. Для этого в систему вводят серосодержащие вещества, называемые регуляторами молекулярной массы, с относительно большими константами передачи цепи (RAFT агенты). RAFT агент со структурой [Z–C(=S)S–R] выбирается в соответствии с используемыми мономерами [2]. Критерии выбора зависят от стерических и электронных свойств стабилизирующей группы Z. Поэтому RAFT агент подходящий для полимеризации активного мономера будет ингибировать или замедлять полимеризацию менее активного мономера и наоборот. Таким образом, синтез узкодисперсного сополимера с участием активного и неактивного мономера невозможен с использованием обычного RAFT агента.

Некоторое время назад появились «переключаемые» RAFT агенты. Особенность таких агентов заключается в том, что, в зависимости от условий, в частности pH, они могут использоваться при полимеризации широкого спектра как активных, так и неактивных мономеров [2].

Исследование сополимеризации стирола и винилацетата проводили в присутствии нейтральной и протонированной формы «переключаемого» RAFT агента 1-циано-1-метилэтилметил(4-пиридинил)дитиокарбамат (ЦМПК) с различными составами мономерной смеси (f_1(Ст) = 0,2; 0,5; 0,8) в растворе бензола V(мономеров) : V(бензола) = 4 : 1 при T = 80 °C, [ЦМПК] = 0,01 М, [ДАК] = 0,001 М. Скорость сополимеризации оказалась тем выше, чем больше содержание стирола в мономерной смеси. При этом дисперсность уменьшалась с увеличением содержания стирола независимо от используемой формы агента ЦМПК. Протонированная форма обеспечивает меньшие значения дисперсности сополимеров любого состава мономерной смеси, но только для основной полосы поглощения.

Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров, полученных в присутствии протонированной формы ЦМПК являются бимодальными, т. е. имеют дополнительную

моду в высокомолекулярной области, причем детектируется она только рефрактометром, что указывает на отсутствие ароматических колец в полимерной цепи. Следовательно, она относится к мертвым цепям поливинилацетата. С увеличением содержания винилацетата в мономерной смеси интенсивность сигнала растет. По-видимому, это связано с тем, что константа передачи цепи на протонированную форму ЦМПК у стирола намного больше по сравнению с винилацетатом, и винилацетат полимеризуется по классическому радикальному механизму. Поэтому далее сополимеризация проводилась с нейтральной формой ЦМПК.

Линейность конверсионной зависимости в полулогарифмических координатах для сополимеризации стирола и винилацетата с нейтральной формой ЦМПК с долей винилацетата 50 %, а также линейность зависимости среднечисловой молекулярной массы от конверсии указывает на контролируемый характер протекания процесса. Кривые ММР являются унимодальными и сдвигаются в область больших молекулярных масс с ростом конверсии. Методом ЯМР-спектроскопии было установлено, что содержание винилацетата в сополимере на конверсии 15 % составляет 14 %, на конверсии 46 % есть 8 %.

Список литературы

1. *John Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, Frances Ercole, Julia Krstina, Justine Jeffery, Tam P. T. Le, Roshan T. A. Mayadunne, Gordon F. Meijs, Catherine L. Moad, Graeme Moad*, Ezio Rizzardo*, and San H. Thang* // Macromolecules, 1998. – Vol. 31. – № 16. – 5559–5562.*
2. *Massimo Benaglia†, John Chiefari, Yen K. Chong, Graeme Moad*, Ezio Rizzardo*, and San H. Thang* // Journal of the American Chemical Society, 2009. – Vol. 131. – № 20. – 6914–6915.*

ЛИОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

О. А. Макевнина, В. М. Ярцева, Е. Б. Брюзгина, В. В. Климов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Брюзгин

Волгоградский государственный технический университет
400005, пр. им. Ленина 28, makevnina98@inbox.ru

В течение последних нескольких десятков лет активно обсуждаются вопросы расширения сфер применения природных полимеров, способных к биоразложению, имеющих преимущество перед синтетическими, полученными из углеводородов [1]. Среди природных полимеров важную роль играют хитин и его деацетилированное производное – хитозан. Хитозан получил широкое применение в медицине, благодаря ранозаживляющим, противовоспалительным свойствам и совместимостью с тканями человека, став основным компонентом при изготовлении медицинских повязок и шовных нитей [2]. Однако, присущая хитозану гидрофильность, ввиду наличия в его структуре амино- и гидроксильных групп, ускоряет биодеструкцию материалов на основе хитозана в присутствии влаги и микроорганизмов. Поэтому возникает необходимость регулировать гидрофильно-гидрофобные свойства хитозана и материалов на его основе для управления временем их биоразложения.

Целью работы является регулирование лиофильных свойств материалов на основе хитозана посредством поверхностной модификации сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов.

Для изменения лиофильных свойств пленочных и губчатых материалов на основе хитозана в работе использованы сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) и алкилметакрилатов (АлМА): децилметакрилат (ДМА), лаурилметакрилат (ЛМА) и стеарилметакрилат (СМА). Глицидилметакрилат выступает в качестве «якорного» соединения благодаря наличию в своем составе оксирановой группы, способной взаимодействовать по амино- и гидроксильным группам на поверхности хитозанового материала при температуре – 140 °С. В свою очередь, указанные алкилметакрилаты играют роль ги-

дрофобизирующих агентов, уменьшая смачивание хитозановых материалов.

Исследование лиофильных свойств поверхности хитозановых материалов, модифицированных сополимерами ГМА и АлМА, проводили путем измерения углов смачивания. Согласно полученным результатам пленочные материалы на основе немодифицированного хитозана характеризуются углами смачивания 86±3 градусов, а модифицированные сополимерами ГМА и АлМА – до 105 градусов. Губчатые немодифицированные хитозановые материалы имеют угол смачивания не более 125 градусов в течение первых 30 секунд контакта, а затем капля воды быстро впитывается. Губчатые материалы хитозана, модифицированные сополимерами ГМА и АлМА, характеризуются углами смачивания до 155 градусов в течение нескольких часов контакта. Разница в значениях углов смачивания на пленочных и губчатых материалах хитозана объясняется шероховатостью поверхности губок. Известно [3], что на гладких поверхностях, в том числе плёнках, не удается получить угол смачивания более 120 градусов.

В результате эксперимента по почвенной биодеградации в лабораторных условиях установлено, что немодифицированные хитозановые материалы деградируют за 3–4 месяца. В свою очередь, хитозановые материалы, модифицированные сополимерами ГМА и АлМА, деградируют в почве за 6–7 месяцев.

Модификация поверхности хитозановых материалов сополимерами ГМА и АлМА не ухудшает их биосовместимость. Установлено, что выживаемость клеток гепатоцеллюлярной карциномы человека в МТТ-тесте составила 91–98 %, что свидетельствует об отсутствии токсичности полученных хитозановых материалов, что делает их перспективными для использования в качестве полимерных матриц медицинского назначения, раневых и защитных повязок.

Таким образом, поверхностная модификация хитозановых пленок и губок метакриловыми сополимерами на основе ГМА и АлМА позволяет регулировать лиофильные свойства материалов, сохраняя их нетоксичность и биоразлагаемость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение №075-15-2020-794).

Список литературы

1. *Гарифуллина Л. И., Ли Н. И., Гарипов Р. М., Миннахметова А. К. // Вестник технологического университета, 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 47–53.*
2. *Под ред. Скрябина К. Г., Вихоревой Г. А., Варламова В. П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – 368 с.*
3. *Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Успехи химии, 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 619–638.*

СИНТЕЗ ПЕРФТОРЭФИРОВ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

К. Е. Манзюк
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР А. А. Мананкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина, 30, kem3@tpu.ru

В настоящее время производство фторсодержащих полимеров и материалов на их основе является все более актуальным направлением в производстве. Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – это пространственно сшитый полимер, получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла из дициклопентадиена. ПДЦПД обладает уникальной жесткостью и ударной прочностью, а также низкой плотностью и находит применение в автомобильной, тракторной промышленности, авиастроении, судостроении. По физико-механическим свойствам немодифицированный ПДЦПД представляет собой полимерный материал с выраженным пределом текучести при растяжении, подверженный пластическим деформациям, а введение в мономер модифицирующих добавок позволяет улучшить физико-механические характеристики и расширить возможности применения материалов на его основе [1, 2].

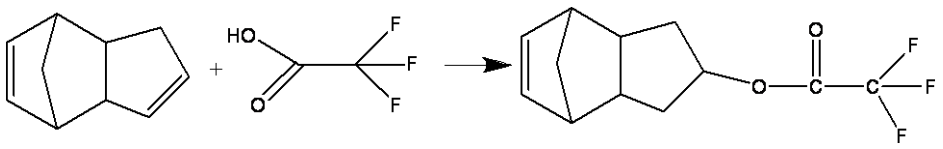


Рис. 1. *Схема реакции взаимодействия дициклопентадиена с трифторуксусной кислотой*

Полимеры, модифицированными фторированными соединениями, благодаря повышенной прочности и низкому коэффициенту трения, широко применяются в качестве конструкционного материала для изготовления различных деталей. Стойкость к различным химическим веществам и старению обусловила возможность их применения в химической промышленности и строительстве в качестве антитермических, водоотталкивающих, химически стойких, смазочных и электроизоляционных материалов [3].

Целью данной работы является исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена и фторсоединения, анализ продукта, осуществление сополимеризации полученного мономера с дициклопентадиеном.

В результате работы получен трифтотрицикло-[5.2.1.02,6]-децен-8 карбоксилат. Схема реакции взаимодействия дициклопентадиена и трифторуксусной кислоты представлена рисунке 1. Особенностью синтеза является пониженная температура реакции и прикапывание кислоты в течение всего времени проведения процесса.

Результаты ГХМС-анализа продукта реакции показали, что выход трифторцетилдициклопентена составляет порядка 80 % и в реакционной смеси содержится значительное количество непрореагировавшего дициклопентадиена. Для решения проблемы очистки полученного соединения от смолистых веществ и дициклопентадиена использовали различные методы: перегонку с паром, сорбцию на угле, оксиде алюминия, экстракцию органическими растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод, нефрас). Наиболее эффективным методом очистки по результатам ГХМС-анализа является экстракция четыреххлористым углеродом.

Также структуру полученного соединения установили с помощью методов ЯМР-^{1}H, ЯМР-^{19}F и ИК – спектроскопии.

Список литературы

1. *Зайкова А. Г. Изучение трибологических свойств сополимера дициклопентадиена и ди(1H, 1H, 7H-перфторгептил)малеата // Актуальные проблемы науки и полимерах, 2020. – С. 20.*
2. *Афанасьев В. В. Перспективные каталитические процессы метатезисной полимеризации дициклопентадиена для получения нового класса полимерных и полимер-композитных материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2019. – № 1. – С. 20–31.*
3. *Toyoko Imae. Fluorinated polymers // Volume 8, Issue 3, 2003. – P. 307–314.*

МОДИФИКАЦИЯ КРАХМАЛА ПУТЕМ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

А. П. Монина, К. В. Апрятина
Научный руководитель – д.х.н. Л. А. Смирнова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23, mon.alina99@mail.ru

В последние годы пристальное внимание уделяется экологическим проблемам, одной из причин которых является рост производства полимеров и продукции на их основе. На долю упаковочных материалов приходится 30–50 % выпускаемых полимеров.

Основным видом сырья для изготовления упаковочных материалов служат синтетические полимеры, в основном, полиэтилен и полипропилен. Их главный недостаток – высокий срок биодеградации. Для минимизации воздействия на окружающую среду все большее внимание

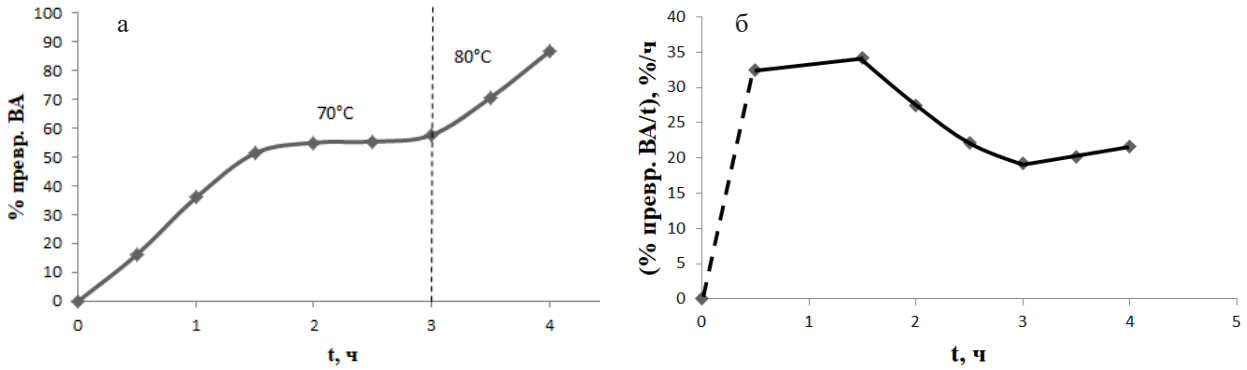


Рис. 1. *Глубина (а) и скорость (б) превращения ВА во времени реакции в режиме изменения температур ($С_{иниц}$ = 0,011 моль/л)*

уделяется использованию природных полимеров [1], среди которых лидирующую позицию занимают полисахариды, получаемые из воспроизводимых источников сырья. Наиболее коммерчески доступный среди полисахаридов – крахмал, источником которого являются картофель, рис, кукуруза и др. На сегодняшний день цена за 1 кг крахмала составляет 30–60 рублей.

Использование нативного крахмала в производстве упаковки невозможно из-за низкой пленкообразующей способности. Для улучшения свойств крахмала его совмещают с другими синтетическими полимерами. Однако, смешивание не всегда приводит к желаемому результату из-за несовместимости полимерных систем. Следствием этого может стать появление границы раздела фаз и, следовательно, неудовлетворительные механические свойства. Для придания структурной целостности материалу крахмал модифицируют путем привитой полимеризации виниловых мономеров [2]. Биоразлагаемые материалы могут быть получены на основе сополимеров крахмала с винилацетатом [3].

Целью работы является модификация крахмала путем привитой полимеризации винилацетата и изучение свойств полученного материала.

Проведена привитая полимеризация винилацетата на крахмал в растворе при различных значениях pH среды и концентраций персульфата аммония, выступающего в качестве инициатора. Наибольшая глубина превращения винилацетата в 95% наблюдается при $С_{иниц.}$ = 0,011 моль/л и исходном значении pH = 10. Для этой системы исследована глубина превращения винилацетата в процессе привитой полимеризации на крахмал.

Продукт синтеза представляет собой агрегативно устойчивую коллоидную систему с pH = 6. Изменение pH среды с первоначального значения 10 до 6 в процессе синтеза свидетельствует о том, что наряду с привитой полимеризацией винилацетата происходит его омыление. Образовавшийся сополимер хорошо растворим в диметилсульфоксиде, набухает в диметилформамиде, нерастворим в этилацетате и ограниченно набухает в воде. Дисперсия может быть использована для шлихтования бумаги и получения пленочных материалов.

На основе дисперсии модифицированного крахмала методом полива получены пленочные материалы, нерастворимые в воде. Изучены их физико-механические характеристики. Пленки характеризуются сравнительно низкими прочностными характеристиками. Для повышения их прочности был введен пластификатор на основе эфиров лимонной кислоты. Величина разрушающего напряжения достигла 15 МПа. Пленки являются биодеградируемыми.

Полученный сополимер на основе крахмала и винилацетата перспективен для изготовления биодеградируемого упаковочного материала и обработки бумаги.

Список литературы

1. *Teixeira-Costa B. E., Andrade C. T. // Polysaccharides, 2022. – V. 3. – № 1. – P. 32–58.*
2. *Noordergraaf I., Fourie T. K., Raffa P. // Processes, 2018. – V. 6. – № 4. – P. 31.*
3. *Qu B., Li H., Niu Y. // Journal of Polymer Engineering, 2013. – V. 33. – № 6. – P. 521–526.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПУТЁМ МОДИФИКАЦИИ ЛИГНИНА

Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. В. Ротарь
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

На данный момент учёные ведут разработки безотходных и малоотходных производств. Лигнин, природный биологический полимер, который является отходом деревообрабатывающей отрасли, может служить сырьем для производства термостабильных полимеров, применяющихся в литейном производстве, и как добавка к противопригарным краскам. Лигнин – химическое соединение, входящее в состав стенки растительных клеток. В состав древесины данное вещество определяют, как её негидролизуемую часть. Древесина лиственных пород содержит 18–24 % лигнина, хвойных – 23–50 %, солома злаков – 12–20 %. Поэтому целью работы стала разработка технологии получения термоустойчивого полимера модификацией лигнина элементарной серой. Специфические трудности выделения лигнина и проведение с ним эксперимента связаны с особенностью его химической природы: в лигнине наблюдается различный характер связи с другими компонентами растительной клетки, неоднородностью лигнина в различных участках клеточных стенок и неодинаковым распределением. В лигнине присутствуют различные функциональный группы в связанном состоянии, которые освобождаются при действии кислот. При изолированном состоянии лигнин претерпевает различные необратимые изменения, в результате реакций полимеризации и поликонденсации. В работе использовались два метода выделения лигнина: сернокислотный и щелочной методы, так как они просты в использовании и выгодны с экономической точки зрения.

Получение серосодержащего полимера на основе лигнина в присутствии щелочи. Тщательно смешиваем лигнин и серу в соотношение 1 : 2 в двух образцах, третий образец смешиваем в соотношении 1 : 1/2 после чего добавляем 8 % водного раствора щелочи (гидроксида калия). Нагреваем до 280 °С. 3 часа. По окончании времени реакционную массу охлаждаем, полимер отфильтровывают. Для удаления серы промывают осадок водой. После проверки pH промывной воды, можно провести подкисление серной кислотой. Исходные реагенты: лигнин – 6 г : сера – 2,5 г; 50 мл 10 % водного раствора гидроксида калия, серная кислота. Оборудование: двухгорлая колба емкостью 0,25 л, снабженная обратным холодильником, мешалкой, термометром; стакан емкостью 100 мл, воронка Бюхнера, фильтры.

Получение серосодержащего полимера на основе лигнина в присутствии серной кислоты. Тщательно смешиваем лигнин и серу в соотношение 1 : 2 в двух образцах, третий образец смешиваем в соотношении 1 : 1/2 после чего добавляем слабо концентрированную серную кислоту. Нагреваем до 280 °С. 2,5 часа. По окончании времени реакционную массу охлаждаем, полимер отфильтровываем. Для удаления серы промываем осадок водой и сушат. Исходные реагенты: лигнин – 6 г : сера – 2,5 г; 20 мл серной кислоты. Оборудование: двухгорлая колба емкостью 0,25 л, снабженная обратным холодильником, мешалкой, термометром; стакан емкостью 100 мл, воронка Бюхнера, фильтры.

Итак, в работе были изучены свойства полимера на основе лигнина, модифицированного серой, были предложены методики исследования свойств лигнина и предложена технология по получению термостабильного полимера.

Список литературы

1. *А. И. Смирнова, Е. Ю. Демьянцева «Переработка и применение полимеров. Лигнины: Получение. Свойства.», учебное пособие, 2021, ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 98 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

И. Н. Опейкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

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

5-Норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и ее производные, представляют собой важные промежуточные соединения при производстве биологически активных и фармацевтических веществ. Полимеры на основе норборнена обладают множеством практически важных свойства, среди которых можно выделить такие как прозрачность, механическая прочность, твердость и стойкость к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению. Сейчас полимеры полученные из норборнена и его производных обширно применяются качестве клеев, в оптической промышленности, в производстве имплантов для стоматологии, а также конструкционных пластиков.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза и получение мономера на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомеров молочной кислоты, с последующим изучением его свойств.

На сегодняшний день известно несколько путей синтеза подобных мономеров. В данной работе рассмотрено два из них: прямой синтез мономера из 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомера молочной кислоты и двухстадийный синтез.

В первом случае схожая реакция молочной кислоты с уксусным ангидридом проводилась по следующей методике. К перемешиваемому раствору DL-молочной кислоты в пиридине добавляли уксусный ангидрид, и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и 10 % раствором HCl, органическую фазу отделяли, водную смесь экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу и экстракты объединяли, сушили над Na_2SO_4 и концентрировали в вакууме, получая ацетат, который использовали для следующей реакции без дополнительной очистки. К перемешиваемому раствору ацетата в CH_2Cl_2 добавляли карбонилдиимидазол, и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого к полученной смеси добавляли анилин и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и 10 % водным раствором HCl. Органическую фазу отделяли, водную смесь экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу и экстракты объединяли, сушили над Na_2SO_4 и концентрировали в вакууме. Таким образом, первый возможный вариант – это прямой синтез мономера из 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомера молочной кислоты по аналогичной методике.

Второй вариант – получение подобных мономеров в две стадии. Первая стадия представляет собой реакцию между малеиновой кислотой и олигомером молочной кислоты (рисунок 1). Данную реакцию, согласно справочным данным, следует проводить среде пиридина при

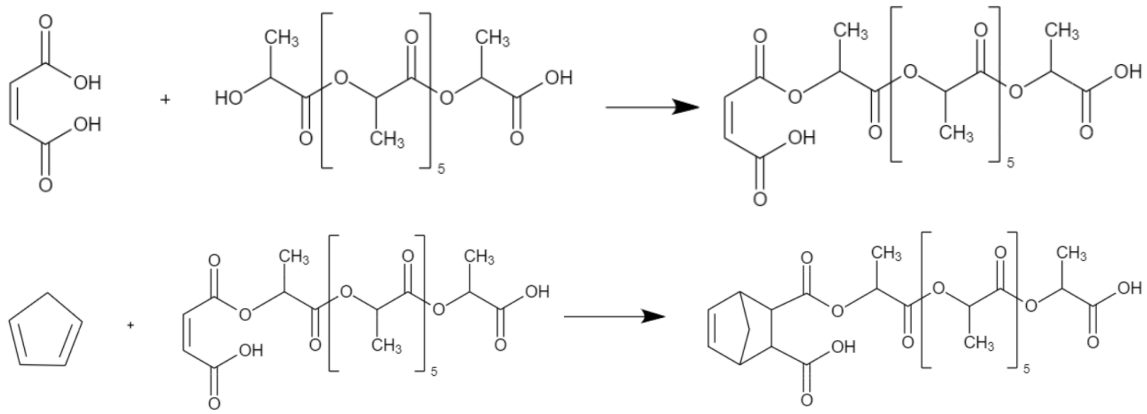


Рис. 1. *Схема двухстадийного процесса*

20 °С в течение 16 часов [1]. Методика проведения реакции совпадает с методикой, описанной в методе прямого синтеза.

Вторая стадия включает в себя присоединение молекулы циклопентадиена к образовавшейся макромолекуле. Данную реакцию, согласно справочным данным, следует проводит в водной среде при 20 °С [2].

Список литературы

1. *Takahara S., Nakagawa K., Uchiyama T., Yoshida T., Matsumoto K., Kawasumi Y., Mizuguchi M., Obita T., Watanabe Y., Hayakawa D., Gouda H., Mori H., Toyooka N. // – Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2018. – Vol. 28. – Iss. 3. – P. 441–445.*
2. *Schneider, Hans-Joerg; Sangwan, Naresh K. // Angewandte Chemie, 1987. – Vol. 99. № 9. – P. 924–925.*

ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ ГЛИКОЛИДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

Н. А. Пономарева, А. В. Шмелева, А. Ф. Ишмухаметова

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры ТСК КНИТУ Р. Р. Спиридонова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса 72, nadya68ponomareva@gmail.com

Создание полимерных медицинских изделий является сегодня одним из основных направлений в развитии мировой фармацевтической и химической промышленности. Особое место в этой индустрии занимают разработка лечебных материалов (хирургических нитей, искусственных тканей и органов для трансплантологии, материалов для стоматологии и т. д.) на основе биополимеров. Основными требованиями к биополимерам являются биосовместимость (способность материала усваиваться организмом человека) и экологичность (способность материала не оказывать пагубное воздействие на окружающую среду и организм человека). Этим требованиям отвечает полигликолид – полимер на основе оксикислоты [1–2].

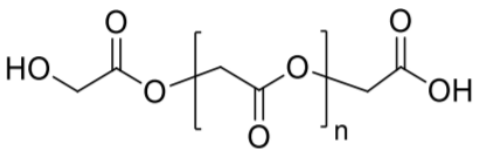


Схема 1.

Наиболее эффективным методом получения полигликолида с высоким содержанием молекулярной массы является полимеризация гликолида с раскрытием цикла в присутствии различных катализаторов [3–6].

В данной работе очистка гликолида осуществлялась методом перекристаллизации в этилацетате. Оценивались образцы мономера после 1-ой, 2-ой и 3-ей перекристаллизации.

По данным ИК-спектрометрии в работе определяли степень чистоты гликолида. Выяснено, что в ИК-спектре гликолида присутствуют полосы поглощения в области 1225–1240 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям С–О или деформационным колебаниям ОН, что говорит о присутствии гликолевой кислоты. Полное исчезновение данных полос поглощения после 3-ей перекристаллизации гликолида говорит о его чистоте.

К таким же выводам приводят данные метода хромато-масс-спектрометрии, который использовался для количественного и качественного анализа отдельных компонентов. По мере очистки гликолида содержание гликолевой кислоты снижается от 23,65 до 0,32 %.

При оценке кинетических кривых полимеризации было выявлено, что при увеличении кратности перекристаллизации скорость индукционного периода увеличивается, реакция идет быстрее с образованием большего выхода полимера.

Гликолид является нестабильным веществом, при его хранении даже в инертной атмосфере и при пониженной температуре количество

гликолевой кислоты в образцах увеличивается со временем, что мешает процессу полимеризации: полимер получается с невысокой молекулярной массой и низкого качества. Анализ гликолида после 3-ей перекристаллизации методами ИК- и хромато-масс-спектрометрией показал, что в процессе хранения в течение 7 суток при разных условиях (при нормальных условиях, под вакуумом, в холодильной камере) содержание гликолевой кислоты увеличивается. Что позволяет сделать вывод о непосредственном синтезе полигликолида после очистки мономера.

Список литературы

1. *Васильева Н. Г. // Вестник Казанского Технологического Университета, 2013. – № 13. – С. 156–157.*
2. *Глотова В. Н., Новиков В. Т., Иженбина Т. Н., Титова Н. Г. // ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК, 2014. – № 3. – С. 145–147.*
3. *Ботвин В. В., Латыпов А. Д., Филимошкин А. Г. Способ получение гликолида. Патент РФ № 2660652, 2017.*
4. *Седуш Н. Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: диссертация на соиск. ученой степени к.ф.-х.н.: 01.04.17 / Седуш Никита Геннадьвич. – Москва, 2015. – 151 с.*
5. *Сидельцев М. Е., Лукьянов А. Е. // XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва (Томск, Россия,2020). – Томск, 2020. – 574 с.*
6. *Бабкина О. В., Новиков В. Т., Князев А. В., Алексеенко К. В. // Вестник Томского государственного университета, 2013. –№ 366. – С. 194–196.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ЭФИРА НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОГО АНГИДРИДА

В. И. Рожкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30, vir16@tpu.ru

В настоящее время известно большое количество полимеров и изделий из них. Они используются повсеместно: в быту, медицине, текстильной промышленности, сельском хозяйстве, машиностроении. Многие полимерные материалы находят применение сразу в нескольких отраслях человеческой деятельности.

Особый интерес для современного химического синтеза представляют полимеры на основе норборнена и его производных, обладающие целым рядом уникальных свойств. Производство норборненов характеризуется относительно низкими затратами, надежной крупнотоннажной сырьевой базой, а получаемые в результате полинорборнены обладают неплохими показателями механической прочности и хорошими электроизоляционными свойствами [1].

Фторированные полинорборнены могут быть использованы как полимерные материалы для мембранного разделения газов, поскольку обладают хорошей селективностью разделения углекислого газа и азота, бутана и метана [2].

Целью данной работы является синтез фторированного мономера на основе 5-норборнен-2,3-дикарбонового ангидрида. Синтезированный мономер будет использован для получения полимера метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла.

Процесс получения мономера проводили в два этапа. Первый этап, синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицина, представлен на рисунке 1. В качестве сырья использовали аминоуксусную кислоту и 5-норборнен-2,3-дикарбоновый ангидрид. Синтез проводили по методике, описанной в работе [3].

В результате было получено вещество – белый порошок. Для очистки от примесей вещество было перекристаллизовано из толуола. После сушки определена температура плавления и проведена идентификация с использованием ИК-спектроскопии. Сравнение полученного спектра со спектром из базы данных показало, что синтезированное вещество является 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицином.

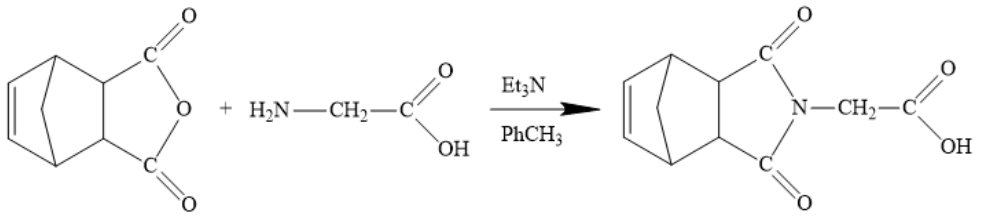


Рис. 1. *Реакция синтеза 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицина*

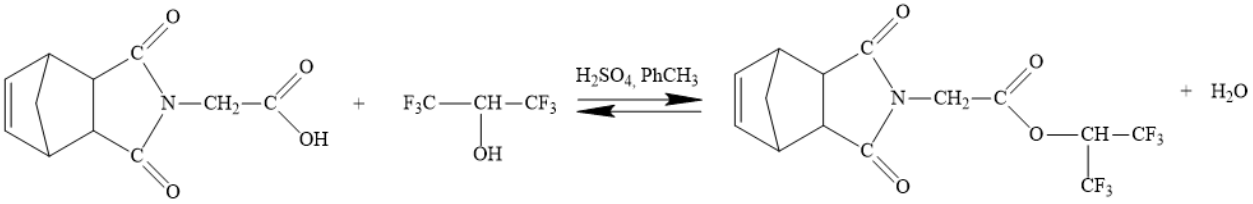


Рис. 2. *Реакция получения фторированного эфира*

Для получения фторированного мономера проведена реакция показанная на рисунке 2. Исходными компонентами для данной стадии являлись 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицин и 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ол. Реакция проводится в толуоле, в присутствии серной кислоты.

После проведения реакции этерификации получили твердый продукт, который был отправлен на ИК-спектроскопию. В полученном спектре присутствуют полосы поглощения как 5-норборнен-2,3-дикарбоксилоилглицина, так и 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола. Поскольку в базе данных отсутствуют спектры аналогичных соеди-нений, то для установления структуры полученного вещества требуются дополнительные анализы.

Список литературы

1. *Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // PolymerChemistry, 2014. – № 52. – P. 2477–2501.*
2. *Гасанов А. Г. Полимеры на основе норборнена: синтез, свойства и области применения / А. Г. Гасанов, И. Г. Аюбов, Ф. С. Гурбанова // Башкирский химический журнал, 2021. – Т. 28. – № 3. – С. 7–16.*
3. *Conrad R. M., Grubbs R. H. // Angew. Chem., Int. Ed., 2009. – № 48. – P. 8238–8330.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ

М. К. Сабетова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Мананкова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mks7@tpu.ru

Одним из основных направлений развития промышленности является рациональное использование побочных продуктов нефтехимических производств. К таким продуктам относят жидкие продукты пиролиза углеводородного сырья. Фракции C_5 и C_9 являются самыми крупнотоннажными из побочных продуктов пиролиза и содержат от 15 до 20 % дициклопентадиена (ДЦПД) [1].

Основная часть ДЦПД расходуется на получение полимеров, которые характеризуются уникальной жесткостью, низкой плотностью и электроизоляционными свойствами. Для улучшения данных свойств создают новые полимерные материалы путем внедрения атомов фтора в их структуру. Фторорганические молекулы обладают весьма своеобразными физико-химическими свойствами. Это объясняется стабильно-

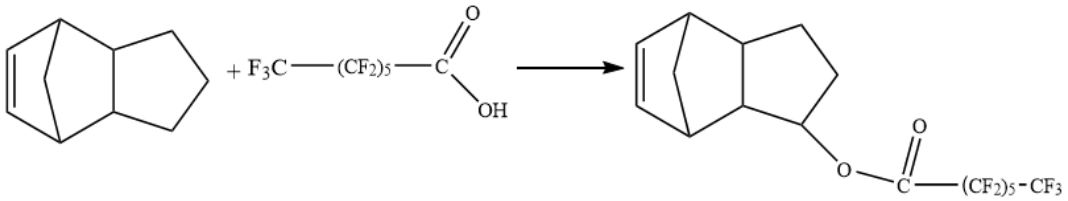


Рис. 1. *Реакция взаимодействия ДЦПД и перфторэнантовой кислоты*

стью из высокой энергии и неполярности связи углерод – фтор, а также жесткость углеродных цепей, покрытых оболочкой из атомов фтора [2].

Полимеры на основе ДЦПД модифицируют фторированными олефиновыми мономерами, которые позволяют повысить ударную прочность, стойкость к ультрафиолетовому излучению и воздействию химических реагентов [3].

В современной практике создаются новые полимерные материалы с широким спектром характеристик, которые осуществляются при помощи метатезисной полимеризации и реакций ацилирования циклоолефинов.

Реакция О-ацилирования представляет собой замещение атома водорода гидроксильной группы ацильным остатком, получающимся отнятием гидроксила от молекулы кислоты. В результате реакции О-ацилирования образуются сложные эфиры, позволяющие расширить области применения полимеров и сополимеров на их основе [4].

Целью работы является синтез и исследование соединений на основе ДЦПД и перфторированной кислоты.

В рамках исследовательской работы была разработана методика реакции взаимодействия ДЦПД и перфторэнантовой кислоты (рисунок 1).

Для достижения высокой степени чистоты целевого продукта необходимо предварительно подготовить ДЦПД, т. к. это влияет на образование побочных продуктов. Подготовку ДЦПД для синтеза проводят прямой перегонкой на роторном испарителе.

В результате проведенного синтеза был получен продукт, который представляет собой перфторированное соединение ДЦПД – тридекафторгептилтрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]децен-8 карбоксилат.

Для анализа целевого продукта были выбраны методы ТСХ и ГХМС. Также полученный продукт был исследован с помощью ЯМР ^{1}H- и ИК-спектроскопии. Построенные модельные спектры были сопоставлены и проанализированы с экспериментально полученными.

Чистота продукта составляет 93 %, что позволяет в дальнейшем проводить исследования процессов сополимеризации, полимеризации и изучение свойств полученных соединений.

Список литературы

1. *Afanas'ev V. V., Yumasheva T. M., Bespalova N. B. // Polymer Science, 2019. – Vol. 61. – № 1. – P. 20–31.*
2. *Андриенко О. С., Сачков В. И., Яновский В. А. Практические методы введения фтора в органические соединения. – Т.: НТЛ, 2010. – 176 с.*
3. *Le Gac P. Y., Choqueuse D., Paris M., Recher M., Zimmer C., Melot D. // Polymer degradation and stability, 2013. – Vol. 98. – № 3. – P. 809–817.*
4. *Тыжигирова В. В. Анализ органических соединений из класса спиртов. – Иркутск.: ИГМУ, 2017. – 30 с.*

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛАКТИДА

Т. В. Савинцова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, savintsova.tatyana2014@yandex.ru

В последние годы лактид и его сополимеры с разными мономерами, из-за их отличной пропускаемости, биоразлогаемости и биосовместимости, все больше используются в разных отраслях промышленности: медицина, тканевая инженерия, в производстве биоразлагаемых каучуков и упаковочных материалов [1–3].

Целью работы является синтезлактида из некондиционных полимеров и дальнейшая его полимеризация и сополимеризация с гликолидом и капролактамом.

Лактид получали методом термической деструкции промышленных отходов полилактида, гликолид-поликонденсацией гликолевой кислоты с последующей деполимеризацией полученного олигомера. Во всех синтезах, в качестве катализатора, использовался оксид цинка. Условия проведения экспериментов приведены в таблице 1.

Идентификацию полученных соединений проводили методом ИК-спектроскопии, степень чистоты мономеров оценивали по температуре плавления. Очистку осуществляли методом перекристаллизации из этилацетата.

В результате термической деструкции отходов полилактида и двухкратной перекристаллизации полученного мономера-сырца выход чистого лактида составил в среднем 50 % мас. Согласно температуре плавления (81–110 °C) состав такого мономера представляет собой смесь *м*-, *D*- и *L*-лактидов.

При синтезе гликолида, на стадии поликонденсации гликолевой кислоты, получили олигомер с выходом 33 % мас. При последующей деполимеризации олигомера и двухкратной перекристаллизации гликолида-сырца выход мономера, имеющего температуру плавления 80–95 °C, составил 49 % мас.

Сополимеризация синтезированных мономеров, при соотношении лактид : гликолид = 50 : 50 и лактид : капролактам = 80 : 20 (%, мас.), протекала по следующим схемам:

Продукты реакции – соолигомеры поли(лактид-со-гликолид) и поли(лактид-со-ка-

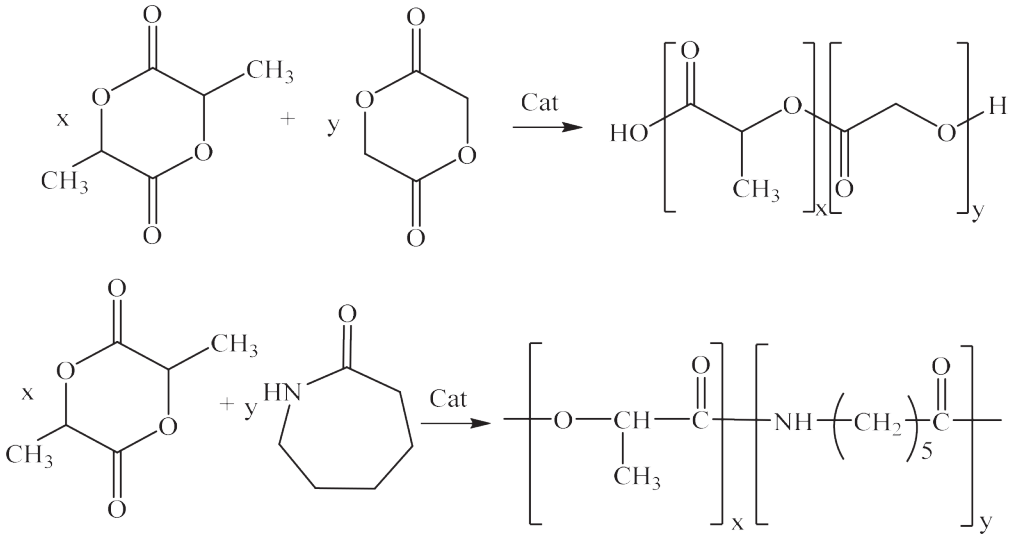


Схема 1.

Таблица 1. Условияпроведения экспериментов

Процесс	Время, мин	Температура, °C	Давление, мбар
Деполимеризация	40	180–220	10–20
Поликонденсация	140	130–180	100–500
Сополимеризация	250	120–180	25–600

пролактам), со средним выходом 85 % мас., представляли собой воскоподобные вещества от светло-желтого до коричневого цвета. Данные инфракрасной спектроскопии, в интервале волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$, показали наличие характеристических полос поглощения соответствующих валентным колебаниям таких функциональных групп, как: –NH, $–CH_3$, $–CH_2$, –CH, –C=O, –C–O–C–.

Это говорит, в том числе и о том, что химическая структура, в случае соолигомера капролактама с лактидом, состоит из повторяющихся, не только полиэфирных, но и полиамидных звеньев.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что методом полимеризации с раскрытием цикла можно синтезировать сополимеры на основе лактида, выделенного из некондиционного полилактида.

Список литературы

1. *Ruizhi Wu, Talal F. AL-Azemi, Kirpal S. Bisht. One-Shot Block Copolymerization of a Functional Seven-Membered Cyclic Carbonate Derived from L-Tartaric Acid with ε-Caprolactone // Macromolecules, 2009. – № 42. – P. 2401–2410.*
2. *Asutosh K. Pandey. Copolymerzation of L,L-lactide with ε-caprolactone by using novel zinc L-proline organometallic catalyst // e-Polymers, 2010. – № 139. – P. 1–18.*
3. *Седуш Н. Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: диссертация на соиск. ученой степени канд. физ-хим. наук: 01.04.17 / Седуш Никита Геннадьвич. – Москва, 2015. – 151 с.*

ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ПОЛИФТОРГЕПТИЛФУМАРАТА

Д. А. Серёгина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, darya78_62@mail.ru

Фторполимеры занимают особое место в полимерном мире. Обладая рядом выдающихся свойств, они зачастую незаменимы во многих отраслях. Их прекрасная химическая стойкость обеспечила применение в атомной и химической промышленности, высокие электроизоляционные свойства способствовали широкому использованию в электротехнике и электронике. Рекордно низкий коэффициент трения дал возможность применения в машиностроении, на транспорте и в спорте [1]. Фторматериалы и фторполимеры используют при производстве деталей автомобилей, также для уменьшения трения механических узлов и повышения качества резино-технических изделий. Полифторгептилфумарат может быть одним из мономеров для получения таких материалов.

Цель работы заключалась в выделении и очистке полифторгептилфумарата.

Малеаты и фумараты получают из малеинового ангидрида или фумаровой кислоты обычным методом этерификации.

В качестве основного сырья для получения полифторгептилфумарата использовались: малеиновый ангидрид, 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт. Синтез проводили в условиях кислотного катализа при температуре 140–150 °С в течение 6 часов с последующим удалением непрореагировавшего спирта.

При взаимодействии указанных веществ реакция этерификации проходила с получением двух стереоизомеров. Суть данной работы заключалась в выделении и очистке полифторгептилфумарата (транс-изомера).

С целью выделения готового продукта полифторгептилфумарата и его очистки были исследованы 4 метода: перекристаллизация низшим алифатическим спиртом, экстракция нефрасом, холодная экстракция четырёххлористым углеродом и перекристаллизация из четырёххлористого углерода.

Вначале была предложено проводить перекристаллизацию диэфира, выпадающего в осадок после удаления 1,1,7-тригидрододекафторгептилового спирта, из обезвоженного алифатического спирта. Данный метод очистки и выделения был затруднён в связи с невозможностью удаления смолистых веществ из смеси,

хотя и позволял получить диэфир высокой степени чистоты в небольшом количестве.

Далее была предпринята попытка экстрагировать диэфир нефрасом. Экстракцию проводили ступенчато. Установлено, что первые две части экстракта содержали два продукта и представляли собой белые кристаллы. Соотношение веществ, содержащихся в образце определяли с помощью метода газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХМС). Хроматограмма белых кристаллов, выделенных после первой и второй экстракции нефрасом показала наличие двух веществ в соотношении (%): 4 : 96, предположительно ди-1,1,7-тригидрододекафторгептиловый эфир цис-бутендиовой кислоты (малеат) и ди-1,1,7-тригидрододекафторгептиловый эфир транс-бутендиовой кислоты (фумарат).

После проведения последующих экстракций (3–14) были выделены желтые кристаллы, ГХМС которых показала соотношение 6 : 94 (%) тех же соединений, т. е. диэфир имел повышенное содержание малеата.

Регенерация нефраса привела к получению значительного количества маслянистой желтой жидкости, при хранении которой в осадок выпадали кристаллы, и представляющей по данным ГХМС смесь стереоизомеров с преобладанием цис-изомера (малеата). Попытка экстрагировать холодным четырёхлористым углеродом транс-изомера не дала положительного результата: часть образца растворилась в CCl_4, вторая часть не растворилась.

Последний предложенный способ выделения транс-изомера (фумарата) заключался в перекристаллизации из четыреххлористого углерода. Было подобрано оптимальное количество данного растворителя, позволяющее получить ди-1,1,7-тригидрододекафторгептиловый эфир транс-бутендиовой кислоты (фумарат) высокой степени чистоты. Контроль чистоты фумарата проводили с помощью H^1 ЯМР спектроскопии.

Таким образом, сравнивая рассмотренные методы выделения и очистки полифторгептилфумарата можно сделать вывод, что экстрация нефрасом даёт положительный результат, но сопровождается значительными потерями продукта: только первые порции экстрагентов содержат полифторгептилфумарат высокой степени чистоты. Наиболее эффективным методом очистки полифторгептилфумарата является перекристаллизация из четырёххлористого углерода.

Список литературы

1. *Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров. – Москва: 2007. – 128 с.*

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КАБЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. В. Симонова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avs176@tpu.ru

Нефтепогружные кабели предназначается для подачи питания на погружаемое оборудование при перекачке жидкостей из резервуаров и водоемов, а также при бурении глубоких скважин.

Данные кабели должны сохранять свои свойства при всех тяжелых условиях эксплуатации, температуры, давления и других факторах. Таким образом, свойства изоляции определяет надежность кабеля. Поскольку изоляция кабелей состоит из полимерных диэлектрических материалов, следовательно, необходимо обеспечить их хорошие механические свойства и сохранение этих свойств во время эксплуатации [1].

Целью настоящей работы является исследование и приготовление композиций диэлектрического материала (термоэластопласта) на базе настольного двухшнекового экструдера Rondol Microlab Twin Screw Extruder.

Компоненты композиций предварительно смешали в стакане, затем подавали в загрузочный бункер экструдера. Рецептуры образцов ТЭП представлены в таблице 1. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 1. Рецептуры ТЭП

Наименование сырья	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %
СЭБС Taipol 6151	0	23,18	23,18
СБС Л-30	29,70	0	0
Масло И-40	19,80	26,49	26,49
Мел ММС-1	19,80	26,49	26,49
PP H270	9,90	0	6,62
PP 4240	0	6,62	0
PE 5118Q	19,80	16,56	16,56
SONOX 1010	0,50	0,33	0,33
Etaphos 168	0,50	0,33	0,33

Таблица 2. Физико-механические характеристики полученных образцов термоэластопластов

Образец	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Шору А, ед	Плотность, г/см^3
ТЭП (Вариант 1)	2,5	180	84	1,06
ТЭП (Вариант 2)	8,6	780	74	1,10
ТЭП (Вариант 3)	7	670	78	1,10

Свойства любых эластомерных композиций в значительной степени определяются свойствами полимерной основы – ее составом и структурой.

Исследования показали, что система термоэластопласта (Вариант 1) значительно отличается по своим прочностным характеристикам от термоэластопласта (Вариант 2) и термоэластопласта (Вариант 3), что связано с природой применяемого каучука СБС Л-30 и СЭБС Taipol 6151.

Применение полипропилена PP 4240 улучшает физико-механические характеристики термоэластопласта.

Список литературы

1. *Макиенко Г. П. Кабели и провода, применяемые в нефтегазовой индустрии. – Пермь: Стиль-МГ, 2004. – 560 с.*

ВЛИЯНИЕ ТРИОКСИДА СУРЬМЫ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ХЛОРПАРАФИНОМ

Та Куанг Кыонг
Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, tacuonghd@gmail.com

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – это термореактивный полимер, который, получается посредством метатезисной полимеризации с раскрытием кольца [1]. При промышленном производстве к ПДЦПД часто добавляют антипирены для снижения его горючести. В данной работе был получен ПДЦПД с добавлением хлорпарафина марки ХП-66Т в качестве антипирена. А в качестве синергиста для повышения эффективности ХП-66Т был использован триоксид сурьмы (Sb_2O_3).

Целью работы является исследование влияния содержания триоксида сурьмы на кисло-

родный индекс композиции ПДЦПД с 18 % ным содержанием хлорпарафина.

Методика эксперимента

Очистку ДЦПД проводили нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при температуре 103 °С в течение 4 часов с помощью роторного испарителя BUCHI R-215. Затем для удаления низкокипящих примесей проводили предварительную отгонку при температуре 95 °С и давлении 50 мBar. После этого поднимали температуру до 100 °С и отгоняли чистый мономер.

Антиоксиданты Ирганокс 1010 и Иргафос 168 в соотношении 1 : 1 мас. с общей концентрацией 0,4 % растворяли в мономере. Затем растворяли хлорпарафин ХП-66Т в мономере с помощью роторного диспергатора. Выбранная концентрация ХП-66Т (18 % от массы мономера) является оптимальной с учетом результатов ранее проведенных исследований [2]. После этого добавляли триоксид сурьмы с концентрациями от 0 до 9 % (от массы мономера) и перемешивали в течение 5 минут при скорости вращения ротора 18000 об/мин. В полученную смесь добавляют катализатор Граббса [3] с концентрацией 0,01 % от массы мономера. Полимеризацию проводили при температуре 180 °С. Время полимеризации – 2 часа.

Испытание полученных образцов на кислородный индекс проводили при температуре 23 °С по ГОСТ 21793-76 [4].

На рис. 1 представлено изменение кислородного индекса композиции ПДЦПД, содержащей

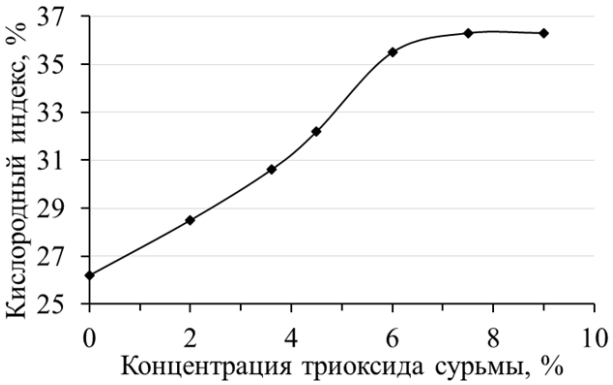


Рис. 1. *Зависимость кислородного индекса композиции ПДЦПД с 18 % хлорпарафин ХП-66Т от концентрации триоксида сурьмы*

18 % хлорированного парафина ХП-66Т в зависимости от концентрации триоксида сурьмы.

Из приведенного графика можно отметить, что триоксид сурьмы оказывает влияние на кислородный индекс композиции только в определенных пределах. Так, при низкой концентрации Sb_2O_3 (до 6 %), следует отметить практически линейную зависимость кислородного индекса композиции от концентрации триоксида сурьмы. То есть КИ композиции увеличивается на 1,6 % при добавлении каждого 1 % триоксида сурьмы. Начиная с содержания в композиции 6 % триоксида сурьмы, КИ меняется незначительно.

На основе результатов исследований можно сделать вывод, что достаточной концентрацией триоксида сурьмы в композиции ПДЦПД, содержащей 18 % галогенорганических антипиренов, является 6 %, так как при дальнейшем повышении количества Sb_2O_3 свыше этого значения КИ композиции незначительно меняется.

Список литературы

1. *Walker R., Conrad R. M., Grubbs R. H. The Living ROMP of Trans-Cyclooctene // Macromolecules, 2009. – Vol. 42. – P. 599–605.*
2. *Та Куанг Кыонг, Бондалетов В. Г. Физико-механические свойства композиций полидициклопентадиена с хлорорганическими наполнителями // Пластические массы, 2018. – № 7–8. С. 42–44.*
3. *Колесник В. Д., Аширов Р. В., Щеглова Н. М. и др. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения // Патент России № 2409420С1, 2011.*
4. *ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. – Государственный комитет стандартов совета министров СССР, Москва, 1976. – 7 с.*

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

К. А. Таранкова, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского г.Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23, csenia7@gmail.com

Одним из методов контролируемого синтеза является радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). ОПЦ-полимеризация – это псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, протекающая по механизму присоединение-фрагментация. С её помощью можно получить полимеры с заданными значениями молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, а также синтезировать биосовместимые (со)полимеры различного состава [1, 2]. Биосовместимые полимеры всё чаще находят применение в области фармации в качестве носителя лекарственных средств. Полимеры увеличивают время циркуляции и улучшают процесс захвата лекарственных средств опухолевыми клетками, что объясняется высокими значениями молекулярных масс [3]. Полиметакриловые кислоты обладают противоопухолевым и противовирусным свойствами, что определяется их молекулярно-массовыми характеристиками.

Процесс полимеризации метакриловой кислоты со многими ОПЦ-агентами остается не исследованным. Так как синтезированные образцы являются потенциальными полимерами-носителями лекарственных средств, их состав не должен оказывать токсическое действие. Многие ОПЦ-агенты содержат в своем составе группу –C≡N, которая является нежелательной для введения в организм. Поэтому для исследования были выбраны те из них, которые не содержат циано-группу в своем составе: N-гидроксисукцинимид 2-(додецилтритиокарбонат)-2-метилпропаноат и 2-фенилпропан-2-илбензодитиоат. Нами были синтезированы образцы полиметакриловой кислоты Установлено, что процесс является контролируемым в обоих случаях, на что указывает узкое ММР и линейное увеличение молекулярной массы ММ с конверсией.

Чтобы оценить влияние структуры полимерной цепи на цитотоксичность, было исследовано два варианта полиметакриловых кислот: содержащих концевую группу ОПЦ-агента и без неё. Удаление групп агента было произведено путем нагревания образцов с избытком пероксида бензоила. Структура полученных образцов определена методом ЯМР.

Список литературы

1. *Barner-Kowollik Ch. Handbook of RAFT Polymerization. – New York: Wiley Interscience, 2008.*
2. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H // Polymer, 2008. – Vol. 49. – № 5. – P. 1079.*
3. *Shayne Cox Gad. Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Production and Processes. New Jersey: J. Wiley & Sons., 2008. – P. 1370.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И КАОЛИНИТА

П. Н. Тарасова
Научный руководитель – к.х.н., д.т.н., профессор А. А. Охлопкова
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»
677000, Россия, ул. Белинского, 58, г. Якутск, pn.tarasova@mail.ru

В статье исследовано влияние механоактивированного каолинита на свойства политетрафторэтилена. Выявлено, что введение наполнителя способствует улучшению триботехнических характеристик при сохранении и некотором повышении физико-механических параметров. Разработанные материалы могут быть применены в качестве изделий, эксплуатируемых в узлах трения машин арктической техники.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, каолинит, механоактивация, износостойкость.

Основным преимуществом политетрафторэтилена (ПТФЭ) перед другими полимерами является способность эксплуатации в широком интервале температур, а также обеспечение работоспособности без применения смазки в условиях сухого трения.

Цель работы – исследовать влияние механоактивированного каолинита на свойства ПТФЭ.

В качестве полимерной основы был выбран ПТФЭ марки ПН-90 производства ОАО «Галополимер Пермь», а в качестве модификатора – каолинит Глуховецкого месторождения «AKW Ukrainian Kaolin Company».

Каолинит относится к группе минеральных слоистых силикатов и состоит из сеток: тетраэдров, с общей формулой $[(Si_2O_5)(OH)]$, и октаэдров, заполненных атомами алюминия.

ПКМ изготавливали по стандартной технологии переработки ПТФЭ. С целью улучшения совместимости частиц наполнителя с полимерной матрицей, каолинит предварительно активировали в планетарной мельнице «Активатор-2S» в течение 2 минут (1356 оборотов в минуту).

Деформационно-прочностные характеристики определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине «Shimadzu AGS-J» (Япония) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин на лопатках.

Триботехнические характеристики определяли на универсальном высокотемпературном трибометре CETR UMT-3 (США) по схеме трения «палец-диск», при нагрузке – 2 МПа, скорости скольжения – 0,2 м/с и общей продолжительности трения – 5 ч.

Результаты и обсуждение

Введение механически активированного каолинита до 5 масс. % способствовало повышению параметров физико-механических характеристик. Повышение эксплуатационных свойств ПКМ может возникнуть, когда частицы наполнителя, локализуясь в аморфной части полимерной матрицы, упрочняют плотность его упаковки [1]. Также с увеличением содержания каолинита повышается износостойкость материала до 750 раз относительно исходного ПТФЭ. Такое поведение возможно связано с тем, что частицы наполнителя, участвуя в образовании граничного в системе «полимер-наполнитель», упрочняют адгезионное взаимодействие компонентов в ПКМ.

Заключение. Таким образом введение в ПТФЭ механоактивированного каолинита позволило существенно снизить износ материала при сохранении и некотором повышении физико-механических параметров.

Список литературы

1. *Тростянская Е. Б. Пластики конструкционного назначения. – М.: Химия, 1974. – 240 с.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРАМЕТРЫ ПРИВИВКИ И СУЛЬФИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ПВДФ И ЭТФЭ

П. О. Терешкина
Научный руководитель – В. В. Сохорева

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

Введение

Данная работа посвящена исследованию зависимости изменения параметров полученных протонообменных мембран (ПОМ) от дозы их облучения высокоэнергичными ионами Не.

Эксперимент

Для получения ПОМ были взяты три образца: 1–2 – пленка этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ) толщиной 50 мк, при этом облучали ее, сложенной в два слоя, 3 – пленка поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной 50 мк. Время облучения пленочных образцов составляло: 1,5 и 1 минуты соответственно. Далее облученные пленки подвергали химической прививке раствором стирола (прививка на пост-эффекте), которая проходила при 85 °С в течение 4 часов. Затем образцы выдерживали при 90 °С в концентрированном растворе серной кислоты в течение 6 часов для того, чтобы ввести в полимер сульфогруппу, которая необходима для проводимости протонов.

На рисунке 1 представлены полученные протонообменные мембраны.

Измерение параметров мембраны

Влагопоглощение

Для измерения влагопоглащения мембраны были выдержены в воде при 85 °С в течение часа. Затем с мембран удаляли лишнюю влагу, и взвешивали их на аналитических весах [1].

Обменная емкость (ОЕ) протонообменной мембраны

После измерения влагопоглощения мембраны помещали в раствор хлорида натрия с концентрацией 1 моль/литр на 30 минут. Полученные растворы титровали гидроксидом натрия с концентрацией 0,05 моль/литр. Обменная емкость рассчитывалась по формуле [1]:

$$OE = \frac{0{,}001 \cdot V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{m_3}$$

В таблице 1 приведены исходные (m_1) и полученные (m_2) массы образцов до и после прививки и рассчитана степень прививки (α), также в таблице указаны массы ПОМ до (m_3) и после (m_4) набухания в дистиллированной воде, степень влагопоглощения (σ), объем хлорида на-

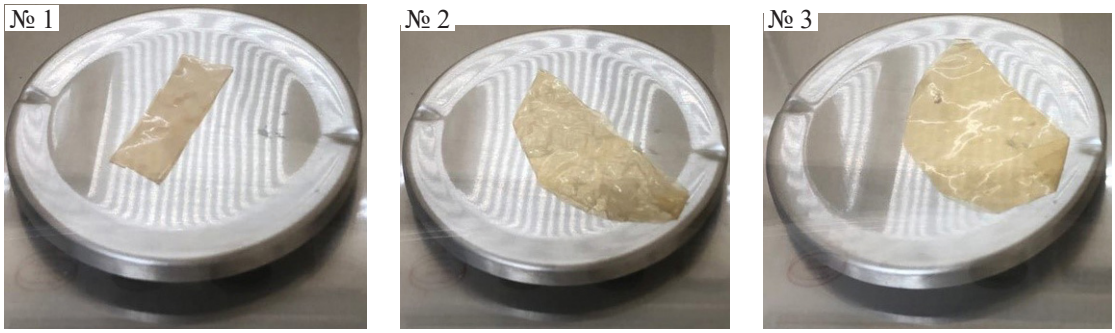


Рис. 1. *Протонообменные мембраны*

Таблица 1. Результаты эксперимента

Процесс	Прививка			Влагопоглощение			Обменная емкость	
№ образца	m_1, г	m_2, г	α, %	m_3, г	m_4, г	σ, %	V(NaOH), мл	$OE \cdot 10^{-4}$, г-экв
1 (ЭТФЭ)	0,66	1,04	56,06	0,07	0,11	57,14	0,65	4,64
2 (ЭТФЭ)	0,68	1,01	50,75	0,14	0,22	57,14	2,50	8,93
3 (ПВДФ)	0,73	1,64	127,00	0,19	0,22	15,79	1,95	5,13

трия, затраченный на титрование и полученные значения ОЕ для каждого образца.

Заключение

Наибольшей степенью прививки обладает образец № 3 – 127 %, а способностью поглощать влагу больше у образца № 1 и № 2 – 57,14 %. Обменная емкость больше всего у образца № 2 и составляет $8{,}93 \cdot 10^{-4}$ г-экв. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что параметры пленки, которую облучали большей дозой, но при этом она была сложена в два слоя, получились лучше. Таким образом, результат прививки будет зависить от дозы облучения полимерных пленок.

Список литературы

1. *Синтез и свойства ионообменных мембран на основе пористого политетрафторэтилена и сульфированного полистирола / К. С. Новикова, Э. Ф. Абдрашилов, Д. А. Крицкая [и др.]. // Электрохимия, 2021. – № 11. – С. 645–653.*

РАЗРАБОТКА МАТРИКСОВ ДЛЯ ДЕРМАЛЬНЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Н. Ф. Тимофеева

Научный руководитель – д.т.н., г.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова
677007, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Кулаковского, 42, ninakswan@mail.ru

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к биодеградируемым материалам для использования их в различных областях медицины. Одним из наиболее востребованных полимеров для изготовления биомедицинских изделий являются полиэфиры, т. е поли(ά-гидроксикислоты) и сополимеры на основе полилактида (ПЛА). Полилактид – биосовместимый, термопластичный биоразлагаемый алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. На основе полилактида изготавливаются биодеградируемые хирургические шовные нити, системы доставки лекарственных веществ, стоматологические и ортопедические временные крепежные элементы, матриксы для тканевой инженерии [1, 2]. Матриксы для дермальных эквивалентов представляют собой тонкую пленку, на которой впоследствии культивируют фибробласты.

Объектом исследования выбран полилактид марки Nature Works 4043D (США). Агрегатное состояние – гранулы белого цвета, плотность – 1,238 г/см^3, температура плавления 175–180 °С.

Технология получения пленок была отработана на экструдере Brabender (Германия). Предварительная подготовка ПЛА заключалась в просушивании в печи ПЭ-0041 при температуре Т = 80 °С в течение 3 часов. Далее высушенный и охлажденный полилактид помещали в эксикатор до начала экструзии.

Испытания на растяжения проводились на испытательной машине «Shimadzu AGS-J» (Япония) при скорости 5 мм/мин. Образцы и результаты испытаний были выполнены согласно ГОСТ 14359-69 и ГОСТ 14236-81 [3, 4].

Изучение термодинамических характеристик образцов (температура плавления, стеклования, кристаллизации, энтальпия плавления) было проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix «NETZSCH» (погрешность не более + 0,1 %).

Инфракрасные спектры образцов снимали на ИК-спектометре Varian 7000 FT-RT с Фурье преобразованием методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) 500–4000 см$^{-1}$ с точностью 0,1 %.

Установлено, что наиболее высокими прочностными характеристиками обладает пленка толщиной 10 мкм (таблица 1). Повышение модуля упругости при растяжении от большей толщины к меньшему объясняется тем, что у пленок с толщиной 10 мкм более уплотненная структура, характеризующаяся упорядоченным расположением структурных образований.

ДСК исследование показало, что образец имеет два эндотермических пика. Первый пик

Таблица 1. Физико-механические характеристики пленок из ПЛА по ГОСТ 14236-81 [3]

Толщина пленок, мкм	Модуль упругости при растяжении Е, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа
10	7150	111,8	93,8
100	3750,6	51,9	28,6
200	2629,7	66,6	20,7

в диапозоне от 60 до 63 °С соответствует температуре стеклования, второй эндотермический пик при 144–152 °С отвечает температуре плавления полимера, кроме того, между 100 и 140 °С наблюдается экзотермический пик кристаллизации.

ИК-спектры ПЛА пленки фиксируют фрагменты полилактида и полностью совпадают с литературными данными.

Список литературы

1. *Lee J., Lee H., Cheon K.-H., Park C., Jang, T.-S., Kim, H.-E., Jung, H.-D.: Fabrication of poly(lactic acid)/Ti composite scaffolds with enhanced mechanical properties and biocompatibility via fused filament fabrication (FFF)–based 3D printing [Text] / Lee J. // Addit. Manuf., 2019. – 30. in press.*
2. *Prasad E., Islam M. T., Goodwin D. J., Megarry A. J., Halbert G. W., Florence A. J., Robertson J.: Development of a hot-melt extrusion (HME) process to produce drug loaded Affinisol™ 15LV filaments for fused filament fabrication (FFF) 3D printing [Text] / Prasad E. // Addit. Manuf., 2019. – 29. in press.*
3. *ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. Введ. 1981 г. – М.: Издательство стандартов, 1992.*
4. *ГОСТ 14359-69 Пластмассы. Методы механических испытаний. Общие требования. Введ. 1970 г. – М.: Издательство стандартов, 1993.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕР-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КАЛОРИМЕТРИИ

Г. Р. Фазылзянова, Т. Н. Юсупова
Научные руководители – к.х.н., н.с. Е. С. Охотникова; д.х.н., заведующий лабораторией Ю. М. Ганеева

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8, arbuzov@iopc.ru

Полиэтилен (ПЭ) является самым распространенным пластиком в мире. Объём его производства превышает 100 млн. тонн в год, перерабатывается из которых только 26 %. Утилизация ПЭ без рециклинга плохо отражается на окружающей среде. В свете проблемы утилизации полиэтиленовых отходов, замена первичных ПЭ в качестве модификаторов битумов на вторичные позволит снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду [1], а также получить материалы с лучшими реологическими свойствами [2]. Основным недостатком при использовании полиэтиленов, в том числе вторичных, в качестве модификаторов битумов является низкая стабильность полимер-битумных вяжущих (ПБВ) при хранении при высокой температуре [3], вследствие гетерогенной структуры ПБВ, образованной полимер- и асфальтенобогащенной фазой. Для определения стабильности ПБВ используют ГОСТ EN 13399-2013, описывающий процедуру выдерживания ПБВ при высокой температуре с последующим разделением вяжущего на верхний и нижний слои. Для количественной оценки стабильности в ГОСТ предлагается определять разницу между такими параметрами верхнего и нижнего слоя, как температура размягчения и пенетрация. В данной работе для количественной оценки стабильности ПБВ, модифицированных полукристалличе-

Таблица 1. Характеристика верхнего и нижнего слоя ПБВ

	Обр. 1		Обр. 2	
	верх	низ	верх	низ
Температура размягчения, °С	111	94	112	65
Содержание, % масс. • асфальтенов • полимера	 2,4 12,2	 29,3 0,7	 5,4 12,8	 13,9 0,3
Энтальпия плавления, Дж/г	19,4	0	21,9	0
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	–12,4	0	–13,8	0
*Содержание полимера $_{\text{расч плав}}$, %	27,7	0	31,3	0
*Содержание полимера $_{\text{расч крист}}$, %	13,1	0	14,5	0

скими полимерами, предлагается использовать параметры термического поведения ПБВ.

В качестве объектов исследования выбраны два ПБВ, модифицированных вторичным ПЭ. ПБВ получены на основе битумов БНД 60/90 (образец 1) и БНК 40/180 (образец 2). Содержание вторичного ПЭ составляет 7 % масс. Для определения устойчивости ПБВ по ГОСТ EN 13399-2013 проведено выдерживание образца при температуре 180 °С в течение 72 часов и разделение ПБВ на верхнюю и нижнюю часть. Для верхней и нижней частей ПБВ определены температура размягчения, содержание полимера и асфальтенов, а также на калориметре С80 фирмы SETARAM определены эффекты плавления/кристаллизации полимерной фазы в ПБВ (табл. 1).

По результатам проведенного исследования получены следующие результаты.

1. Несмотря на то, что стабильность обр. 1, оцененная по температуре размягчения, существенно выше стабильности обр. 2, исследование состава верхнего и нижнего слоя ПБВ показывает полное расслоение полимерной фазы обоих образцов.

2. При использовании полиэтилена в качестве модификатора битумного вяжущего, наряду с процессом расслоения полимерной фазы, зафиксирован процесс концентрирования асфальтенов в нижнем слое ПБВ.

3. Высокие значения температуры размягчения нижнего слоя обр. 1 обусловлены высоким содержанием асфальтенов в образце, а не стабильностью полимерной фазы.

4. Рассчитано содержание полимера в ПБВ, как отношение энтальпии плавления/кристаллизации полимерной фазы в ПБВ к энтальпии плавления исходного полимера, в % (*). Показано, что расчёт содержания полимера по энтальпии плавления даёт завышенное значение, а расчёт по энтальпии кристаллизации достаточно хорошо согласуется с данными по содержанию полимера в ПБВ, полученными весовым методом.

Таким образом, в ходе исследования показано, что энтальпия кристаллизации полимерной фазы в ПБВ может использоваться в качестве параметра для количественной оценки стабильности битумов, модифицированных полукристаллическими полимерами.

Список литературы

1. *Shenghua Wu, Montalvo L. // Journal of Cleaner Production, 2021. – V. 280. – P. 124355.*
2. *Binti Joohari I., Giustozzi F. // Journal of Cleaner Production, 2020. – V. 276. – P. 123064.*
3. *Changqing F., Pei L., Ruien Y., Xiaolong L. // Constructions and building materials, 2014. – V. 54. – P. 320–325.*

СИНТЕЗ СИЛОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

С. Ю. Федецов
Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина, 30, semyon.fedetsov@yandex.ru

Образование ковалентных связей между макромолекулами влияет на физико-механические свойства исходного полимера. К таким изменениям относятся: увеличение температуры стеклования, увеличение прочности, увеличение стойкости к растворению.

Одним из распространённых способов увеличения количества таких связей является силанольное сшивание, которое осуществляется за счёт уже внедрённых в структуру полимерных цепей реакционных групп, способных при взаимодействии с водяным паром образовывать ковалентные связи.

Целью данной работы является синтез силоксановых мономеров норборненового ряда и полимеров на их основе. В качестве исходного мономера был выбран триметоксисилилнорборнен, производное винилтриметоксисилана и циклопентадиена, полученное по реакции Дильса-Альдера (рисунок 2). Реакция проводилась в запаянных стеклянных ампулах при температуре 190 °С в течение 24 часов.

Для исследования и идентификации мономера были использованы методы ^{1}H ЯМР и ИК-спектроскопии (рисунок 3).

Из полученного ^{1}H ЯМР спектра следует: отсутствует сигнал в области 5,4–5,6 м. д., соответствующий протонам при двойной связи циклопентенового кольца в ДЦПД, в области слабых полей 0,25–0,75 м. д. появился новый сигнал, характерный для протона при CH–Si связи, интенсивность сигналов в области 2,9–3,0 м. д. принадлежащим протонам в α-положении к двойной связи норборненового кольца, в два раза больше интенсивности сигнала протона от CH–Si, соотношение интенсивностей в области 0,5 м. д. с интенсивностью сигналов протонов при двойной связи в области 5,8–6,2 м. д. составляет 1,75 : 1, соотношение интенсивностей в областях 3,5 м.д. (протоны метоксильной группы) с 5,8–6,2 м.д. составляет 4,4 : 1,0, что в целом позволяет сделать вывод об образовании целевого соединения: триметоксисилилнорборнена.

Норборненовое кольцо полученного мономера позволяет провести сополимеризацию с дициклопентадиеном по метатезисному меха-

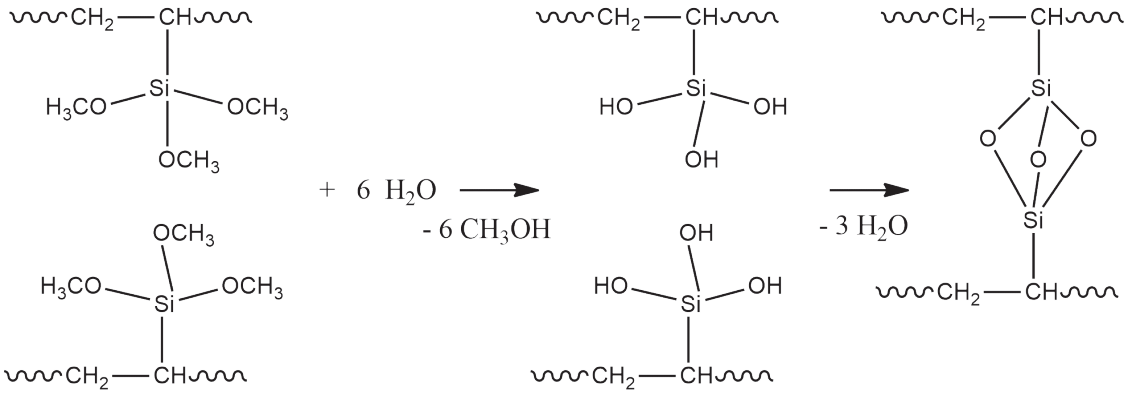


Рис. 1. *Схема реакции силанольного сшивание макромолекул*

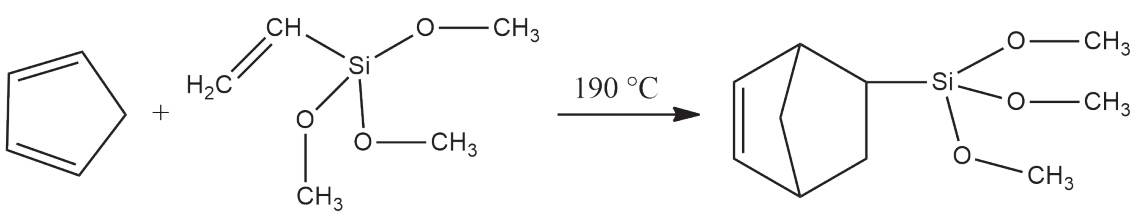


Рис. 2. *Схема реакции образования норборнентриметксисилана*

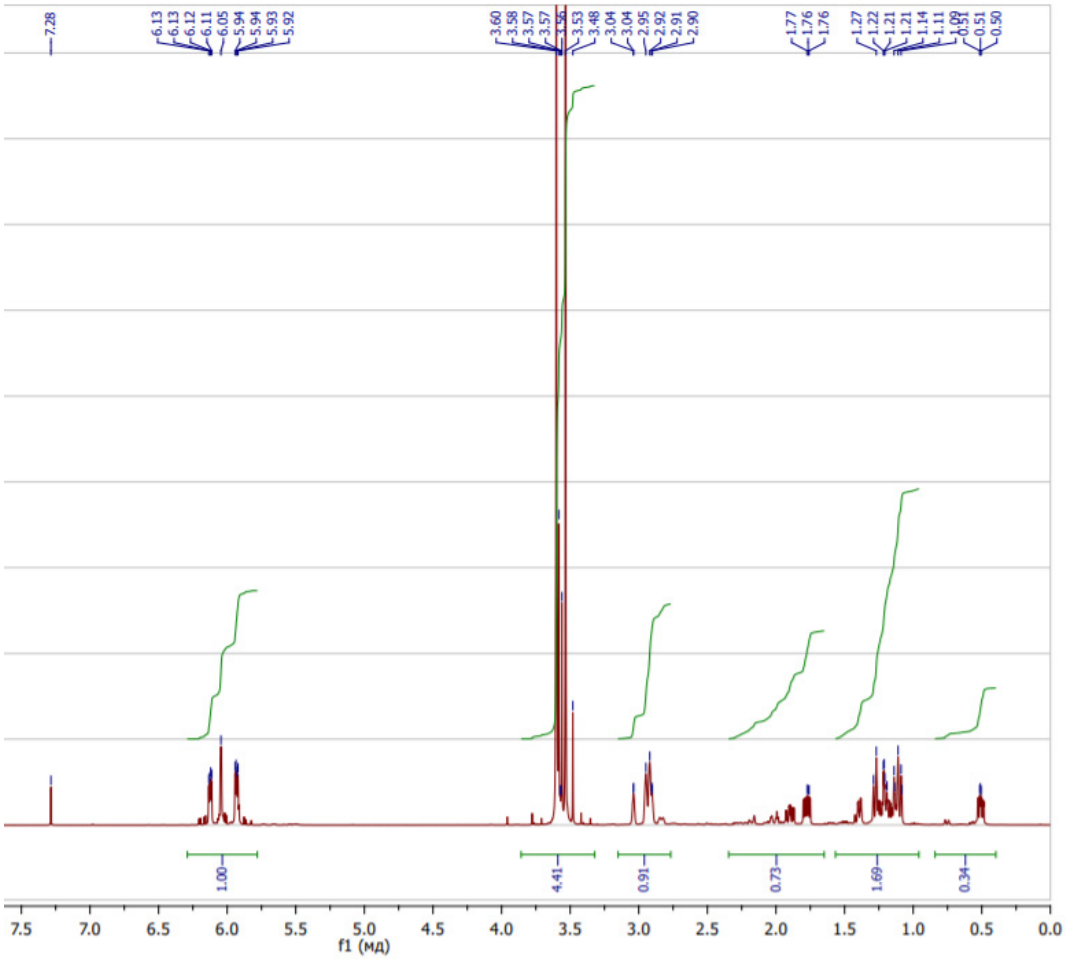


Рис. 3. *^{1}H ЯМР – спектр полученного вещества*

низму с раскрытием цикла в присутствии катализаторов Широка-Граббса, а силанольные группы в структуре сополимера при повышении температуры будут образовывать дополнительные ковалентные связи между цепями полимера, что должно повысить прочность сополимера.

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПТФЭ НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И КАОЛИНОМ

Р. Е. Христофорова, Н. Н. Лазарева, А. П. Васильев
Научный руководитель – к.т.н., в.н.с., заведующий лабораторией Н. Н. Лазарева
ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова
677013, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, д. 58, khristruslana98@gmail.com

В настоящее время для применения в триботехнике разрабатывают полимерные композиционные материалы из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с использованием различных наполнителей [1].

С целью разработки износостойких полимерных композиционных материалов ПТФЭ модифицируют различными наполнителями, что позволяет широко применять ПТФЭ в узлах трения машин и оборудования.

Методика эксперимента. Полимерную матрицу – ПТФЭ сушили в печи при температуре 180 °С в течение 4 ч. Каолин сушили в печи при температуре 120 °С в течение 4 ч. Затем каолин подвергали механоактивации в течение 2 мин. Углеродные нанотрубки (УНТ) подвергали воздействию ультразвуковых колебаний в жидкой среде в течении 5 мин. Композиты получали путем жидкого смешения полимера с наполнителями с последующим выпариванием воды. Про-

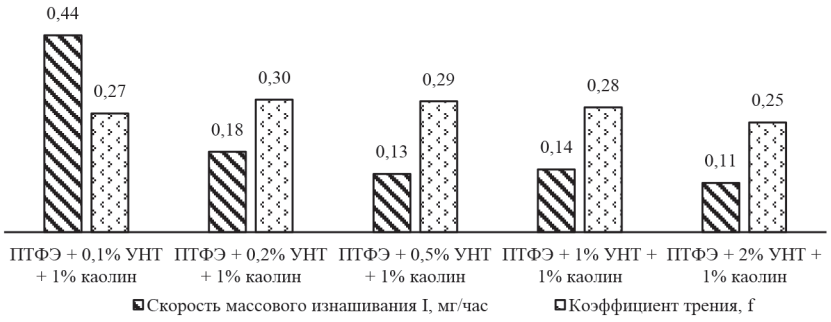


Рис. 1. *Триботехнические характеристики композитов*

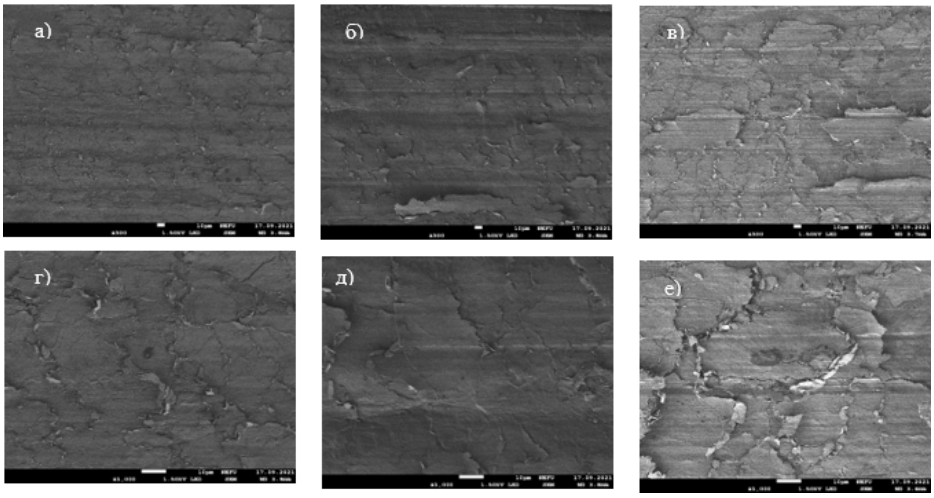


Рис. 2. *Микрофотографии поверхности трения ПКМ: при увеличении ×300 раз:*
а) ПТФЭ+0,1 % масс. УНТ+1 % каолин; б) ПТФЭ+0,5 % масс. УНТ+1 % каолин; в) ПТФЭ+1 % масс. УНТ+1 % каолин; при увеличении ×1000 раз: г) ПТФЭ+0,1 % масс. УНТ+1 % каолин; д) ПТФЭ+0,5 % масс. УНТ+1 % каолин; е) ПТФЭ+1 % масс. УНТ+1 % каолин.

сушенную смесь формовали методом холодного прессования с последующим свободным спеканием до 375 °С.

В данной работе исследовали совместное влияние наполнителей на триботехнические характеристики и структуру ПТФЭ.

На рис. 1 приведены результаты триботехнических характеристик композитов в зависимости от степени наполнения УНТ. Результаты триботехнических испытаний исходного ПТФЭ составляют: скорость массового изнашивания I ~ 75 мг/ч, коэффициент трения f = 0,20.

Исследование триботехнических характеристик показывает, что с увеличением концентрации УНТ происходит повышение износостойкости композитов. Износостойкость повышается от 170 до 681 раз по сравнению с исходным ПТФЭ.

Для объяснения триботехнических свойств композитов провели исследования поверхностей трения на сканирующем электронном микроскопе.

На рис. 2 приведены микрофотографии поверхности трения композитов в зависимости от степени наполнения УНТ.

Микроскопические исследования показывают, что с увеличением содержания УНТ происходит повышение износостойкости композитов. Также происходит увеличение размеров частиц износа, что приводит к повышению коэффициента трения композита.

Таким образом, при введении наполнителей следует придерживаться «эффективного» содержания (до 0,5 % масс. УНТ) в полимерной матрице.

Список литературы

1. *Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.*
2. *Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Изд-во «Химия», 1977. – 304 с.*

РЕОЛОГИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ, НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. А. Шестаков, Н. С. Лазаренко, Н. И. Лапекин, В. Н. Злобина
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
630073, Новосибирск, пр. Карла Макса 20, a.shestakov25@mail.ru

Полиэфирная смола (ПС) является наиболее универсальной термореактивной смолой и часто используется в качестве клея и высокоэффективного компонента в трубопроводной, резервуарной, строительной, электротехнической и автомобильной промышленности благодаря своим хорошим механическим свойствам и химической стойкости [1–3].

В работе использовали полиэфирная, изофталевую-неопентилгликолевую, предускоренную смолу 397PA (Crystic). Технический углерод (ТУ) (Alfa AesarTM) в диапазоне от 0 до 5 phr использовался в качестве наполнителя. Перемешивание систем осуществляли с помощью устройства с верхнеприводной мешалкой IKA Eurostar Power Control-Visc P7. Тип мешалки – якорная эмалированная, число лопастей – 2. Тип внутреннего устройства мешалки – одиночный цилиндр. Соотношение размеров h/d=20/15. Коэффициент сопротивления z=0,65. Диапазон вращающего момента составляет 8–290 об/мин. Максимальная вязкость, допустимая для перемешивания – 150000 МПа•с.

Измерения реологических характеристик проводились при 30 и 50 °С. Зависимость частоты вращения от момента на валу представлена на рисунке 1.

Из рисунка 1а следует, что с увеличением содержания технического углерода момент на валу увеличивается. Максимальные значения момента на валу (291 Н•см при 50 об/мин) наблюдается для системы полиэфирная смола с содержанием ТУ – 5 phr. С увеличением частоты вращения верхнеприводной мешалки также увеличивается момент на валу.

Как показано на рисунке 1б, максимальные значения момента на валу (288 Н•см при 50 об/мин) соответствуют системе с содержанием ТУ – 5 phr. Композиция, содержащая 1 phr ТУ, сильно выбивается из общего диапазона значе-

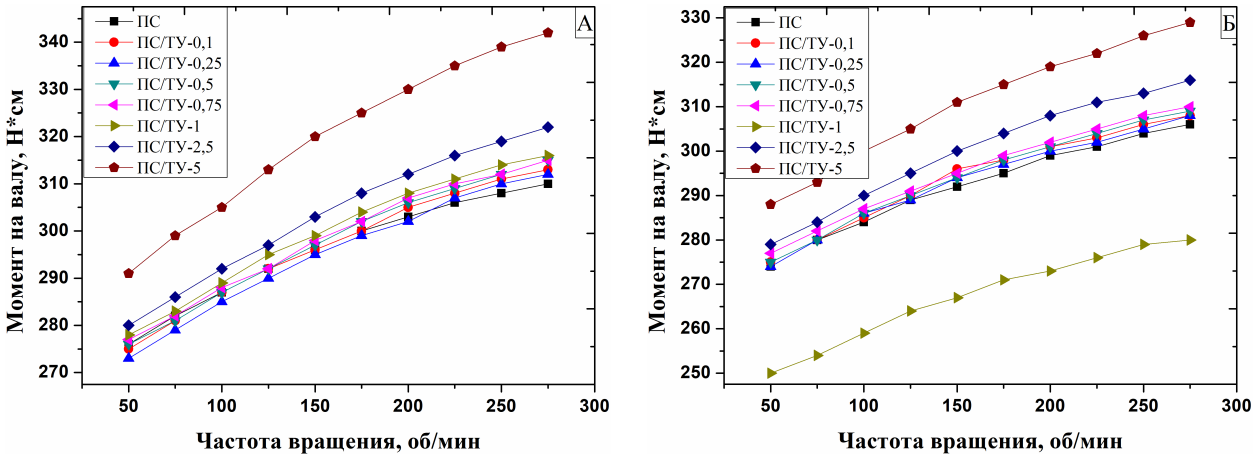


Рис. 1. *Зависимость частоты вращения от момента на валу: а) при 30 °С; б) при 50 °С*

ний. Возможно, данное поведение системы вызвано межмолекулярными взаимодействиями.

Нагрев системы полиэфирной смолы и технического углерода способствует снижению вязкости. Полученные данные можно использовать для приготовления композиций с учетом технологических параметров производства.

Список литературы

1. *Chen Z. et al. Preparation and characterization of a microencapsulated flame retardant and its flame-retardant mechanism in unsaturated polyester resins // Powder Technol. Elsevier B. V., 2019. – Vol. 354. – P. 71–81.*
2. *Chen Z. et al. Preparation of phosphorylated chitosan-coated carbon microspheres as flame retardant and its application in unsaturated polyester resin // Polym. Adv. Technol. John Wiley and Sons Ltd, 2019. – Vol. 30. – № 8. – P. 1933–1942.*
3. *Reuter J. et al. Efficient flame retardant interplay of unsaturated polyester resin formulations based on ammonium polyphosphate // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 178.*

СОЧЕТАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИСТОЧНИКОВ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕДИ (II) И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Ф. Х. Шоипова, Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин
Научный руководитель – д.х.н., доцент Е. В. Колякина

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603950, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, fatimahs@mail.ru

Один из оригинальных способов получения полимерных материалов из предварительно сконструированных сегментов состоит в проведении реакций сочетания в присутствии акцепторов макрорадикалов и называется Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) [1, 2]. Данный метод сочетания полимерных звеньев с участием спиновых ловушек позволяет получать макромолекулы сложной архитектуры (блок-сополимеры, полимеры различной топологии). Однако RTA-ATRC имеет ряд недостатков, связанных с необходимостью использования нестабильных на воздухе металлсодержащих катализаторов. В классическом случае каталитическая система содержит Cu (0), которая требует активация с помощью HCl, и легко окисляемые на воздухе соединения Cu (I).

Важной задачей современной синтетической химии и химической технологии производства полимерных материалов в присутствии металлсодержащих катализаторов является целенаправленное ограничение их количества. Поиск эффективных методов и инструментов, отвечающих принципам «зелёной химии», с возможностью минимизации воздействия химически опасных веществ не только на конечный продукт, но и на окружающую среду весьма актуален. Прогресс в развитии методологии RTA-ATRC может быть связан с применением более стабильных катализаторов сочетания и их экологически безопасных активаторов (восстанавливающих агентов). Указанная технология получила название Activator Generation by Electron Transfer (AGET) RTA-ATRC и позволяет существенно снизить количество используемого катализатора, а, следовательно, и нагрузку на окружающую среду.

В данной работе на примере бромсодержащего полистирола (ПС), синтезированного методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму переноса атома, изучены реакции сочетания при температуре 80 °C в присутствии акцепторов сводных радикалов – мононитронов различного строения: С-фенил-N-*трет*.бутилнитрона (ФБН), С,N-дифенилнитрона (ДФН), 2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксида (БМФО) и 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимида-

зол-3-оксид-1-оксила (ДИО). В качестве катализатора процесса AGET RTA-ATRC использовали $CuCl_2$, активаторами служили глюкоза и аскорбиновая кислота (АА). Установлено, что наиболее результативно процесс сочетания, приводящий к получению макромолекул с удвоенной молекулярной массой (ММ) по сравнению с исходным полимером, протекает с участием ФБН и ДФН. В случае использования ФБН степень сочетания полистирольных фрагментов в присутствии каталитической системы на основе АА существенно выше, чем в случае глюкозы и составляет 0,70–0,93. Отметим, что сопряженный нитрон – ДФН выступает в роли эффективного акцептора макрорадикалов как в присутствии АА, так и глюкозы. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) исходного полимера и продуктов сочетания по технологии AGET RTA-ATRC представлены на рис. 1. Снижение ММ продукта сочетания в процессе деструкции

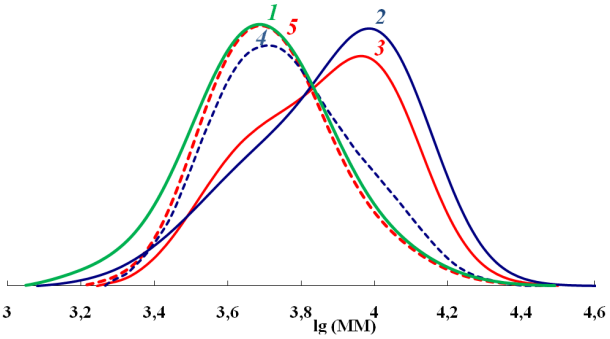


Рис. 1. *ММР исходного ПС (1), продуктов сочетания (2, 3) и деструкции (4, 5)*

Системы: 2 – ФБН, АА; 3 – ДФН, АА; 4 – деструкция ПС на основе ФБН; 5 – деструкция ПС на основе ДФН.

полимера при 130 °С подтверждает присутствие нитроксильного фрагмента в структуре ПС.

Наличие лабильной нитроксильной группы в середине цепи ПС позволяет проводить последующую модификацию макромолекулы с образованием блок-сополимеров.

Список литературы

1. *Butcher W. E., Radzinski S. C., Tillman E. S. // J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2013. – V. 51. – P. 3619–3626.*
2. *Wu J. P., Pan C. W., Heiler K. E., Ching M. E., Tillman E. S. // Polymer, 2017. – V. 127. – P. 66–76.*

Секция 9

Химия и химическая технология (для школьников)

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАЛЛЕРИАНИНА

Я. А. Аверкович[1], Д. Л. Аветян[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Степанова

[1]МАОУ гимназия № 56
634059, Россия, г. Томск, улица Смирнова, 28, averkovichyanaan@gmail.com

[2]ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, avetyanll@gmail.com

Арилгликозиды — малотоксичные природные соединения, получаемые из растительного сырья, отличающиеся высокой биологической активностью [1]. Благодаря этим их свойствам они могут быть интересны для применения в медицине и биологии.

Для того, чтобы выделять необходимые количества аригликозидов для их индивидуального изучения, требуется затрачивать значительные количество материалов и ресурсов при добыче и экстракции растительного сырья [2]. Химическая структура арилгликозидов, при этом, относительно простая: они состоят из распространённых в природе углеводов и фенолов, вроде глюкозы **1** (Рисунок 1) и бензиловых спиртов различного строения или их прекурсоров – альдегидов.

Один из таких спиртов – 3,4-дигидроксибензиловый спирт, который в природе обнаруживается гликозилированным, например, в форме каллерианина **2** и его сложных эфиров, в том числе с протокатеховой кислотой **3**. Растения из которых их можно выделить используются в народной медицине, а сам каллерианин **2** обладает противовоспалительным эффектом, который оценивается выше, чем у диклофенака [3].

В качестве исходного соединения мы использовали глюкозу **1**, которую превращали в 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-α-D-глюкопиранозил бромид (АБГ) **4**. Полученный гликозильный донор **4** конденсировали с альдегидом **5**, селективно получая глюкозид **6**. Это вещество далее восстанавливали гидроборатом натрия в двухфазной системе при межфазовом катализе цетилтриметиламмония бромидом (CTMAB) до спирта **7**. Арилгликозид **7** может быть использован в двух реакциях: получение каллерианина **2** и синтез сложных эфиров с природными кислотами. В первом случае углевод **7** деацетилировали в спиртовом растворе метилата натрия.

Для реализации второго направления возможно рассмотреть несколько способов: ацилирование хлорангидридами кислот, этерификация в присутствии 4-(*N*,*N*-диметил)-аминопиридина или замещение спиртовой гидроксильной группы на галоген и дальнейшая конденсация с солью кислоты. Получаемые таким образом ацетилированные сложные эфиры могут быть селективно деацетилированы в смеси HCl, CH_2Cl_2, EtOH [4].

Строение соединений подтверждали физико-химичесикими методами анализа, в частности ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией. Полученные результаты соответствуют структуре соединений и известных литературных данных.

В результате работы был химическим путём синтезирован каллерианин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90041.

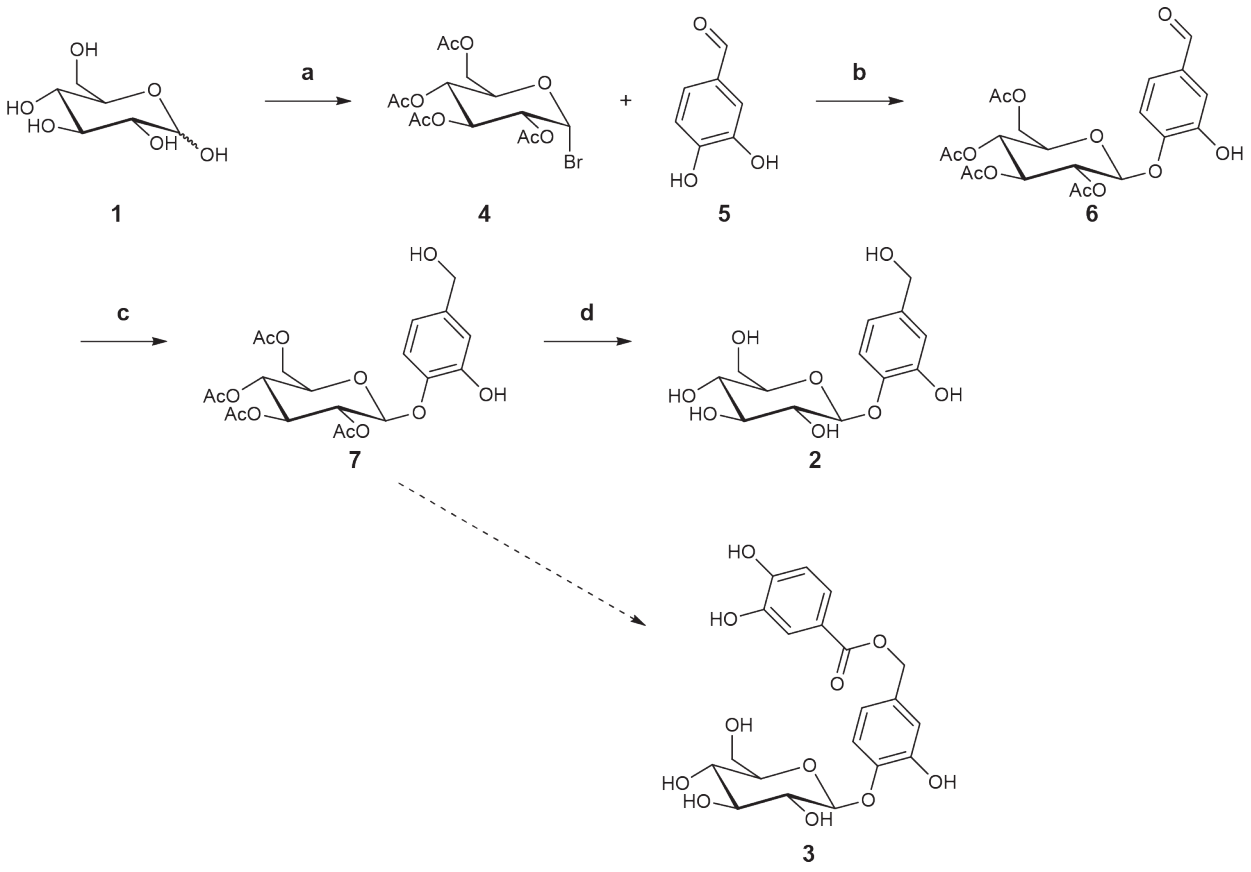


Рис. 1. *Схема синтеза каллерианина и его сложных эфиров*
a (*one pot*) – 1. Ac_2O, H_2SO_4, 30–40 °C, 2 ч; 2. PBr_3, 0 °C, 3. H_2O, 0–25 °C, 2 ч; b – ацетон, KOH, Ar, r. t. ~22 °C, 5 ч; c – $NaBH_4$, CTMAB, CH_2Cl_2/H_2O, r. t. ~22 °C, 7 ч; d – MeONa, MeOH, r. t. ~22 °C, 2 ч.

Список литературы

1. *Степанова Е. В. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский Политехнический университет, 2014. – 144 с.*
2. *Zuo A. X. и др. // Fitoterapia, 2010. – V. 81. – P. 910.*
3. *Wang Q.-H. и др. // J. Mol. Struct., 2014. – V. 1074. – P. 284.*
4. *Nasibullin R. T. и др. // Chem. Phys. Lett., 2019. – V. 723. – P. 123.*

БИОДЕСТРУКЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И «БИОРАЗЛАГАЕМЫХ» ПЛАСТИКОВ

К. А. Артёмова
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. Е. Шкуро

МБОУ Средняя общеобразовательная школа № 79
620105, Екатеринбург, пр. Академика Сахарова, 77

ФБГОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, tom-art@ya.ru

Сегодня термин «биоразлагаемый» активно используются различными торговыми компаниями (пищевой, косметической и бытовой промышленности). Но в большинстве случаев, происходит подмена понятий «традиционный пластик» на «биоразлагаемый».

В этом случае, данная инициатива может быть не только бесполезна, но и опасна для окружающей среды:

1. Подобная «био» маркировка никак не контролируются и компании этим пользуются, вводя потребителей в заблуждение.

2. Биопластики нельзя переработать, в отличие от обычных пластиков, а условий их компостирования на территории РФ отсутствуют (полигоны отходов не являются площадками компостирования). Отсутствие данных площадок в большинстве случаев приводит, что данный пластик подвергают уничтожению путем сжигания.

3. Использование «биопластика» снимает с людей экологическую ответственность. Например, осуществлять раздельный сбор с целью дальнейшей переработки.

Целью данной работы являлось лабораторная оценка биодеградации изделий на основе биоразлагаемого (растительного) сырья и полимерных изделий маркированных как «Биоразлагаемый пластик» и «Биопластик» при экспозиции их в почвогрунте.

В работе изучались различные торговые марки изделий, которые экспонируются как изделия на основе «био» материалов:

- одноразовые тарелки на основе сахарного тростника (Тб);
- одноразовые стаканчики на основе кукурузного крахмала (Сб);
- бутылочка и крышка ополаскивателя для полости рта, маркированная как «биопластик» (Бп и Кб соответственно);
- бутылка для питьевой воды, маркированная, как созданной из растительного сырья («биобутылка») (Бб).

Для депонирования образцов в почве, подготавливались образцы в виде квадратов 2 × 2 см. Исследуемые образцы помещались в контейнер с грунтом на глубину от 5 см в горизонтальном положении. В качестве почвогрунта был принят грунт для рассады. Время выдержки образцов в грунте при комнатной температуре составило 90 суток. После выдержки образцов 90 суток образцы изымались из грунта. У извлеченных образцов определялись масса, проводилась фиксация внешнего вида.

Оценка биостойкости образцов проводилась по изменению массы образцов (рис. 1) и морфологических характеристик (внешнего вида) (рис. 2) при экспозиции их в почвогрунте.

На основании рис. 1 и 2 можно констатировать следующее:

1. Образцы материалов на основе растительного сырья по визуальному наблюдению были подвержены деформации, пигментированию, деструкции. У образцов маркированных как «биоразлагаемый пластик» внешних изменений не наблюдалось.

2. Убыль массы образцов материалов на основе растительного сырья за 90 суток в среднем составило ~50 %. Данная величина потери массы образцов говорит о деструкции данных материалов в грунте. Убыль массы образцов «биопластика» за время выдержки не происходит, либо происходит за счет потери окрашенного слоя.

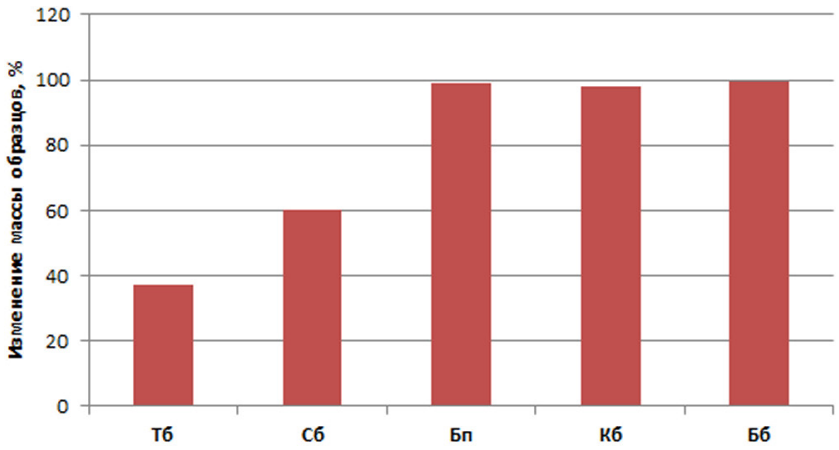


Рис. 1. *Изменение массы при экспозиции в почвогрунте (90 суток)*

Рис. 2. *Изменение внешнего вида при экспозиции в почвогрунте (90 суток)*

На основании выполненной работы можно сделать общие выводы:

1. Образцы на основе растительного сырья обладают признаками биоразлагаемости.

2. Практически не имеют признаков биодеструкции образцы изделий, которые экспонируют себя как «биоразлагаемый пластик». Таким образом, можно сказать, что такое «поведение» в грунтах характерно для обычных полимерных материалов.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЯДА БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПЛОДОВ ЯГОДНЫХ КУЛЬТУР

В. С. Бакач, М. С. Горган, М. В. Дегтяренко, Л. С. Зародина, В. Е. Зёлко, А. А. Лиходедова, В. Е. Саввина, А. С. Савина, А. А. Шнягина, П. М. Янушевич
Научный руководитель – преподаватель А. В. Головин

Центр развития современных компетенций детей
ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»
Калининград, улица Университетская, 2, unichild.kantiana@gmail.com

Использование ягод в пищевой промышленности объясняется не только вкусовыми характеристиками, но и богатым биохимическим составом. К наиболее распространенным классам природных соединений, обнаруживаемых в плодах ягодных культур, относят: полифенольные соединения, жирные и пищевые кислоты, витамины, минеральные соединения, углеводы, свободные аминокислоты и белки.

Главными представителями биологически активных соединений ягод являются фенольные соединения. Они совместно с витаминами С и Е и провитаминами А обуславливают антиоксидантную активность плодов. К другому немаловажному классу природных соединений можно отнести пищевые кислоты. Их содержание влияет на ряд таких товарных показателей плодов и их продуктов переработки, как вкус, качество и стабильность. Также пищевые кислоты необходимы при профилактике сахарного диабета и при борьбе с вредными микроорганизмами.

Целью настоящей работы стало определение суммы титруемых кислоты, витамина С и общего содержания фенольных соединений в плодах малины (быстрозамороженные «Всегда пожалуйста», г. Вологда, 2021), ежевики (быстрозамороженные «1 класс», Сербия, г. Белград, 2020) и винограда (сорт «Изабелла», произрастающий на приусадебном участке пос. Долгоруково Калининградской области, 2019) и их сравнение.

Для определения титруемой кислотности проводили водную экстракцию при нагревании до 75–80 °С. Полученные экстракты охлаждали, отфильтровывали в мерную колбу через бумажный фильтр. Анализ проводили алкалиметрически в присутствии индикатора бромтимолового синего. Пересчет вели на яблочную кислоту.

Для определения аскорбиновой кислоты проводили ее извлечение смесью кислот (1 % раствор хлороводородной кислоты и 1 % раствор щавелевой кислоты в соотношении 1 : 4) из сырья при гомогенизации. Гомогенизат перемещали в мерную колбу. Анализ проводили титриметрически. В качестве титранта выступал раствор иодата калия KIO_3 в присутствии KI. Индикатор – крахмал.

Определение суммы фенольных соединений проводили фотометрически по реакции с реактивом Фолина-Чокальтеу при длине волны $\lambda = 760$ нм. Для извлечения фенольных соединений проводили водно-спиртовую экстракцию 70 % этанолом на водяной бане. Пересчет вели

Таблица 1. Содержание некоторых биологически активных веществ в плодах ягодных культур

Объект	Титруемая кислотность, % (в пересчете на яблочную кислоту	Аскорбиновая кислота, %	Фенольные соединения, мг/г (в пересчете на галловую кислоту)
Плоды ежевики	4,63 ± 0,61	0,24 ± 0,09	55,4 ± 3,6
Плоды малины	12,12 ± 4,32	0,26 ± 0,07	28,7 ± 7,7
Плоды винограда	6,26 ± 0,47	0,22 ± 0,08	29,1 ± 2,9

на галловую кислоту по заранее построенному градуировочному графику.

Экстракция и анализ проводились в трехкратной повторности. Обработку данных осуществляли по критерию Стьюдента при p = 0,95. Результаты приведены в Таблице 1.

Исходя из данных, представленных в Таблице 1, можно сделать вывод о том, что плоды ягодных культур являются богатыми источниками биологически активных веществ, что объясняет их фармакологическую ценность. В ходе проведенной нами рабоиы было обнаружено, что плоды ежевики наиболее богаты фенольными соединениями по сравнению с другими исследованными плодами. С другой стороны, малина превосходит ежевику и виноград по значению титруемой кислотности. Содержание аскорбиновой кислоты для исследованных образцов сравнительно одинаково.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА

М. А. Верховский, И. Е. Голинский, В. И. Кислицина, В. В. Лебедева,
Е. А. Мильке, А. О. Погодаева, В. А. Тимохина
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
634028, г. Томск,ул. А. Иванова, 4, troyan@tpu.ru

Биоразлагаемые полимеры – полимеры, которые в окружающей среде под действием различных микроорганизмов (бактерий или грибов) и физических факторов (УФ-излучение, температура, кислород) разлагаются [1], следовательно, этот материал можно назвать экологичным.

Пластиковое загрязнение является в настоящее время одной из самых серьезных антропогенных угроз для нашей планеты. Поэтому работы, направленные на получение новых биоразлагаемых композиционных материалов, которые позволят снизить эти последствия, являются актуальными и перспективными.

Цель работы заключается в получении биоразлагаемых пленочных материалов на основе термопластифицированного крахмала (ТПК) и определении их основных характеристик.

Термопластичный, или термопластифицированный, крахмал – это относительно новый термин и в настоящее время является одним из главных направлений исследования для производства относительно дешевых биоразлагаемых материалов [2].

Для приготовления биоразлагаемых композиций использовали: крахмал картофельный, соляную кислоту концентрированную, глицерин, этиловый спирт, воду, щавелевую кислоту, адипиновую кислоту.

Получали биоразлагаемые пленки по растворной технологии. Растворная технология предусматривает получение формовочного раствора посредством смешения заранее приготовленных водных растворов крахмала и поливинилового спирта. Способы получения различных образцов плёнок похожи и отличаются только соотношением крахмала и ПВС и дополнительным введением связующего вещества в раствор крахмала. Были получены формовочные растворы с различным соотношением крахмала и поливинилового спирта равным 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1. Компонентный состав полученных растворов представлен в табл. 1. Биоразлагаемый материал в форме пленки получали поливом формовочного раствора на плоскую подложку с последующим удалением испаряющихся реагентов в условиях комнатной температуры (T = 20–25 °C) и нормального атмосферного давления в течение 3–5 суток.

Целью получения пленок на основе ТПК является не только получение биоразлагаемых материалов, но материалов, которые будут иметь отличные реологические и механические свойства. Поэтому следующим этапом было определение прочности на разрыв и модуля упругости полученных пленок. Результаты эксперимента по определению прочностных характеристик представлены в табл. 2.

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что наилучшими прочностными характеристиками обладает пленка полученная при соотношении крахмал : ПВС = 1 : 2. Значения модуля упругости для всех пленок попадают в допустимый интервал, характерный для данного вида пленок.

Таблица 1. Компонентный состав формовочных растворов

Состав	Содержание, % мас. при соотношении крахмал : ПВС		
	1 : 2	1 : 1	2 : 1
Крахмал	1,29	1,31	2,39
ПВС	2,59	1,31	1,19
Глицерин	5,07	5,14	9,36
Этанол	2,19	2,21	4,03
Соляная кислота	1,15	1,16	2,12
Вода	87,71	88,86	80,91
Итого	100,00	100,00	100,00

Таблица 2. Прочностные характеристики полученных пленок

Соотношение крахмал : ПВС	Площадь, мм^2	Максимальная нагрузка, МПа	Модуль упругости, МПа
1 : 2	5,134	4,391	27,56
1 : 1	6,156	1,507	12,423
2 : 1	5,94	0,229	10,494
Пленки с добавлением связующего агента			
Адипиновая кислота	4,914	1,194	7,715
Щавелевая кислота	7,65	0,022	0,312

Еще одним из важных показателей является водопоглощение и водостойкость. Наименьшим водопоглощением обладают пленки, полученные при соотношении крахмал : ПВС = 1 : 2, введение адипиновой кислоты позволило снизить водопоглощение, а ведение щавелевой кислоты привило к значительному увеличению водопоглощения. После высыхания, почти все пленки становились жесткими и хрупкими, что тоже оказывает влияние на их эксплуатационные и технологические характеристики.

Одним из основных показателей для биоразлагаемых материалов является их способность к биодеградации. В данной работе мы провели эксперимент по биоразложению полученных пленок в почве. Образцы были помещены в почву и в настоящее время эксперимент еще продолжается. После завершения эксперимента мы должны определить потерю массы образцов и оценить их внешний вид.

Список литературы

1. *Бозарова Г. К. // Теоретическая и прикладная экология, 2020. – № 4. – С. 93–99.*
2. *Подденежный Е. Н. // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого, 2015. – № 2. – С. 31–41.*

ГАШЕНИЕ КИСЛОТОЙ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ (НАТРИЯ ДВУУГЛЕКИСЛОГО) ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ВЫПЕЧКИ

А. И. Власкина
Научный руководитель – учитель химии М. В. Бантьева

МАОУ «Кафтанчиковская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634521, Россия, Томская область, с. Кафтанчиково, ул. Коммунистическая 91А, lyudep@yandex.ru

Сода (натрий двууглекислый) была изобретена французским химиком Лебланком в конце XVIII столетия. Пищевая очищенная сода появилась в 1861 году [1]. А её применение в кондитерском деле началось в последней четверти 19-го века. До этого вместо соды тесто разрыхляли с помощью добавления пива, кваса, дрожжей и других видов природных разрыхлителей.

При соприкосновении с кислотой или при нагревании сода начинает разлагаться и выделять углекислый газ. Углекислый газ, как и другие виды газов при нагревании расширяется, поднимая тем самым выпечку. Именно благодаря газу изделия с содой получают подъем и пышность.

Однако, как пишут литературные источники [1, 2, 3], только за счет нагревания соли натрия в составе соды разлагаются не полностью. Изделия получаются с характерным привкусом соды. Поэтому так важно применять соду вместе с кислотами при изготовлении выпечки.

В современном производстве продуктов питания с целью улучшения их свойств и сроков годности применяются многочисленные добавки. Они, в свою очередь, изменяют свойства продуктов. Так, мука, которую получают на заводах, и используют для выпечки, проходит этап отбеливания, в котором могут использоваться персульфат аммония (Е923), двуокись хлора (Е926), бензоил пероксид (Е928), бромат калия (Е924) [4, 5]. В маргарин как регулятор кислотности добавляют лимонную кислоту (Е331).

Цель работы: выяснить, как влияет на выпечку, изготавливаемую из современных продуктов, добавление и отсутствие добавления уксусной и лимонной кислоты для гашения соды.

Реакция гидрокарбоната натрия и лимонной кислоты происходит с образованием угольной кислоты (которая практически сразу распадается на воду и углекислый газ) и цитрата натрия (соль лимонной кислоты) [6].

$$3NaHCO_3 + C_6H_8O_7 \rightarrow 3H_2CO_3 + Na_3C_6H_5O_7$$
$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

Реакция гидрокарбоната натрия и уксусной кислоты [3]:

$$NaHCO_3 + CH_3COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

В рецептах для выпечки обычно рекомендуют использовать 1 чайную ложку соды (12 грамм). Расчёты [7] по реакциям показали, что для полной нейтрализации такого количества соды необходимо 9 грамм $C_6H_8O_7$ или 12 мл CH_3COOH 70 %, или 95 мл CH_3COOH 9 %, или 142 мл CH_3COOH 6 %.

При помощи универсальной индикаторной бумаги я провела измерения водородного показателя (pH) продуктов, которые собиралась использовать. Большинство продуктов (мука, маргарин, сахар, яичные желтки, молоко, мёд, сметана, сливочное масло) имели pH от 3 до 6. Как следствие, кислотность изготавливаемого теста наблюдалась от 4 до 5. Тесто перед выпеканием разделялось на 2 части. В одну добавлялась сода, а в другую – сода гашеная уксусной или лимонной кислотой. Полученные после выпекания в духовке изделия мало чем отличались друг от друга.

Таким образом, для получения вкусной и пышной выпечки, не нужно гасить соду кислотой. Современные продукты содержат достаточно кислот, необходимых для гашения соды в выпечке. Избыток кислоты в организме человека ведёт к проблемам со здоровьем (лишний вес, ломкость костей, отёки, снижение иммунитета).

Список литературы

1. *Для чего нужны сода и разрыхлитель в выпечке – Можно ли заменить? (kulinarnyepraktiki.ru).*
2. *Как погасить соду лимонной кислотой – действенные способы (povkusu.guru).*
3. *Зачем гасить соду при выпечке (bluda-iz-riby.ru).*
4. *Отбеливатели муки: почему белый хлеб не полезен для здоровья / Великая Эпоха (epochtimes.com.ua).*
5. *Отбеливание муки Хлебное производство (prokhleb.ru).*
6. *Кужель И. В. Химические опыты с пищевой содой и лимонной кислотой в домашних условиях / И. В. Кужель, А. М. Кириллов. // Юный ученый, 2018. – № 2 (16). – С. 97–101. – URL: https://moluch.ru/young/archive/16/1194/.*
7. *Хомченко Г. П. Пособие по химии. – М.: Новая Волна, 1999. – 464 с.*

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФЕНИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ Ho (III)

Д. В. Воробьев[1], Т. В. Дубинина[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Т. В. Дубинина

[1]ГБОУ № 1552
115580, Москва, улица Мусы Джалиля, дом 25

[2]МГУ имени М. В. Ломоносова
Химический факультет
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, dv.vorobyev@mail.ru

Осуществлён синтез фталоцианиновых комплексов лантанидов (III) с фенильными заместителями. Изучены оптические свойства полученных красителей в видимом и ближнем ИК диапазоне.

Фталоцианины – это гетероциклические соединения родственные природным порфиринам. Они обладают протяженной 18 π-электронной системой сопряжения, что обеспечивает их сине-зелёный цвет, а также ряд практически значимых свойств, например сенсорные и полупроводниковые [1]. Фталоцианины могут образовывать комплексы практически со всеми металлами периодической системы. Особый интерес представляют комплексы сэндвичевого строения состава лантанид : фталоцианин 1 : 2 или 2 : 3. Комплексы состава лантанид : фталоцианин 1 : 2 существуют в виде устойчивых органических радикалов $[Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{-\bullet}]^{\bullet}$ и обладают поглощением в ближней ИК области. Это позволяет рассматривать данные соединения как перспективные ИК метки.

Для получения фталоцианиновых комплексов нами использовались метод темплатного синтеза из 4,5-дихлорфталонитрила и метод металлирования фталоцианинового лиганда. Для идентификации целевых соединений использованы матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация с времяпролётным детектором MALDI TOF масс-спектрометрия, ЯМР и ИК спектроскопия.

В работе получены фенил-замещенные фталоцианиновые комплексы, имеющие структурные формулы, представленные на рисунке 1. В качестве центральных ионов выбраны ионы гольмия (III).

В электронных спектрах поглощения наблюдаются максимумы в видимой – Q полоса (переход электронов с ВЗМО на НСМО) и ближней ИК области (двухпалубный комплекс). К электронным переходам отвечающим наличию

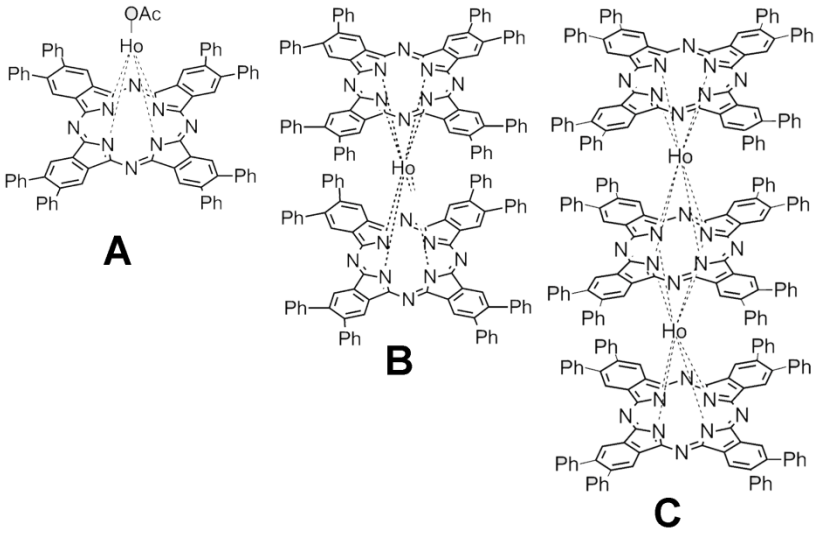


Рис. 1. *Структурные формулы объектов исследования: монофталоцианин (A), двухпалубный фталоцианин (B) и трёхпалубный фталоцианин (C)*

в молекуле радикала относятся полосы поглощения *red valence* RV (нм) и *inter valence* IV (нм), а также радикальная полоса поглощения при 500 нм (рисунок 2).

Радикальная форма двухпалубного комплекса может быть успешно восстановлена до анионной с помощью гидразин гидрата. При этом все полосы, отвечающие электронным переходам радикала исчезают. Также наблюдается изменение окраски раствора двухпалубного комплекса при восстановлении от зелёной к синей. Данное явление называется электрохромизм, он является характерной особенностью подобных веществ.

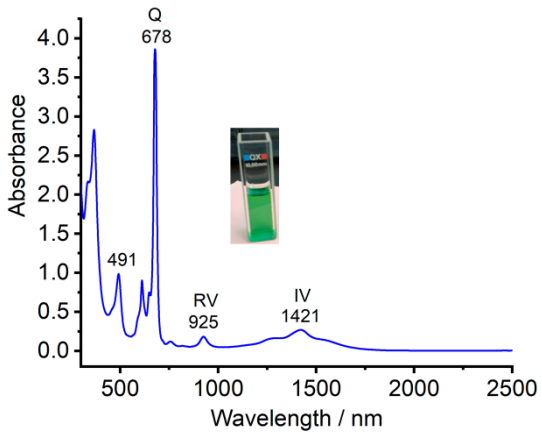


Рис. 2. *Спектр поглощения радикальной формы двухпалубного комплекса гольмия, зарегистрированный в растворе в* CCl_4

Список литературы

1. *Дубинина Т. В., Томилова Л. Г., Зефиров Н. С. // Успехи химии, 2013. – Т. 82. – № 9. – С. 865–895.*

ГИДРОГЕЛИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

А. А. Голубцова[1]
Научные руководители – аспирант ТПУ Е. А. Хан[2]; PhD, доцент ТПУ А. Ди Мартино[2]

[1]МБОУ Лицей при ТПУ
634028, Томск, ул. Аркадия Иванова, 4

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

В современной фармакологии всё ещё существуют проблемы с доставкой лекарств, поэтому в наше время особенно актуально находить новые способы увеличения продолжительности действия лекарственных форм, путём их высвобождения. При использовании обычных таблеток происходит быстрая и неконтролируемя доставка большого количества лекарственного вещества сразу после введения. Пролонгирование позволяет при сокращении числа приёмов и уменьшенной дозе средства уменьшить и возможные негативные последствия на организм, усиливая эффективность [1]. Была сформулирована гипотеза, что биополимерная гидрогелиевая форма позволит без вреда пролонгировать действие лекарственных веществ.

Исходя из актуальности, целью работы стало изучение пролонгирования биополимерных гидрогелиевых пленок с загруженным лекарственным препаратом.

В начале были приготовлены гидрогелиевые пленки, состоящие из смеси карбоксиметилцеллюлозы и гидроксиэтилцеллюлозы. Для эластичности в смесь был добавлен глицерин, в качестве загустителя – повидон. После полу-

Рис. 1. *Готовые гидрогелиевые пленки после сшивки температурой*

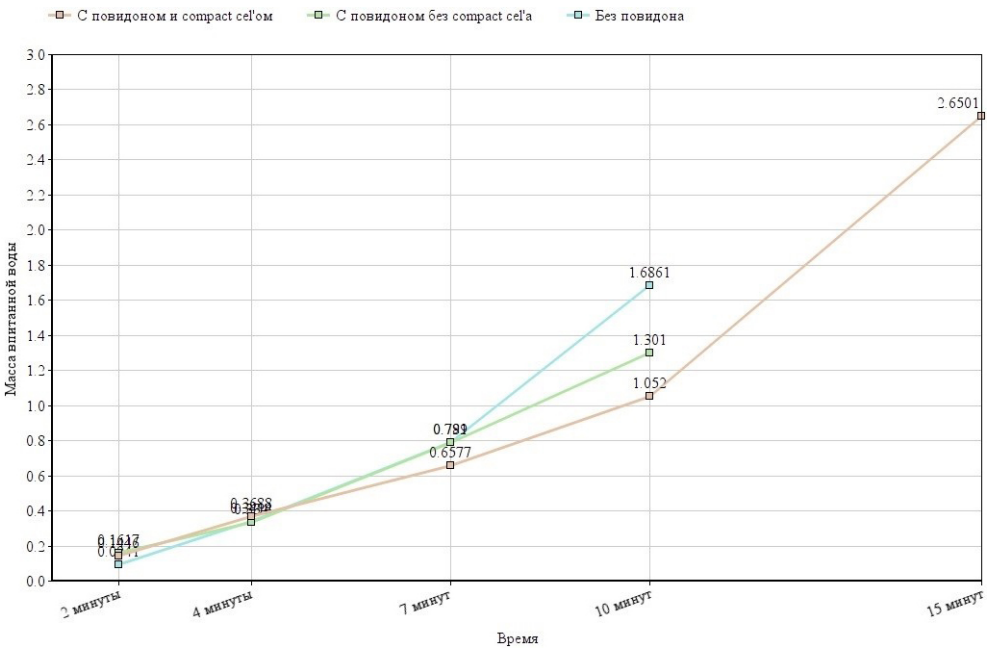


Рис. 2. *Сравнительный график впитывания воды плёнок с повидоном и без него*

чения однородной смеси, в неё было добавлено лекарственное средство.

Через сутки после перемещения вещества в чашки Петри и формирования их в печи на 80 °C на 24 часа для сшивки, в них был добавлен 10 %-й раствор compact cel'a, состоящий из гипромеллозы и кармеллозы, и придающий лекарственным препаратам меньшую скорость высвобождения.

С одним из экземпляров была проведена проверка на набухание. Маленький кусочек гидрогелиевой плёнки был помещен в стакан, и масса впитываемой воды записывалась, пока плёнка не порвётся. Для сравнения, точно такой же опыт был проделан с плёнкой без compact cel'a и с экземпляром, не содержащим ни compact cel'a, ни поливинилпирролидона. На рисунке 2 представлен график зависимости массы впитываемой воды от времени пребывания кусочка плёнки в ней.

Как вывод, стоит отметить, что плёнка не содержащая ни повидона, ни compact cel'a за 10 минут вместила в себя большее количество воды, но сразу же порвалась. Та, в которой содержался повидон, держалась лучше всех, но набрала меньшее количество воды, чем та, в которой средство пролонгированного действия всё же находилось.

Список литературы

1. *Bernhard S., Tibbitt M. W. Supramolecular engineering of hydrogels for drug delivery // Advanced Drug Delivery Reviews, 2021. – V. 171. – P. 240–256.*

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВЕРНОГО ВОСПРИЯТИЯ ЛЮДЬМИ ПОПУЛЯРНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИНИЦИАТИВ И УТВЕРЖДЕНИЙ

Д. Д. Гоцелюк
научный руководитель – педагог д/о В. С. Равко

МБУ ДО детей «Дом детского творчества города Белово»
652600, Кемеровская область (Кузбасс), город Белово, ул. Советская, 44, manbelovo@yandex.ru

В современном обществе очень остро стоит вопрос об экологии окружающей среды.

Цель: определить отношение людей к наиболее популярным экологическим инициативам и утверждениям, проверить одну из них.

Задачи:

1. Изучить отношение жителей города Белово к популярным экологическим инициативам и утверждениям
2. Провести изучение отношения жителей города к одной из популярных экологических инициатив или утверждений
3. Провести всесторонний анализ одной из популярных экологических инициатив или утверждений

Гипотеза: популярные экологические инициативы и утверждения могут быть недостоверны или неверно истолкованы.

В работе мы выяснили отношение людей к наиболее популярным экологическим инициативам и утверждениям и проанализировали полученные данные.

За время проведения опроса мы получили данные от 145 человек. Для изучения мы провели опрос, включающий более 20 популярных экологических инициатив и утверждений. Как стало ясно после обработки результата опроса многие не сформировали мнения вопросам экологии, а для некоторых утверждений нашлись сторонники и противники. Из всех утверждений, мы выбрали – Искусственная ёлка экологичнее настоящей, по которому провели дополнительный опрос.

Исследование показало, что отношение жителей города Белово к популярным экологическим инициативам и утверждениям неоднозначно, при этом часть опрошенных не имеет мнения по большинству заданных вопросов.

Изучение отношения жителей города к утверждению «Искусственная ёлка экологичнее настоящей» показало следующее.

Опрошенные предпочитают использовать живые елки, хотя мнение об экологичности разделилось почти поровну.

Малый срок использования искусственных елок не позволяет считать их использование экологичными. Таким образом, использование искусственных елок в городе не соответствует срокам, необходимым для того, чтобы ее использование было экологичнее живой.

На основании проведенного мной исследования, можно сделать следующие выводы:

Изучить отношение жителей города Белово к популярным экологическим инициативам и утверждениям неоднозначно, при этом часть опрошенных не имеет мнения по большинству заданных вопросов.

Изучение отношения жителей города к утверждению «Искусственная ёлка экологичнее настоящей» показало следующее.

Опрошенные предпочитают использовать живые елки, хотя мнение об экологичности разделилось почти поровну.

Малый срок использования искусственных елок не позволяет считать их использование экологичными.

В регионе стоит усилить популяризацию экологичных способов утилизации живых елок и разработать программу по открытию централизованных пунктов утилизации.

Выдвинутую нами гипотезу можно считать подтвержденной, разобранный нами пример, может показать, что некоторые популярные экологические инициативы и утверждения могут быть недостоверны или неверно истолкованы.

Исследование может быть полезно и интересно подросткам, родителям, педагогам, которые хотят узнать больше об экологии, экологических инициативах и утверждениях.

Список литературы

1. *Роскачество. Как выбрать искусственную елку?: [Электронный ресурс]. URL: https://rskrf.ru/tips/pravila-pokupki/kak-vybrat-iskusstvennuyu-elku/ (Дата обращения: 15.07.2021).*
2. *Роскачество. Как утилизировать елку после Нового года: живую и искусственную: [Электронный ресурс]. URL: https://rskrf.ru/tips/obzory-i-topy/kuda-sdat-elku-posle-prazdnikov/ (Дата обращения: 6.10.2021).*
3. *Использованные новогодние ели в Кузбассе: [Электронный ресурс]. URL: http://жкх42.рф/ispolzovannye-novogodnie-eli-v-kuzb/ (Дата обращения: 6.10.2021).*
4. *Роскачество. Как выбрать искусственную елку: [Электронный ресурс]. URL: https://rskrf.ru/tips/pravila-pokupki/kak-vybrat-iskusstvennuyu-elku/ (Дата обращения: 6.10.2021).*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ БИОСЫРЬЯ

А. А. Григулевич[1], А. А. Шалавина[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока[3]

[1]МБОУ Средняя Общеобразовательная Школа № 20
г. Воронеж

[2]МАОУ Лицей № 7
г. Кстово

[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Sasha-g-2005@mail.ru

Первый аналог современного литий-ионного аккумулятора был изобретён в 1991 г. Это событие стало огромным достижением для дальнейшего эффективного использования самой разнообразной электронной техники. Быстрое увеличение и расширение технической промышленности ежедневно требует всё большего использования литий-ионных батарей. Однако их всё же нельзя признать совершенными. Главный их недостаток – использование редких и дорогих металлов в их изготовлении (Li, Co). Поэтому уже почти 15 лет ведутся поиски альтернатив более доступных в производстве видов аккумуляторов. Так были созданы батареи на основе углерода, кремния и т. д., однако они не смогли конкурировать в эффективности с используемым литий-ионным аккумулятором. Из этого можно сделать вывод, что следует менять не основу самого устройства аккумулятора, но заняться поиском более подходящих материалов для работы уже существующих литиевых батарей. Среди различных катодных материалов в последнее время всебольшее внимание привлекает сера за счет более высокой теоретической-удельной мощности, а также засчет теоретической удельной энергии литий-серных батарей, которая может достигать 2600 Вт ч $кг^{-1}$. Кроме того, сера обладает такими преимуществами как низкая стоимость, высокая безопасность, нетоксичность, широкое распространение в природе и доступность сырьевых источников.

Однако коммерческий выпуск литий-серных батарей затруднен вследствие значительных затрат на извлечение серы, низкое использование серы в результате растворения полисульфида, быстрое снижение емкости и изменение объема серы во время процесса заряда-разряда. Самый распространенный метод решения этих проблем заключаетсяв изготовлении катода в виде композиционного материала серы с другими материалами, имеющими хорошую проводимость. Это могут быть,например, пористые серо-углеродные материалы, соединения графена и серы и проводящие полимеры, содержащие серу. Однако полученные материалы имеют недостатки связанные сплохим распределением пор по размерам, что влияет на количествосодержание серы и следовательно, на электрохимические характеристики литий-серных батарей. Для решения данной проблемы рекомендуетсяиспользовать пористые углеродные материалы с многоуровневой структурой микропоры-мезопоры. Вданной работе предлагается в качестве сырья для получения серу-содержащих полимеров ис-

пользовать терпены. Терпены являются производным изопрена (CH_2=C−CH=CH_2), что позволяет из них получать полимеры содержащие в своей структуре двойные связи. Далее вполученные полимеры вводят серу с образованием трехмерной структуры,содержащей многоуровневые микро- и мезопоры. Кроме того, источники получения терпенов являются возобновляемым сырьем что немаловажно в условиях ограниченных запасов не возобновляемого сырья.

Целью данной работы является синтез серосодержащих полимеров из возобновляемого биосырья, обладающих свойствами необходимыми для материалов используемых в аккумуляторах нового поколения.

Наиболее подходящими для полимеризации терпенами, на наш взгляд, являются соединения мирцена и пинена, выделенные из пихтового масла и живичного скипидара, которые были использованы для проведенияэмульсионной радикальной полимеризации, а также жидкофазной и гетерофазной кислотной полимеризации.

Для проведения эмульсионной радикальной полимеризации отогнанную при температуре 160–170 °С из пихтового масла фракцию совместно с предварительно подготовленным раствором стеарата натрия, помещали втрёхгорлую колбу снабженную обратным холодильником и мешалкой и интенсивно перемешивали для создания эмульсии. После этого в колбу добавляли инициатор и проводили эмульсионную полимеризацию в течении 5 часов при температуре 70 °С. Выделенный, после разрушения эмульсии, полимер подвергался вулканизации при температуре около 180 °С при различных массовых соотношениях полимер : сера.

Гетерофазная кислотная полимеризация, совмещённая с изомеризацией балы проведена с использованием промотированного соляной кислотой оксида алюминия. Полученный полимер также подвергался вулканизации. Вулканизированные материалы были исследованы с использованием ИК-спектроскопии.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕФТИ НА ТОНКИХ ПЛЁНКАХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

С. Н. Корягина[1], А. И. Горшков[2], Е. Н. Грибанов[2]
Научные руководители – ассистент кафедры химии А. И. Горшков;
к.х.н., доцент кафедры химии Е. Н. Грибанов

[1]БОУ ОО «Созвездие Орла»
302520, Знаменка, Орловская обл., ул. Школа-интернат, 3, nwk57@yandex.ru

[2]Орловский Государственный Университет имени И. С. Тургенева
302026, Орёл, Орловская обл., ул. Комсомольская, 95, gorshkov.a.i@yandex.ru

Особенности строения и физико-химических свойств алюмосиликатов позволяют использовать материалы на их основе при решении экологических задач, связанных с нивелированием негативного воздействия токсичных веществ различной природы [1]. Одной из остро стоящих проблем является загрязнение объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Разливы нефтепродуктов наносят серьезный ущерб экосистемам.

Существующие методы устранения таких загрязнений (адсорбционные, биологические, электрохимические) малоэффективны или требуют больших трудозатрат [2]. Перспективно выглядит метод каталитической деструкции экотоксикантов органической природы, что связано с высокой экономической эффективностью, высокой безопасность образующихся соединений. При решении поставленной проблемы применение нашли материалы на основе алюмосиликатов [3].

Целью настоящей работы явился синтез низкоразмерных структур синтетических алюмосиликатов и изучение их фотокаталитической активности в отношении нефти.

При переходе от объемных структур алюмосиликатов к низкоразмерным возможно увеличение количества активных центров катализа, что в свою очередь приведет к интенсификации процесса каталитического разложения загрязнителя, например, нефти или нефтепродуктов.

Тонкопленочные алюмосиликаты получены электрохимическим методом с использованием в качестве электролита водных растворов Na_2SiO_3 с концентрацией 0,5 М и NaOH с концентрацией 0,05 М при постоянном напряжении 26 В и 30 В. В качестве электродов выступал обработанный по методике [4] алюминий (А99) толщи-

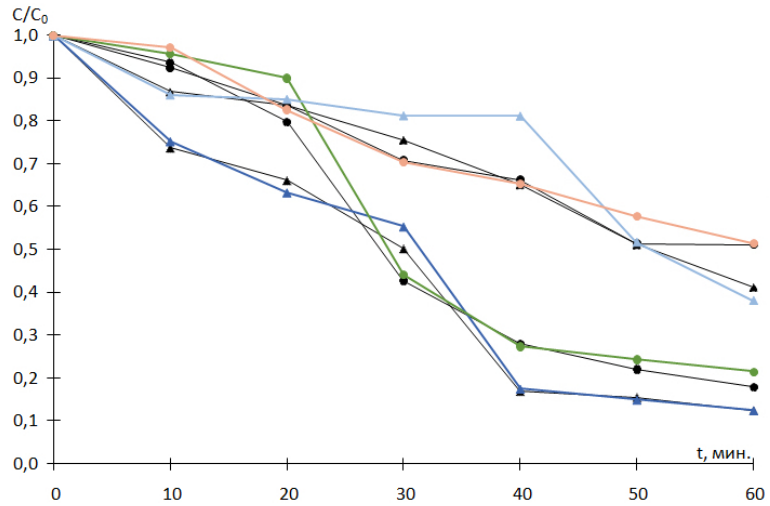


Рис. 1. *Кинетические кривые фотодеградации нефти в среде H_2O_2 и H_2O при облучении видимым светом 26 В (▲), 30 В (●) и УФ с длиной волны 254 нм (26 В (▲), 30 В (●) – H_2O_2, 26 В (▲), 30 В (●) – H_2O.*

ной 100 мкм. Природа исследуемых образцов соответствует синтетическим алюмосиликатам. Выявлена пористая периодическая структура алюмосиликатных пленок. Размер структурных элементов колеблется в пределах 500 нм – 10 мкм. Меньший размер пор имеют пленки, синтезированные при большем напряжении. С помощью метода адсорбции метиленового синего была определена удельная площадь поверхности [5]. Она составляет ~215,8 м^2/г (26 В) до ~334,7 м^2/г (30 В) и зависит от напряжения, при котором проводится электролиз. Толщина образцов: от ~1,0 мкм до 3,5 мкм, аналогично зависит от напряжения.

Полученные образцы алюмосиликатных пленок испытаны в реакциях окислительной фотодеградации нефти при облучении видимым светом и УФ с длиной волны 254 нм (рис. 1). В качестве окислителей выступали свободные радикалы HO_2•, O_2•$^-$ источником которых являлись H_2O_2 (1 моль/л) и H_2O. Установлено, что фотодеградация нефти происходит интенсивнее при облучении УФ-светом на ~35 % в сравнении с облучением естественным светом. При использовании пероксида водорода деструкция нефти составляет 90,9 % за 60 минут, при использовании воды – 82,5 %, что является сопоставимыми величинами. Таким образом, для очистки водных объектов от нефти не будет требоваться дополнительных реагентов.

Реакция без участия алюмосиликата протекает с меньшей интенсивностью – максимальная степень деструкции достигает порядка 11 % за 60 минут. Эксперименты с алюмосиликатными пленками различной природы показали, что увеличение удельной площади поверхности способствует повышению фотокаталитической активности образцов. Скорость разложения нефти увеличивается с ростом напряжения, при котором проводился синтез двумерных структур алюмосиликатов. Значит, текстурные характеристики двумерных структур на основе синтетических алюмосиликатов оказывают решающее влияние на их фотокаталитические свойства.

Список литературы

1. *Владимирцева Е. Л. Дисс. док. тех. наук. – Иваново: ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2021. – С. 16.*
2. *Л. А. Лим, В. А. Реутов, А. А. Руденко, А. С. Чудовский // Журн. Успехи современного естествознания, 2018. – № 10. – С. 144–150.*
3. *М. Г. Шеляпина, В. П. Петрановский, И. А. Зверева, А. А. Цыганенко // Журн. вестник Российского фонда фундаментальных исследований, 2021. – № 3. – С. 66–71.*
4. *Напольский К. С. Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого Al_2O_3 / Под ред. А. Р. Кауля. – М.: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 2008. – С. 211.*
5. *Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981. – № 12. – P. 591.*

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н. М. Куксов, Д. А. Иванкевич, М. В. Майкова, С. С. Нестерова,
Е. А. Кузнецова, Ф. Ф. Ахметсафина
Научные руководители – к.х.н., доцент О. С. Кукурина; к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 43

Один из самых востребованных материалов на земле – пластик, отличные эксплуатационные характеристики которого способствуют накоплению значительного количества отходов на его основе. Одним из решений проблемы накопления отходов из полимерных материалов является использование биоразлагаемых высокомолекулярных соединений (**ВМС**) на основе крахмала [1]. Однако, полимеры синтезированные на основе крахмала, чаще всего уступают по своим характеристикам классическим ВМС. Решить эту проблему может использование модификаторов. Целью данной работы является синтез водонерастворимого биоразлагаемого полимера, эксплуатационные свойства которого позволят составить конкуренцию существующим бионеразлагаемым аналогам.

Преимуществом химической модификации крахмала является возможность осуществления процесса в водном растворе [2]. Вначале в гранулу крахмала попадают свободные молекулы воды и молекулы химического агента. По достижению определенного критического момента начинается процесс разрыхления кристаллических участков молекул, что и позволяет аддитиву с ними прореагировать. При этом необходимо помнить, что полное разрушение кристаллических участков крахмальной гранулы крайне нежелательно, так как после этого крахмал становится нетехнологичным.

Синтез полимерной пленки проводится в две стадии. На первой стадии в колбу объемом 100 мл наливают 30 мл воды и добавляют 1,8 грамма поливинилового спирта. После чего полученную смесь перемешивают в течении 30 минут при температуре 80 °С. Одновременно, в аналогичную колбу наливают 30 мл воды, добавляют 8 мл концентрированной соляной кислоты, 1,94 мл этилового спирта и добавляют 0,9 грамма крахмала. Полученный раствор при температуре 80 °С перемешивают в течение 20 минут [3]. По истечению времени растворы смешивают и добавляют 0,34 грамма стеариновой кислоты. Далее содержимое колбы продолжают перемешивать в течении 15 минут при температуре 80 °С для проведения реакции представленной на рис. 1. После окончания процесса раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют от остатков непрореагировавшей стеариновой кислоты. Отфильтрованный раствор заливают в формы и оставляют сушить. Полученные пленки извлекали, взвешивали и отправляли на анализы.

Свойства материала мы измеряли с помощью стандартных методик. Водопоглощение проверяли по ГОСТу 4650-2014 [4]. По полученным результатам сделан вывод, что сначала происходит незначительное набухание пленки за счет водопоглощения. Затем происходит небольшое уменьшение массы пленки. Это обусловлено процессами растворения реагентов с поверхности пленки. Таким образом, можно утверждать, что водопоглощение после 24 часов практически отсутствует (0,15 %).

Прочность полученных пленок измеряли с помощью разрывной машины. Максимальная нагрузка при разрыве составляет 24,19 МПа, модуль упругости – 16,44 МПа, относительное удлинение – 63,44 %. Таким образом, полученная пленка показывает хорошие значения прочности и растяжения для биоразлагаемых материалов.

На данный момент рассматривается перспектива синтеза ПВС-крахмаловой пленки модифицированной стеариновой пленкой и триптофаном. Данная пленка предположительно должна обладать повышенной прочностью

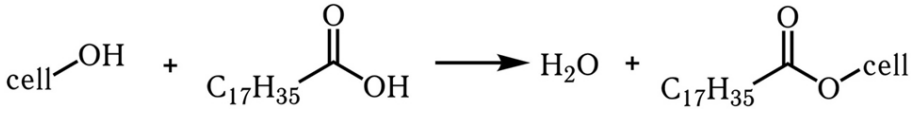


Рис. 1. *Схема взаимодействия крахмала со стеариновой кислотой*

и плохой растворимостью. Так же рассматривается перспектива использования непредельных жирных кислот для синтеза пленок, так, например ПВС-крахмаловая пленка, модифицированная олеиновой кислотой. Ну и последние – рассматривается вариант использования стеариновой кислоты для модификации некоторых полимеров, разработка которых только введется, с целью уменьшения их водорастворимости (например, полимеры на основе глицерина и дикарбоновых кислот).

Список литературы

1. *Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. Технология биоразлагаемых полимерных материалов, 2014. – 105 с.*
2. *V. V. Litvyak, YU. F. Roslyakov // Chemistry of Food Products & Materials, 2013. – V. 2–3. – С. 31–36.*
3. *Патент RU 2 669 865 C1. О. Н. Малинкина, В. Ю. Папкина, А. Б. Шиповская. Опубликовано: 16.10.2018. – Бюл. № 29.*
4. *ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения (2014).*

БИОПОЛИМЕРЫ В АГРАРНОЙ КУЛЬТУРЕ

Т. Кутенева[1]

Научные руководители – аспирант ТПУ Е. А. Хан[2]; PhD, доцент ТПУ А. Ди Мартино[2]

[1]МБОУ Лицей при ТПУ
634028, Томск, ул. Аркадия Иванова, 4

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Аграрная культура представляет собой совокупность приемов [2], направленных на улучшение техники производства. Поэтому данный вид промышленности занимает довольно важную позицию в современном мире и жизнях людей в целом. Однако, важно сделать такой род деятельности как можно более доступным и с максимальным использованием биоразлагаемых продуктов (биополимеров), поэтому основой моего проекта, связанного напрямую с аграрными процессами, является гидрогелиевое хозяйство.

Гидрогели являются важными материалами, представляющими высокий научный интерес и имеющими множество применений [1]. Гидрогели на основе природных полимеров предпочтительнее синтетических из-за их безопасности для окружающей среды и экологичности. Биополимерные продукты хорошо изучены и находят свое применение во многих областях, включая агрокультуру.

Гипотеза: гидрогелиевые продукты имеют выраженное положительное влияние на рост и выживание растений.

Цель работы: приготовление и исследование биополимерных гидрогелей для использования в сельском хозяйстве.

Для получения гидрогелей были использованы альгинат натрия, гидроксэтилцеллюлоз и карбоксиметилцеллюлоз. В качестве удобрений добавили в смесь мочевину. Через несколько часов перемешивания получилась полупрозрачная желеобразная смесь.

Для образования самого гидрогелиевого продукта, погрузили небольшими порциями полученную смесь в раствор хлорида кальция, обладающий сшивающими свойствами – $CaCl_2$. Спустя 24 часа хлорид кальция сцепился с альгинатом и получились биогидрогелиевые шарики, которые представлены на рисунке 1.

Был проведен анализ снижения массы гидрогелей в течение 7 дней на открытом воздухе, а также, оставленных в почве. Полученные данные представлены в таблице 1.

Далее был проведен эксперимент с растениями. Для этого распределили почву по нескольк-

Таблица 1. Релиз воды с течением времени

Время, ч	Масса гидрогеля на воздухе, г	Масса гидрогеля в почве, г
0	7,19	9,95
24	4,17	8,95
48	0,49	7,54
72	0,45	6,12

Рис. 1. *Полученные шарики гидрогелей*

Рис. 2. *Посадка семян петрушки*

ким горшочкам в равных количествах и посадили в каждый по 11 семян петрушки и полили по 10 мл воды. Образец гидрогелей в почве показан на рисунке 1.

Горшочки разделены на три основные группы для исследования. Первые три – контроль без полива, вторые – контроль, которые поливаются каждый день по 10 мл воды, третьи – слой почвы и слой гидрогеля (3 разрезанных гидрогеля на горшочек).

В ходе работы был проведен синтез гидрогелей. По структуре гидрогели прочные, содержат большое количество влаги, способны в 16 раз увеличивать свой объем за счет впитывания воды. По анализу гидрогелей в почве заметно, что они способны медленно выпускать воду, при этом поддерживая оптимальную подпитку корней растений. Далее планируется анализ гидрогелей непосредственно на растениях, для определения их влияния на скорость роста и урожайность сельских культур.

Список литературы

1. *Ревенко В. Ю., Агафонов О. М. Использование гидрогелей в растениеводстве // Международный журнал гуманитарных и естественных наук, 2018. – № 11–2. – С. 59–65.*
2. *Саидов М. А. Х., Ашурметова Н. А. Агрокультура в теории добавленной стоимости и ее значение // Современная культура: проблемы истории и технологии развития, 2021. – С. 144–148.*

ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ *in vitro*

Н. В. Ложанова, М. В. Патрушева, А. С. Фоминых, М. С. Третьякова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Плотников

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

Согласно исследованиям, в опухолевой ткани отмечается высокий уровень свободных радикалов, истощающих антиоксидантную систему клетки. Показано, что в некоторые антиоксиданты, в частности, аскорбиновая кислота, могут вызывать регрессию клеток рака желудка [1]. Целью исследования было изучение цитотоксичности аскорбиновой кислоты в отношении клеток рака толстой кишки (линия HCT-116).

Препарат, растворяли в фосфатном буфере (pH = 7,4), добавляли в лунки предварительно засеянного 96-луночного планшета с клетками линии HCT-116 (5000 кл/мл) в различных концентрациях, инкубировали при 37 °C и 5 % CO_2 в течение 24 ч. Затем проводили оценку жизнеспособности клеток с помощью MTT теста. Для этого добавляли к клеткам 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид (MTT-реагент), растворенный в фосфатном солевом буфере в концентрации 0,5 мг/мл, и инкубировали в течение 3 ч при 37C до формирования внутри клеток, видимых под световым микроскопом фиолетовых кристаллов формазана, которые затем растворяли в ДМСО. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре с планшетным ридером Thermo Scientific при длине волны 570 нм (620 нм – референтная длина волны). По полученным данным рассчитывали процент жизнеспособных клеток (таблица 1) и строили график зависимо-

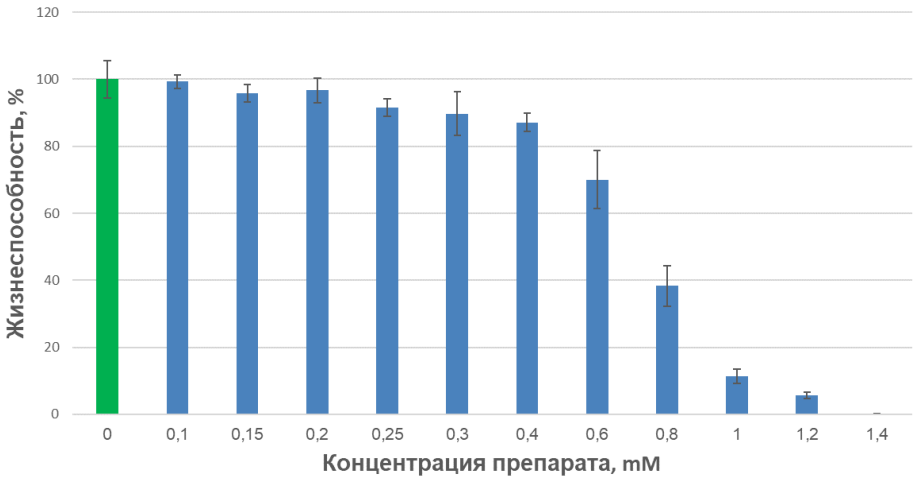


Рис. 1. *Оценка цитотоксического воздействия аскорбиновой кислоты на опухолевые клетки линии HCT-116*

Таблица 1. Результаты МТТ теста по оценке воздействия аскорбиновой кислоты на культуру клеток HCT-116

Концентрация препарата, мМ	**0**	**0,1**	**0,15**	**0,2**	**0,25**	**0,3**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**	**1,2**	**1,4**
Оптическая плотность, отн. ед.	1,74	1,73	1,67	1,69	1,6	1,57	1,53	1,24	0,71	0,25	0,16	0,06
Относительная жизнеспособность, %	100	99	96	97	92	90	87	70	38	11	6	0
Станд. откл., rSD, %	5	2	3	4	3	6	3	9	6	2	1	0

сти выживаемости от конценрации препарата (рис. 1).

Согласно данным МТТ-теста, число жизнеспособных клеток при контакте аскорбиновой кислоты с HCT-116 в более низких концентрациях (0,1–0,4 мМ) существенно не отличалось от числа контрольных клеток (87–99 % от уровня контрольной группы). При более высоких концентрациях (0,8–1,4 мМ) отмечено выраженное снижение жизнеспособности опухолевых клеток, что отражает цитотоксическое действие аскорбиновой кислоты. Наблюдаемые токсические свойства объясняются возможным прооксидантным действием аскорбат-аниона [2]. Выявленные эффекты аскорбата, зависят от концентрации вещества, чувствительности клеток и вероятно химического состава микроокружения, в первую очередь присутствия ионов переходных металлов.

Заключение

В ходе исследования действия аскорбиновой кислоты в отношении линии клеток рака толстой кишки HCT-116 был выявлен ее дозозависимый цитотоксический эффект. Для оценки потенциала соединения как возможного фармакологического препарата необходимы дальнейшие исследования на других культурах клеток *in vitro* и в экспериментах *in vivo*.

Список литературы

1. *Feig D. I., Reid T. M., Loeb L. A. Reactive oxygen species in tumorigenesis // Cancer research, 1994. – V. 54. – № 7. – Supplement. –P. 1890–1894.*

2. *Лосенков И. С., Плотников Е. В., Епимахова Е. В. Цитотоксический и прооксидантный эффекты аскорбата лития in vitro // Сибирский вестник психиатрии и наркологии, 2018. – Т. 1. – № 98. – С. 24.*

ПОЛУЧЕНИЕ Fe-Mn-Zn-ШПИНЕЛЕЙ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

Д. Д. Ляхов[1], А. В. Гладышкина[1], А. В. Сергеева[2]
Научный руководитель – педагог дополнительного образования А. В. Гладышкина[1]

[1]ГАНОУ ВО «Региональный центр «Орион»
394026, Россия, Воронеж, просп. Труда, 65, корп. 2, kontrra@mail.ru

[2]Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН
683009, Россия, Камчатский Край, г. Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа 9, anastavalers@gmail.com

Соединения состава $(Fe, Zn, Mn)_3O_4$ с кубической решеткой, относящиеся к классу шпинелей, являются перспективными для очистки вод от тяжелых металлов. В связи с этим актуальным является вопрос о разработке простых и экономически целесообразных, экспрессных методов синтеза данных шпинелей. В рамках работы были получены твердые растворы в диапазоне составов $Fe_2(Zn, Mn)O_4$ по нижеописанной методике.

Синтез нано феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ проводили методом соосаждения по реакции:

$$2FeCl_3 + 0{,}7Mn(NO_3)_2 + 0{,}3Zn(NO_3)_2 + 8NaOH = Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4 + 6NaCl + 2NaNO_3 + 4H_2O$$

Смешивали растворы солей с избытком щелочи, при нагревании на водяной бане. Далее суспензия промывалась дистиллированной водой и высушивалась в сушильном шкафу при температуре около 100 °C, образец измельчали [2].

Дифрактограмма была записана с помощью рентгеновского дифрактометра Max XRD-7000 (Shimadzu) в диапазоне 6–65 °2 , с шагом 0,1 °2 θ, скорость сканирования 2 град/мин, что эквивалентно выдержке в точке 3 с (Аналитический Центр ИВиС ДВО РАН).

Рамановский спектр был получен на рамановском спектрометре Confotec Duo, лазер 532 нм, мощность 70 %, на базе «Регионального центра «Орион».

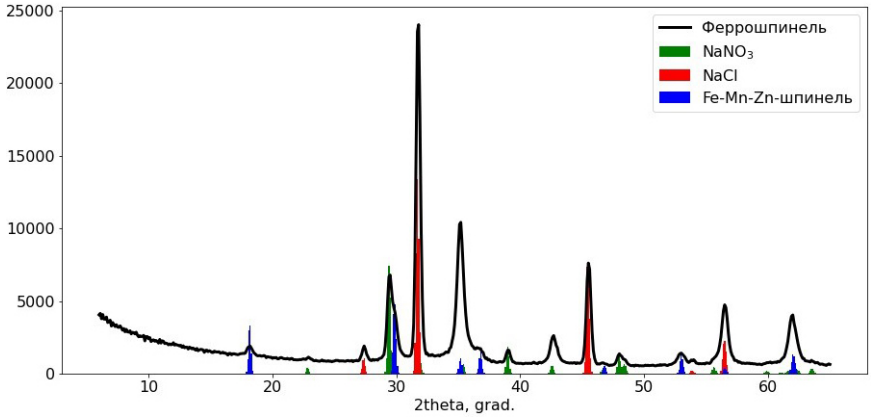


Рис. 1. *Дифрактограмма осадка феррошпинели*

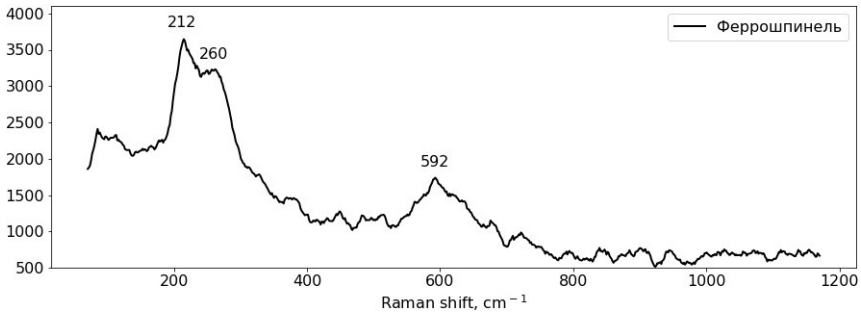


Рис. 2. *Рамановский спектр шпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (рамановский спектрометр Confotec Duo, лазер 532 нм, мощность 70 %)*

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана рентгенограмма осадка, помимо феррошпинели зафиксированы нитрат и хлорид натрия. Параметр а ячейки феррошпинели оказался равным 8,461 Å.

На спектре фиксируется три пика, 212, 260, 592 $см^{-1}$, отвечающие шпинельной фазе.

Вывод

Экспрессным методом получена феррошпинель состава $Fe_2(Mn_xZn_{1x})O_4$ с $x \approx 0{,}46$, что близко к составу водного раствора. Чаще всего для шпинелей характеристическими являются пики в районе 180–260 $см^{-1}$; 400–430 $см^{-1}$; 650–700 $см^{-1}$ [1], что согласуется с нашими данными.

Список литературы

1. *Vozniuk O. Chemical-Loop Approach in Bio-Alcohols Reforming. Дисс. докт. хим. наук. – Болонья, Болонский университет, 2017. – 229 с.*
2. *Ларионов М. И., Грибанова Е. В., Егоров А. Н. Адсорбционные свойства магнитной нано феррошпинели и сорбентов на ее основе // Журнал прикладной химии, 2015. – Т. 88. – № 11. – С. 1555–1562.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛАНЦЕВ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Дж. С. Мазманян[1], Г. Б. Папян[2], С. В. Мазманян[2]

Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» С. В. Мазманян

[1]Колледж Национального Политехнического Университета Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105

[2]ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн»
0308, Армения, Котайкская облость, г. Раздан, ул. Горцаранаин 1

В данной работе исследованы сланцы Иджеванского и Джаджурского месторождения Республики Армения.

Горючие сланцы из себя представляют органические вещества содержащие породы, которые пригодны для горения [1], или из этих пород можно извлечь смолу или другие химические вещества.

Чтобы понять полную картину нужно полностью исследовать эти породы [2, 3].

В таблицах 1 и 2 приведены технические параметры сланцев Джаджурского и Иджеванского месторождения.

Из таблиц 1 и 2 виднеется, что рабочая влажность этих двух проб составляет соответственно 10,7 и 9,6.

Из теплотехнических свойств исследованы теплота и температура сгорания. Для сланцев большую роль играет зольность, которая в двух пробах очень высока, результаты приведены в таблице 1.

Разносторонние исследование этих двух проб будут проводится в дальнейшем, а в таблице 3 приведены результаты энерготехнологических показатели двух сланцевых проб.

Таблица 1. Технические параметры сланцев Джаджурского и Иджеванского месторождения

Месторождение	W		A		V		$S^A_{общ}$	$(CO_2)^A_{карб}$
	$W^{раб}$	$W^{Р}$	$A^{раб}$	$A^{Р}$	$V^{Р}$	$V^{сгр}$		
Джаджурское	10,7	4,3	63,8	71,5	19,02	84,06	1,78	6,06
Иджеванское	9,6	4,2	64,0	72,9	20,0	87,0	1,06	6,1

Таблица 2. Технические параметры сланцев Джаджурского и Иджеванского месторождения

Месторождение	К, %	Q, ккал/кг		Т сгор.	Битум А, %
		$Q_б^Р$	$Q_б^{сг}$		
Джаджурское	3,6	900	7282	290	7,5
Иджеванское	4,0	930	7356	306	7,4

Таблица 3. Энерготехнологические показатели сланцевых проб

Месторождение	ЗМ, %	V^{p}, %	К, %	V, %
Джаджурское	22,5	18,4	2,09	85,2
Иджеванское	25,9	19,8	3,03	86,1

Из всех результатов можно сделать выводы, что обе пробы не пригодны для прямого сгорания, и их можно использовать как продукты для полукоксования, или коксования [1].

Исследовательская группа выражает благодарность руководству и владельцем ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» за помощь в исследовательских работах.

Список литературы

1. *Файнберг В. С. «Проблемы и перспективы сланцевой технологии за рубежом». Металлургический обзор, 1981.*
2. *ГОСТ 147. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания.*
3. *ГОСТ 1928. Сольвент каменноугольный.*

ПРОЦЕСС ПОЛУКОКСОВАНИЕ СЛАНЦЕВ ИДЖЕВАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Дж. С. Мазманян[1], Г. Б. Папян[2], С. В. Мазманян[2]
Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» С. В. Мазманян

[1]Колледж Национального Политехнического Университета Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105

[2]ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн»
0308, Армения, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцаранаин 1

Одним из направления использование низкокачественных твердых горючих материалов является процесс полукоксования [1, 2].

В данной работе приведены результаты полукоксования сланцев Иджеванского месторождения.

На рисунке 1 приведена кинетическая кривая подогрева реторты "Фишера"

Результаты полукоксования приведены в таблице 1

Выход веществ в процессе полукоксования в прямую зависит от скорости термического процесса.

В таблице 2 представлены результаты влияния размеров куска на выход веществ получаемые в процессе полукоксования

Исследование процесса полукоксования Иджеванских сланцев еще продолжается. По полученным результатом получить полную картину и что ни будь говорить о том, как и в каких производствах его применять еще преждевременно.

Выражаем благодарность руководству ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» и следователям Института «Общей и неорганической химии» НАН РА за помощь в проведения исследовательской работы.

Таблица 1. Выход веществ процесса полукоксования сланцев Иджеванского месторождения, %

$W^{ш}$	Сухой остаток	Конденсат	Первичный газ	Первичная смола
4,32	78,90	11,01	18,26	4,10

Таблица 2. Влияние размеров куска на выход веществ в процессе полукоксования

Размеры частиц, мм	Выход, %		Количество летучих веществ
	Первичная смола	Полукокс	
20–30	10,5	41,8	8,8
30–40	9,9	41,3	8,0
40–50	9,4	42,4	9,3
50–60	9,1	44,6	9,6
60–100	8,9	45,3	10,2
100–120	8,3	45,5	10,4

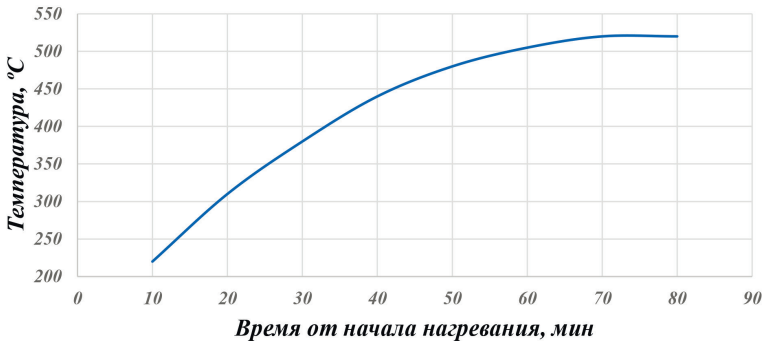


Рис. 1. *Кинетическая кривая подогрева реторты «Фишера»*

Список литературы

1. *Богданов Н. Н. Полукоксование и газификация торфа. – Москва, Ленинград: ГОСЭНЕРГОИЗДАТ, 1947. – 268 с.*
2. *Гинзбург Д. Б. Газификация низкосортного топлива. – Москва: Государственное издательство литературы по строительным материалом, 1953. – 173 с.*

ЦЕМЕНТЫ СПЕЦИАЛНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ООО «РАЗДАН ЦЕМЕНТ КОРПОРЕЙШН» И СУХИХ ОСТАТКОВ ПРОЦЕССА ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦЕВ ИДЖЕВАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Дж. С. Мазманян[1], А. А. Саргсян[2], Ж. В. Яникян[3], Г. Б. Папян[4], С. В. Мазманян[4]
Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории
ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» С. В. Мазманян

[1]Колледж Национального Политехнического Университета Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105

[2]Национальный университет архитектуры и строительства Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105

[3]№ 3 старшая школа им. М. Абегяна ЕГУАС
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105

[4]ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн»
0308, Армения, Котайкская облость, г. Раздан, ул. Горцараиаин 1

На сегодняшний день необходим новый подход к технологии производства бетонов, поэтому наряду с повышением требований к основным их составляющим повышается уровень требований к минеральным добавкам для бетонов и растворов [1–3].

Таблица 1. Процентное соотношение компонентов в цементе

Название компонентов	Количество
Клинкер	89,0
Гипсовой камень	1,0
Сухие остатки	8,0
Супер пластификатор СП-4	2,0

Объектом исследования являются – портландцементы специального назначения с повышенными прочностными свойствами.

В таблице 1 представлен вещественный состав портландцемента.

В таблице 2 приведены результаты физика-механических исследовании цементов.

Полученные результаты демонстрируют значительную эффективность технологии механохимической обработки. Об этом говорит и гранулометрический состав, и дисперсность портландцемента (определение выполнены на приборе LA -950 фирмы HORIBA), результаты приведены в таблице 3.

Из результатов, приведенных в таблицах 2 и 3 можно сделать следующие выводы:

Таблица 2. Результаты физика-механических исследовании цементов

Нормальная густота цементного теста	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности, МПа			
	начало	конец	при изгибе		при сжатии	
			2 суток	28 суток	2 суток	28 суток
18,7	0–42	2–50	6,96	8,6	30,3	77,7

Таблица 3. Гранулометрический состав и дисперсность портландцемента

Гранулометрический состав, мкм	0–10	10–40	40–80
Абсолютное содержание частиц, %	40,44	32,22	2,02

- Сухие остатки процесса полукоксования могут служить добавкой в процессе помола портландцемента;
- По своим физикомеханическим свойствам данные цементы могут применятся в качестве цемента специального или особого назначения;
- Количество выбросов CO_2 на тонну может составить около 900 кг;
- Затраты топлива на тонну цемента может составить около 160 кг (для подсчета базового цемента взята мокрый способ производства).

Исследовательская группа во главе научного руководителя выражает благодарность владельцев и руководству ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн», за всестороннюю поддержку в момент проведения исследовании.

Список литературы

1. *ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – М.: МНТСК, 2001. – 52 с.*
2. *Рояк С. М. Специальные цементы / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с.*

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СНЕГОВОГО ПОКРОВА г. ТОМСКА

М. С. Миронов
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОКД ТПУ А. Н. Вторушина
МБОУ Лицей при ТПУ
634028, г. Томск, maks_mironov_70@mail.ru

На качество воздушной среды в современном мире огромнейшее воздействие оказывает антропогенная деятельность. В городской среде влияние человека на атмосферу выражено наиболее пагубно. Основными источниками ежедневного негативного воздействия на атмосферу городов являются автотранспорт и различные производственные объекты. Для оценки качества состояния воздушной среды на территории нашей страны действуют системы экологического мониторинга.

Подразделениями ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования» по г. Томску с определенной периодичностью осуществляется надзор за состоянием городской атмосферы. Для этого производится отбор проб воздушной среды на постах сети мониторинга города и их дальнейший анализ.

В данной работе было проведено исследование загрязненности снегового покрова для выявления влияния техногенных объектов на загрязнённость воздуха в городе Томске.

В зимних условиях уровень загрязнения воздушной среды опосредованно можно оценить по загрязненности снегового покрова, поскольку выпадение осадков и процесс «сухого» осаждения являются основными механизмами самоочищения атмосферы.

В данной работе пробы снегового покрова были отобраны с учетом розы ветров, существующих постов контроля и сосредоточения производственных объектов.

Мониторинг снегового покрова вёлся по 3-ём показателям: кислотность, электропроводность, концентрация взвешенных частиц. Показатель кислотности снегового покрова ха-

рактеризует уровень кислотности/щелочности выпадающих осадков и зависит от состава воздушной среды. Этот показатель весьма важен, так как может значительно влиять на реакцию среды почвы после таяния снега. Показатель кислотности напрямую влияет на развитие растений и способность корнями усваивать питательные вещества. Для водных объектов прямое воздействие выражается в нарушении регуляции осмотически-активных веществ в организмах, работы ферментов, газообмена через дыхательные поверхности. Косвенное воздействие повышенной кислотности почв и водных объектов выражается в повышении концентрации тяжёлых металлов из-за катионного обмена с донными осадками или почвенными структурами; снижается качество и разнообразие доступных для различных организмов источников пищи.

Показатель электропроводности может быть использован для оценки суммарного загрязнения снегового покрова. Концентрация взвешенных частиц – показатель, характеризующий загрязнённость снега твердыми веществами.

Для оценки уровня загрязнения пробы снегового покрова отбирались в соответствии с [1]. Отбор проб проводился на расстоянии 20–25 метров от дорог, методом конверта, при этом верхний 5 сантиметровый слой снега снимался, высота и диаметр шурфа снега оставались постоянными. Далее проводилось снеготаяние и дальнейший анализ водных проб.

Кислотность проб определялась методом потенциометрии с использованием комбинированного датчика. Электропроводность проб определялась методом кондуктометрии. Для определения концентрации взвешенных веществ, определенный объем водной пробы пропускался через бумажный фильтр. Масса фильтра фиксировалась при помощи аналитических весов до и после фильтрации пробы [2].

В результате проведенных исследований можно говорить, что результаты анализа проб снегового покрова коррелируют с результатами анализа воздушной среды разных районов города. Было зафиксировано превышение концентрации взвешенных веществ в Советском районе г. Томска. Показатель кислотности для всех проб не показал превышения установленного норматива. Поскольку показатель электропроводности характеризует общее количество загрязняющих веществ, то можно установить лишь корреляцию по уровню загрязненности снежного покрова разных участков города.

Таким образом, в данной работе была проведена оценка качества снегового покрова, полученные результаты сопоставлены с результатами мониторинга качества воздушной среды и источниками техногенной нагрузки на территории города.

Список литературы

1. *РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://kodeks.lib.tpu.ru/docs.*
2. *РД 52.04.893-2020 Массовая концентрация взвешенных веществ в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений гравиметрическим методом [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://kodeks.lib.tpu.ru/docs.*

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ КАРТОНА В СРЕДСТВО ДЛЯ РОЗЖИГА

А. С. Нехорошев
Научный руководитель – учитель высшей категории К. Н. Сеник
МБОУ «Центр образования № 7 им. Дунина-Горкавича А. А.»
628007, г. Ханты-Мансийск, ул. Строителей, д. 90б, school7.hm@yandex.ru

Сегодня для всей России остро стоит проблема накопления отходов. Решить эту проблему можно только организовав повторное использование основной массы отходов для производства полезных для человека продуктов. Отходы бумаги и картона составляют внушительную долю из всех твердых бытовых отходов – около 30 % [1]. При этом в некоторых регионах отсутствуют крупные производства, способные использовать значительные количества макулатуры в качестве

сырья. В связи с этим не вызывает сомнений актуальность разработки способов переработки макулатуры в продукт широкого потребления. Цель работы заключалась в разработке коммерческого продукта и технологии его производства, в которой бывший в употреблении картон используется в качестве основного промышленного сырья. Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Подготовить обзор продуктов, которые могут быть получены в результате переработки отходов картона и предложить коммерчески перспективное направление его переработки.

2. Изучить свойства картона, бывшего в употреблении, разработать технологию его переработки в коммерческий продукт, получить опытные образцы продукта переработки отходов картона и изучить его потребительские свойства.

3. Оценить экономическую эффективность разработанной технологии переработки отходов картона.

Основными материалами композиционного состава бумаги и картона являются: целлюлоза, древесная масса, наполнитель (каолин, мел) и клей [2]. Значительная часть макулатуры представлена отходами потребления гофрированного картона. Оценив свойства и известные направления переработки отходов картона [3], в качестве наиболее эффективного направления была предложена переработка отходов картона в средство для розжига.

Объектом исследования являлся картон гофрированный, бывший в употреблении. Из оборудования и приборов в работе использовались сушильный шкаф, муфельная печь, термометр электронный, весы электронные, эксикатор и электроплитка. Исследование опытных образцов производили согласно методике технического анализа топливных углей [4]. В ходе экспериментов определяли общую влажность, зольность, выход летучих соединений, по результатам которых по формуле Д. И. Менделеева рассчитывали теплотворную способность отходов картона и полученных опытных образцов. Для улучшения горючих свойств картона и его защиты от влаги было решено пропитывать картон нефтяным парафином.

В результате проведенных экспериментов были получены опытные образцы продукта переработки отходов картона и изучены его потребительские свойства. Было установлено, что предварительная сушка и обработка расплавом парафина в количестве 15 % увеличивает его теплотворную способность картона в 1,56 раза, а также обеспечивает ему надежную защиту от влаги и безопасность применения в качестве средства для розжига. Оценка экономической эффективности разработанной технологии показала, что организация производства средства для розжига позволит создать 4 рабочих места и перерабатывать 48 тонн отходов картона в год с валовым доходом 10 млн. руб. Срок окупаемости производства составит 1 год.

Список литературы

1. *Свиточ, Н. А. Еще раз о пользе макулатуры, или не выбрасывайте старую бумагу / Н. А. Свиточ, Т. Г. Шимко // Твердые бытовые отходы, 2014. – № 4 (94). – С. 38–42.*
2. *Гаев Ф. Ф. Свойства и классификация макулатуры. – Текст: электронный // Отходы.Ру: Отраслевой портал, 2005. – URL: https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=312 (дата обращения: 30.09.2021).*
3. *Гаев Ф. Ф. Малотоннажные технологии переработки макулатуры. – Текст: электронный // Отходы.Ру: Отраслевой портал, 2005. – URL: https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=316 (дата обращения: 30.09.2021).*
4. *Петренко С. И. Технический анализ твердого топлива. Издательство Львовского университета, 1955.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА БИОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ДРОЖЖЕЙ

В. В. Полякова, Р. И. Коченовский, Д. С. Пухнярская
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, polyakova-05@list.ru

Литий и его соединения находят применение во многих областях науки и техники [1]: аккумуляторные батареи – 45 %, керамика и стекло – 26 %, масла и смазки – 7 %, полимеры – 4 %, компоненты для ядерных и энергетических реакторов – 3 %, дезинфицирующие средства – 2 % и прочее. Также следы лития встречаются в большинстве биологических тканей, минеральных источниках, почве.

В основном, соли лития находят применение в медицине. Особенностью солей является то, что в биологических жидкостях ион лития находится обычно в свободном состоянии, это обусловливает высокую способность проникать в ткани и клетки, поэтому после введения их в небольших количествах, они появляются в мозге уже через 15 минут [2]. Под влиянием лития проходит множество нейрохимических процессов, что может лежать в основе лечения при психических заболеваниях. Однако, в последнее время установлено, что соли лития, в зависимости от концентрации, могут обладать антибактериостатическими и цитопротекторными свойствами в отношении микроорганизмов [3], что представляет интерес для биотехнологии и пищевой микробиологии.

Целью данного исследования является изучение влияния органических солей лития на биохимические процессы дрожжей.

В качестве объекта исследования в данной работе в роли микроорганизмов были выбраны дрожжи, так как они очень широко используются в пищевой промышленности, например, в хлебопечении, виноделии, пивоварении, квасоварении [4].

Для изучения жизнеспособности дрожжей были использованы дрожжи хлебопекарные быстродействующие «Саф-Момент». В качестве органических соединений были выбраны литиевые соли пировиноградной и янтарной кислот в концентрациях, ммоль/л: 1,28; 12,77; 21,28.

Изучение влияния органических солей лития на дрожжи проводили в водной среде и физиологическом растворе с добавлением источника питания – сахарозы. Контролем служила проба без добавления органических солей лития. Культивирование проводили в течение 10 мин в термостате-шейкере WiseCube WIS-20R при температуре 37 °С со скоростью перемешивания 100 об/мин.

Полученные результаты фиксировали визуально с помощью добавления индикатора – метилового оранжевого. Измеряли значение водородного показателя в каждой пробе с помощью pH-метра 150 МИ. Жизнеспособность дрожжей проверяли с помощью микроскопирования на микроскопе Carl Zeiss Primo Star, подсчет клеток проводили с использованием камеры Горяева.

Установлено, что добавление органических солей лития в питательную среду дрожжей влияет на их биохимические процессы. В водной среде с увеличением концентрации пирувата лития возрастает значение водородного показателя за счет образования угольной кислоты в среде, при этом количество жизнеспособных клеток уменьшается. В физиологическом растворе пируват лития проявляет цитопротекторные свойства на клеточную стенку дрожжей, так как количество жизнеспособных клеток увеличивается, при этом параллельно происходит их ускорение биохимических процессов.

Список литературы

1. *Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В. Литий, его химия и технология. – М.: Химия, 2012. – 198 с.*
2. *Лещинский Л. А., Петров Н. М. // Казанский медицинский журнал, 1972. – Т. 53. – № 5. – С. 72–76.*
3. *Chernova A., Pukhniarskaia D., Biryukov M., Plotnikov E. Influence of lithium salt on Escherichia coli growth and viability // Industrial Biotechnology, 2022. – Vol. 18. – № 1. – P. 32–37.*
4. *Аркадьева З. А., Безбородов А. М., Егоров Н. С. Промышленная микробиология. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 414–438.*

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА НА АДГЕЗИЮ КЛЕТОК

Д. С. Рожкова
Научный руководитель – к.т.н. Д. В. Кудашов
МБОУ средняя школа № 9
г. Выкса

Увеличение смачиваемости поверхности за счет изменения площади контакта поверхности имплантата с биологическими тканями и жидкостями создает благоприятные условия для молекулярной адгезии и пролиферации клеток, ведет к быстрой остеоинтеграции имплантата в организме без образования тромбов [1].

В настоящем исследовании на тему «Влияние модификации поверхности титана на адгезию клеток» приводится обзор зависимости адгезии клеток от шероховатости поверхности, а также представлено описание практических экспериментов по модифицированию титановых поверхностей и измерению угла смачиваемости.

Таким образом, целью проектной работы стало экспериментальное модифицирование поверхности титана с целью изучения влияния шероховатости его поверхности на адгезию клеток костной ткани.

Задачи

1. Изучить свойства титана и определить его преимущество перед другими металлами, основываясь на биосовместимости.
2. Экспериментально доказать влияние шероховатости поверхности на остеоинтеграцию и адгезию клеток, изучая смачиваемость поверхности.

Актуальность работы состоит в том, что клетки костной ткани, взаимодействуя с титановыми имплантами, могут вызывать их отторжение и образование тромбов. Для улучшения остеоинтеграции очень важна поверхность импланта. Чтобы на ней отложился фибрин и процесс регенерации проходил успешно, она должна обладать достаточной смачиваемостью.

Титан – идеальный металл для имплантологии. Самым ценным качеством титана является его высокая устойчивость к коррозионным воздействиям и гипоаллергенность.

1. Гидрофильность поверхности является важной характеристикой биосовместимости материала, так как наблюдается повышенная способность поверхности импланта взаимодействовать с биологическими жидкостями.

2. Шероховатость поверхности еще один важный параметр для импланта. Развитый рельеф способствует тому, что неровности на поверхности служат своего рода сцеплением между новообразованной костной тканью и поверхностью самого импланта.

Суть предлагаемого решения: модификация поверхности титана с помощью механической обработки и с помощью травления в кислоте.

1. Увеличение шероховатости поверхности с помощью **механической обработки**. Обработка титановой поверхности мелкозернистыми абразивами производилась с помощью шлифовально-полировального станка. Шлифовка крупнозернистыми – вручную.

По окончании данных экспериментов, мною было замечено, что с увеличением размера зерна наждачной бумаги, возрастает и получаемая на поверхности титана шероховатость.

2. **Травление титана** значительно изменяет морфологию поверхности. Химический раствор пираньи представляет собой смесь сильной кислоты с пероксидом водорода (H_2SO_4/H_2O_2) и является хорошим травителем.

Смачиваемость поверхности напрямую зависит от шероховатости поверхности и измеряется методом определения контактного угла. Рассчитать угол смачивания можно с помощью вычисления косинуса угла по формуле [2]:

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

где d – диаметр капли, мм; h – высота капли, мм; θ – краевой угол смачивания.

В ходе проведения модификации поверхности опытным путем были получены следующие выводы:

1. Подтверждено, что модифицирование титановых поверхностей химическим травлением или механической обработкой ведет к гидрофилизации поверхности.
2. Установлено, что комбинация нескольких способов модифицирования поверхности титана, повышает смачиваемость, делая поверхность супергидрофильной.

Список литературы

1. *Fabrication of biomimetic resorption lacunae-like structure on titanium surface and its osteoblast responses / Fangjun Huo, Weihua Guo, Hoa Wu.*
2. *Стабильность структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных биосовместимых сплавов Ti–Nb–Zr и Ti–Nb–Ta с памятью формы / Шереметьев Вадим Алексеевич.*

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ КАК МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННО-КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СИНТЕЗИРОВАННОГО ЛАКТИДА-СЫРЦА

А. С. Субботина

Научный руководитель – младший научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ А. Л. Зиновьев

МБОУ Лицей при ТПУ г. Томска

634050, Россия, г. Томск, ул. аркадия Иванова, 4, subas2005@mail.ru

С каждым годом спрос на производство биоразлагаемых пластиков увеличивается, это связанно со способностью данных полимеров разлагаться под действием физических факторов и микрооорганизмов до элементарных соединений, таких как метан, вода, углекислый газ, биомассу и неорганические частицы.

Одним из самых изученных и распространенных представителей биоразлагаемх полимеров является – полимолочная кислота (ПМК) [1]. Данный термопластичны полимер используется в товарах широкого потребления, в аграрной промышленности и медицине, так как абсолютно безопасен для человека и окружающей среды.

Полимолочную кислоту высокой молекулярной массы получают путем полимеризации мономера – лактида [2]. Полимеризация лактида происходит с раскрытием цикла с различными гетерогенными катализаторами в растворе или в виде суспензии. Однако на чистоту полимера и молекулярную массу полимера будет влиять чистота мономера. Основными веществами, загрязняющие лактид, являются: молочная кислота и её низшие олигомеры. Контроль чистоты лактида является стадией определяющей свойства получаемого полимера.

Для аналитики чистоты лактида необходимо точные качественно-количественные методы анализа. Один из таких методов является газо-жидкостная хроматография.

Таблица 1. Режимы термостатирования

ПИД	290 °C
Испаритель	240 °C
Термостат колонки	от 60 °C до 230 °C

Для данного исследования применялась система газовой хроматографии «Хромос ГХ-1000», оборудованный ПИД детектором. Разделение анализирующих проб проводилось на капиллярной-хроматографической колонке SGE BP21 (30 м × 0,25 мм). Эффективное разделение компонентов осуществлялась за счёт неподвижной фазы, представляющая собой полиэфирную пленку, внутри пространства капиллярной колонке. В качестве газа-носителя использовался азот.

Для количественного анализа использовался лактид, синтезированный в ТПУ, он применялся для построения градуировочного графика. Для градуировки приготавливались растворы лактида, растворенного в этилацетате (ВЭЖХ), с концентрацией: 1 мг/мл, 1,5 мг/мл, 2 мг/мл, 2,5 мг/мл, 3 мг/мл.

Режим термостатированы испаритель, детектора и колонки представлены в таблице 1.

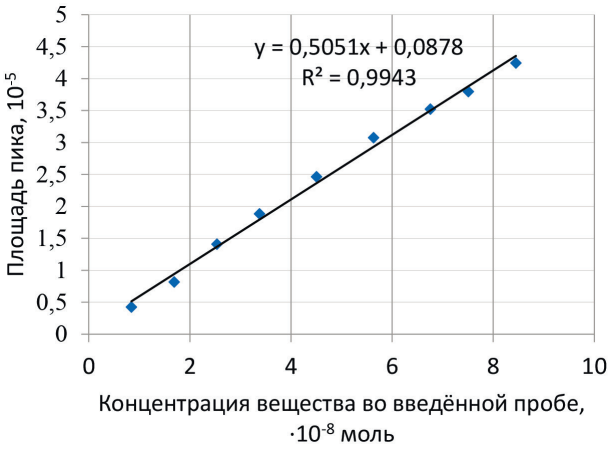


Рис. 1. *Градуировочный график для количественного определения лактида*

Полученный градировочной график представлен на рисунке 1.

Как видно из представленного графика среднеквадратичное отклонение (R^2) составляет всего 0,99943, что говорит о низком отклонении от линии тренда и высокой точности полученных результатов.

Для проверки работоспособности калибровки был проведено анализ лактида-сырца с неизвестным содержанием, полученный результат был сопоставлен с результатам содержания лактида в лактиде-сырце полученного из ^{1}H ЯМР спектра, отклонение составило 3 %, что говори о высокой точности составленного калибровочного графика.

Список литературы

1. *Shalaby S. W. Absorbable and biodegradable polymers / S. W. Shalaby, K. J. L. Burg. – Washington, 2004. – 305 c.*
2. *Yoo D. K. Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure, and Catalyst / D. K. Yoo, D. J. Kim // Macromolecular Research, 2006. – C. 510–516.*

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А. С. Таратунина, А. Д. Левковский, Л. А. Васильева
Научный руководитель – младший научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ А. Л. Зиновьев
МБОУ Лицей при ТПУ г. Томска
taratunina05@mail.ru

Полимерные материалы окружают нас повсюду. С каждым годом объемы производимых полимеров увеличиваются, отсюда возникает вопрос об их утилизации. Далеко не все полимеры, используемые человеком, являются биоразлагаемыми. После их использования, они могут сохраняться в окружающей среде еще сотни лет. Для решения проблемы аккумулирования пластиковых отходов появилась необходимость повсеместного внедрения биоразлагаемых полимеров и композитов на их основе в повседневный обиход.

В литературных источниках встречается определение биоразлагаемости полимеров. Один из пунктов данного определения гласит, что скорость накопления полимерной массы в окружающей среде должна быть меньше скорости разложения эквивалентного количества пластика в естественных условиях.

Одним из наиболее перспективных и широко изученных биоралагаемых пластиков является полимолочная кислота, которая нашла свое применение в различных отраслях деятельности человека, в том числе и в качестве сырья для одноразовой упаковки.

Так же из литературных источников известно, что существует огромное количество композиционных биоралагаемых материалов, которые синтезируются при использовании полимерной матрицы из полимолочной кислоты. Один из самых перспективных из них, для упаковки, является композиционный материал полученный с применением крахмала в качестве композитобразователя. Крахмал вносят для ускорения процесса биоразлажения полимерной матрицы в естественных условиях. Но нами не было найдено данных по зависимости между содержанием крахмала в полимолочной кислоте и модулем Юнга.

Таким образом, перед нами была поставлена задача исследовать полимер-полимерную композицию на основе полимолочной кислоты, как полимерной матрице, и крахмала, как композитобразователя и его влияние на модуль Юнга.

Синтез композиции проводили методом экструзии. В нашем исследовании использовался двухшнековый экструдер фирмы Rondol. Выбор двухшнекового экструдера обусловлен наибольшей его эффективностью в процессе смешивания, при сравнении с одношнековыми экструдерами. Температурный режим экструзии в первой зоне – зоне питания, составлял 80 °C. Зоны с первой по четвертую – зоны смешения, 170–175 °C, соответственно. В пятой зоне – зоне фильеры, 170 °C, что необходимо для сохранения геометрической формы изделия. Темпера-

турный режим был подобран нами для данного композиционного материала эмпирическим путем. Форма изделия после экструзии – пруток диаметром 1,75 мм.

Измерения модуля Юнга проводили на универсальной разрывной машине Gotech AI-7000. Для закрепления образца композиционного материала нами использовались пневматические фиксаторы, обеспечивающие возможность предотвращения разрушения испытательного изделия до достижения предела прочности. Скорость траверсы составляла 2 мм/мин.

В таблице приведены значения модуля Юнга и максимальное линейное удлинение полученных образцов с различной концентрацией крахмала. Отсюда можно сделать вывод, что внесение крахмала в количестве 1 % масс. позволяет достичь наиболее оптимального соотношения между относительным линейным удлинением и модулем Юнга, и, как следствие, отличается высокой степенью жесткости и способен сопротивляться растяжению при воздействии силы.

Таблица 1. Данные полученные при проведения физико-механических испытаний

Параметр \ Концентрация крахмала, %масс	0	1	2,5	5	7,5
Модуль Юнга, Мпа	27	36	30	28	23
Относительное линейное удлинение, %	37	30	21	18	17

Список литературы

1. *Bastioli C. Handbook of biodegradable polymers / C. Bastioli // Rapra Technology Limited, 2005. – 566.*
2. *Siracusa V. Biodegradable polymers for food packaging: a review / V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. Dalla Rosa // Trends in Food and Technology 19, 2008. – 634–643.*

ВЛИЯНИЕ СТУПЕНЧАТОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А. В. Татаринова, В. В. Чирикова, А. В. Никитина

Научный руководитель – д.т.н., профессор, г.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» А. А. Охлопкова

Специализированный учебно-научный центр – Университетский лицей
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова»
677000, Республика Саха (Якутия), город Якутск, улица Белинского, дом 58, alinatatarka08@gmail.com

В настоящее время большим спросом в машиностроении, медицине и во многих других наукоёмких отраслях промышленности используются полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1]. За счет своего химического состава и строения ПТФЭ обладает уникальными свойствами, не характерными для других полимеров [2].

Гипотеза: ступенчатое (увеличение количества стадий) прессование при получении образцов композиционных материалов приводит к улучшению прочностных характеристик материала.

Цель работы: определение физико-механические свойства ПКМ на основе политетрафторэтилена, полученных ступенчатым прессованием, и его влияние на значения характеристик материала.

Объекты и методы исследования. Объекты и методы исследования. Политетрафторэтилен марки ПН со средним размером части 90 мкм использовали в качестве полимерной матрице, наполнителем служил дисульфид молибдена Прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве образцов ПТФЭ и ПКМ получили по ГОСТ 11262-2017 на испытательной машине Autograf (Shimadzu, Япония). Плотность композитов получали методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139).

Технология получения образцов ПКМ. При прессовании и уплотнении порошка происходит удаление из него воздуха, во избежание образования в изделии раковин и пор рекоменду-

Таблица 1. Схема ступенчатого прессования

№	Образец	Удельное давление, МПа		
		1	2	3
1	ПТФЭ + 5 % MoS_2	500		
2		15		50
3		10	30	50

Таблица 2. Физико-механические свойства

№	$\sigma_{рр}$, МПа	$\varepsilon_{рр}$, %	ρ, г/см^3
1	22	574	2,24
2	24	456	2,21
3	24	510	2,21

Примечание: $\sigma_{рр}$ – прочность при разрыве, $\varepsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве, ρ – плотность.

ется снизить скорость перед смыканием пресса. Оптимальная нагрузка прессования варьируется от 25 до 75 МПа в зависимости от сложности профиля изготовляемого изделия. За базовое давление принимается 50 МПа [3].

Для определения влияния ступенчатого прессования на физико-механические свойства изделий были проведены исследования образцов, изготовленные при варьировании этого фактора по схеме, приведенной в таблице 1.

Ступенчатое прессование проводилось до достижения заданной нагрузки, с последующим увеличением давления. Выдержка при 50 МПа составляет 2 мин.

Обсуждение результатов. В таблице 2 представлены результаты исследования деформационно-прочностных свойств ПКМ.

В образцах № 2 и № 3, полученных ступенчатым прессованием, наблюдается некоторое повышение прочности при разрыве на 10 % при одновременном снижении относительного удлинения при разрыве на 20 % по сравнению с образцом без ступенчатого прессования. Плотность первого образца выше, чем у образцов № 2 и № 3 на 1,5 %.

Заключение. Выяснено, что изменение параметров прессования, введение ступенчатого прессования в процесс переработки ПКМ, приводит к увеличению прочности на 10 %, некоторому снижению эластичности и плотности относительно образца, полученного при прессовании с постоянной величиной удельного давления.

Список литературы

1. *Люкшин Б. А. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения / Б. А. Люкшин [и др.]; отв. ред. А. В. Герасимов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 311 с.*
2. *Бузник В. М. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов; под редакцией Н. З. Ляхов. – Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2005. – 260 с.*
3. *Рекомендации по применению фторопластовых композитов для уплотнительных устройств / О. А. Адрианова, А. В. Виноградов, Ю. В. Демидова [и др.]. – Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1988. – 56 с.*

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А. С. Троян

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

МАОУ Средняя общеобразовательная школа № 50 г. Томска
634012, г. Томск, ул.Усова, 68, aatroyan@tpu.ru

В последние годы темпы роста производства полимерных материалов неуклонно возрастают. Причем, наиболее быстро развивающимся сегодня является рынок полиэтилентерефталата (ПЭТ). Полиэтилентерефталат прекрасно подходит для изготовления различных пленок, упаковок и емкостей [1]. Увеличение спроса на производство упаковки из ПЭТ приводит к образованию большого количества отходов использованной тары и упаковки после истечения срока эксплуатации [2].

Вторичный материал на основе ПЭТ достаточно легко поддается переработке. В настоящее

время разрабатываются различные технологии рециклинга ПЭТ-материалов.

Цель работы заключалась в том, чтобы создать информационный стенд, отражающий путь рециклинга отходов ПЭТ (пластиковой тары) с использованием наиболее перспективного способа переработки.

Для достижения поставленной цели были выполнены ряд задач:

1. Определен объем образования отходов упаковки ПЭТ в России.
2. Выбран наиболее подходящий способ переработки ПЭТ.
3. Определены основные этапы переработки упаковки ПЭТ.
4. Определены области использования вторичного материала.

Для изучения способов переработки ПЭТ-флексов изучали химический (гидролиз) и термомеханический способы. Щелочной гидролиз измельченных ПЭТ-флексов осуществляли в присутствии водного раствора NaOH (5–20 %). При выборе интервала концентрации раствора щелочи руководствовались выбором низких концентраций, так как нейтрализация остаточного количеств NaOH в конечном итоге приведет к снижению потребления серной кислоты в конце реакции, и уменьшению стадий промывки ТФК для получения чистого продукта. В результате химического превращения продуктами гидролиза ПЭТ являются этиленгликоль и терефталевая кислота (ТФК). В качестве основных параметров для определения оптимальных условий использовали выход ТФК (%) и степень деградации ПЭТ (%). Оценить степень чистоты полученной ТФК можно с помощью ИК–спектроскопии, а чистоту – по температуре плавления. Температура плавления полученной ТФК составила 295–297 °С (температура плавление справочная – 300 °С).

Для получения регранулята термомеханическим способом осуществляли следующие стадии:

- измельчение ПЭТ-флексов;
- сушка измельченных ПЭТ-флексов (120 °С, 1,5 ч);
- экструзия (значения температур по зонам экструдера 230–250 °С, скорость вращения шнека – 60 об/мин;
- грануляция.

Получение гранул (для изготовления плиток) и нитки для 3Д-печати на основе ПЭТ-флексов осуществляли с использовванием двухшнекового лабораторного экструдера Rondol и гранулятора. Оптимальными значениями температур по центральным зонам экструдера является диапазон 220–240 °С, скорость вращения шнека – 50–60 об/мин. Предварительно осуществляли измельчение отходов ПЭТ и осушку измельченных хлопьев, для того чтобы избежать гидролитической деструкции материала. В качестве наполнителей использовали фракцию золы ТЭЦ (20–40 мкм) и рубленое стекловолокно в количестве 5–20 %. Плитки получали путем прессования гранул под давлением.

В России сегодня есть предприятия, которые способны перерабатывать ПЭТ-бутылки, в основном это переработка в волокно, нетканые материалы и другие продукты [3].

Результаты проделанной работы показали, что термомеханический метод самый получения ПЭТ-гранулята является наиболее распространенным и экономичным метод переработки ПЭТ-флексов. Он включает технологическую цепочку таких последовательных операций как очищение, сушка, плавление и гомогенизация, экструдирование и грануляция. Данный способ можно отнести к крупнотоннажному способу. Тогда как химический способ позволяет сделать процесс производства ПЭТ по замкнутому циклу, но требует больших затрат на его проведение.

Таким образом, для создания информационного стенда был выбран термомеханический способ переработки ПЭТ-отходов, который позволяет получать гранулят для изготовления материалов для строительства (кровля, покрытия, плитка), ПЭТ-волокно, нитки, пленки.

Вторичный ПЭТ обладает многочисленными преимуществами, которые позволяют считать его удобным материалом для 3D-печати. Изделия из ПЭТ прочны и устойчивы ко многим агрессивным средам.

Список литературы

1. *Алакаева З. Т. // Современные проблемы науки и образования, 2013. – № 3. – URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=9279 (дата обращения: 28.02.2022).*
2. *Керницкий В. И. // Полимерные материалы, 2014. – № 8. – URL: http://www.polymerbranch.com/magazine/magdocs/view/194.html/9279 (дата обращения: 28.02.2022).*
3. *Российские инновации: роль ПЭТ-индустрии в повышении конкурентоспособности отечественной пищевой промышленности // URL: https://www.sibur.ru/upload/iblock/710/7107fa6622da1e1579d19507f6f015d0.pdf (дата обращения: 28.02.2022).*

ЭФФЕКТ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ГИДРОГЕЛЯХ

С. А. Чередникова[1]

Научные руководители – аспирант ТПУ Е. А. Хан[2]; PhD, доцент ТПУ А. Ди Мартино[2]

[1]МБОУ Лицей при ТПУ
634028, Томск, ул. Аркадия Иванова, 4

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

В наше время существует множество разнообразных лекарств, абсолютно по-разному влияющих на организм человека в целом, при этом большинство из них либо негативно влияют на окружающую среду, разлагаясь по тысяче лет, либо не успевают дойти до цели своего таргетного воздействия, растворяясь в организме [1]. Это можно исправить, делая плёнки, которые будут покрывать эти формы лекарственных средств, усиливая и пролонгируя их свойства. Максимально эффективным вариантом будет делать их из биополимеров, т. к. они легко возобновляемы в живой природе, довольно доступны и биологически безопасны.

Целью работы было разработать лекарственную форму на основе целлюлозы и других биополимеров для пролонгированного действия лекарственного вещества.

Для начала мы приготовили саму плёнку в количестве двух штук из двух видов целлюлозы и пары связующих компонентов (карбоксиметилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, поливинилпирролидон, глицерин, лимонная кислота и вода), затем ввели в них но-шпу, как препарат, высвобождение которого будем исследовать. После в одну из них добавили дополнительное покрытие Compact Cel, чтобы добиться большего эффекта длительного высвобождения.

Затем были проведен анализ релиза вещества с помощью УФ-спектроскопа. С помощью анализа чистого дротаверина построили калибровочный график зависимости концентрации от оптической плотности, приведенный на рисунке 2.

Затем по полученному уравнению кривой, определили с какой концентрацией происходит выход дротаверина из гидрогелиевых пленок, путем измерения оптической плотности раствора. Данные приведены на рисунке 3.

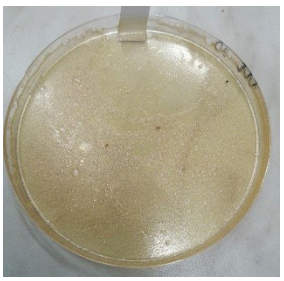


Рис. 1. *Гидрогелиевая пленка, содержащая дротаверин (но-шпу)*

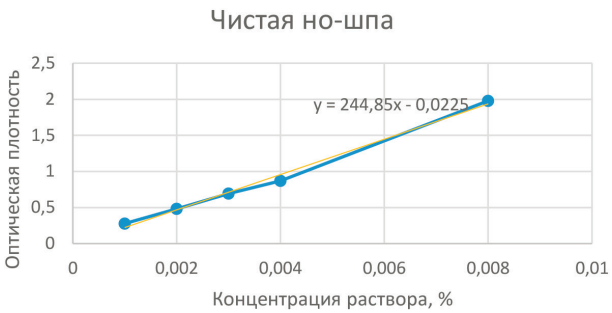


Рис. 2. *Калибровочный график*

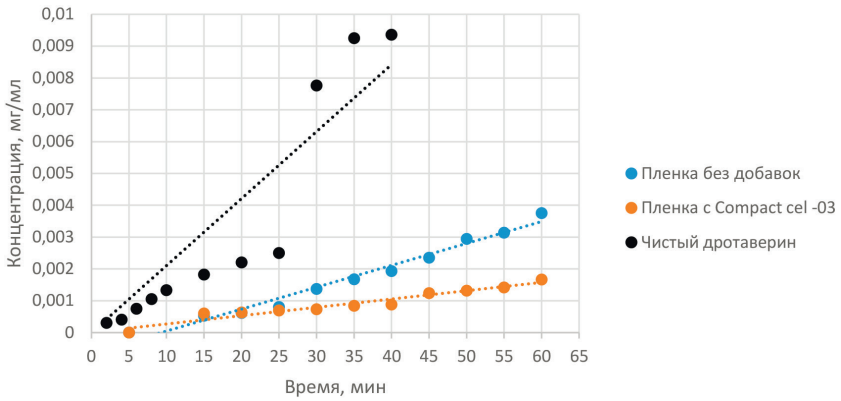


Рис. 3. *Релиз вещества в зависимости от времени*

По предварительным данным можно сделать вывод, что с помощью биополимеров можно пролонгировать действие лекарственных препаратов. А добавление дополнительного покрывающего вещества Compact Cel позволяет в большей степени замедлить релиз вещества.

Список литературы

1. *Хананов Э. А., Мизина П. Г., Симакина А. А. Пролонгированные лекарственные формы как способ снижения негативных воздействий на человеческий организм // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2009. – Т. 11. – № 1–6. – С. 1321–1323.*

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КАРДИОХИРУРГИИ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА СКТ

Е. Н. Шевелева
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. В. Лузгарев
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»
650000, Россия, Кемерово, ул. Красная, 6, katya250804@gmail.com

Сердце человека содержит трикуспидальный, митральный, аортальный и легочный клапаны, которые способны приоткрываться, обеспечивая движение крови, и закрываться, препятствуя обратному ее току. Благодаря митральному и трикуспидальному клапанам кровь движется через предсердия в желудочки. Легочный и аортальный клапаны проталкивают кровь из желудочков.

Иногда встречаются патологии сердечных клапанов вследствие различных заболеваний: стеноза (сужения), регургитации (протечки), кальциноза (отложения кальция), инфаркта миокарда, бактериальной инфекции, врожденных пороков сердца и др. В этом случае рекомендуется заменить клапан.

В кардиохирургии применяют биологические и механические протезы клапанов сердца. Биологические протезы создают из перикарда (прочной наружной оболочки сердца) быка или аорты свиньи, механические протезы – из биосовместимых полимерных материалов. Основными требованиями, предъявляемыми к протезам клапанов сердца, являются: механическая прочность, биостабильность, гемо- и биосовместимость [1].

Важно отметить, что биопротезы сильнее подвержены износу, а при имплантации механического клапана пациент пожизненно нуждается в приеме антикоагулянтов. Обозначенные проблемы, на наш взгляд, можно решить посредством комбинирования необходимых нам свойств биосовместимых полимеров и сополимеров [2].

Цель исследования: на основе полидиметилсилоксанового каучука СКТ получить композитные материалы и оценить их физико-механические свойства.

Приготовление образцов: в данной работе в качестве основы использовали полипропилен

(PP), полиэтилен (PE), триблок-сополимер стирола и изобутилена (SIBS). Сверху покрывали 20 % толуольным раствором (в случае SIBS – гексановым раствором) силоксанового каучука СКТ. В качестве инициатора использовался 2-метилантрахинон. Высушенные образцы подвергали УФ облучению.

Результаты исследования

В ходе исследования изучены физико-механические свойства полученных материалов. Композитные материалы на основе PE и SIBS обладают эластичностью, гибкостью, прочностью на разрыв порядка 10 МПа.

Композитный материал PE+СКТ объединяет положительные свойства полиэтилена – легкость обработки, прочность, дешевизну и полидиметилсилоксанового каучука – радиационную, электрическую, термическую стойкость, биологическую инертность. Материал может подвергаться дальнейшей механической обработке для получения медицинских имплантатов путем сварки по полиэтилену, прессованием и штамповкой.

В процессе синтеза SIBS можно изменять длину блоков, тем самым регулируя его структуру и свойства. Полимер SIBS с легкостью подвергается обработке с помощью литьевого формования или экструзии.

Полученные композитные материалы успешно прошли проверку на гемосовместимость. Степень гемолиза эритроцитов не превышает 0,04 %, в отличие от исходных полимеров, где самое высокое значение (1,78 %) выявлено на полиэтилене, что свидетельствует о его склонности к тромбообразованию.

Проведена оценка степени агрегации тромбоцитов на исследуемых образцах. Наибольшее значение выявлено на композитном материале PE+СКТ (68,24 %), а наименьшее значение – SIBS+СКТ (28,37 %). Таким образом, композитный материал SIBS+СКТ имеет перспективы использования в качестве материала при создании протезов клапанов сердца без применения антикоагулянтной терапии.

Данные, полученные при изучении композитных материалов методом сканирующей электронной микроскопии, демонстрировали упорядоченный характер поверхности.

Таким образом, объединение свойств биостабильности и гемосовместимости материалов является актуальным научным направлением для кардиохирургии. Использовать медицинские изделия на основе полимерных композитов – значит, попытаться решить проблему ограниченной долговечности протезов клапанов сердца, недостаточно высокой прочности, необходимости приема антикоагулянтов на протяжении всей жизни.

Список литературы

1. *Кудрявцева Ю. А. // Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний, 2015. – № 4. – С. 6–16.*
2. *Резвова М. А., Овчаренко Е. А. // Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2018. – Т. 20. – № 2. – С. 100–111.*

СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

Е. А. Шмидт, Е. И. Алымова, С. Л. Сидонская
Научный руководитель – младший научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ А. Л. Зиновьев
МБОУ Лицей при ТПУ г. Томска

Полимеры одни из самых распространённых материалов, которые применяются в медицине, машиностроение, в быту и т. д. Из-за их широкого распространения, данный класс материалов имеет достаточно большое количество отходов. На данный момент переработка полимеров затруднена, так как большинство полимерных изделий представляют совокупность полимеров различных видов, отсюда трудность сбора и переработки данных полимерных материалов. Также период естественного разложения полимерных изделий достигает несколько сотен лет, поэтому стоит вопрос сокращения времени разложения полимера, а также сокращению объёма вредных веществ, поступающих в окружаю-

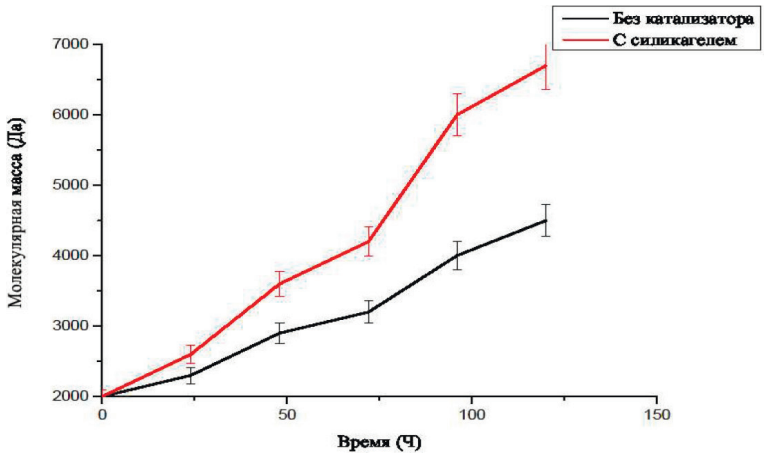


Рис. 1. *Результаты ТФП*

щую среду. Решением вышесказанных проблем являются биоразлагаемые полимеры.

Интересным примером биоразлагаемых полимеров с точки зрения свойств и применения служит полимолочная кислота (ПМК) – прозрачный бесцветный термопластический полимер, который устойчив к действию ультрафиолета, плохо воспламеняется и горит с малым выделением дыма.

Применение полимолочной кислоты широко, в медицине она используются для изготовления шовного материала, такой материал безопасен для живых организмов, в том числе и для человека, так как в процессе разложения данного материала образуется простые вещества, такие как молочная кислота, которые безопасны для человеческого организма. В промышленных масштабах полимолочную кислоту синтезируют из лактида – циклического димера молочной кислоты. Синтез лактида проводится в несколько стадий, где на каждом этапе образуются побочные продуты.

Одним из перспективных методов синтез полимолочной кислоты является твердофазная поликонденсация (ТФП). Этот метод заключается в проведении поликонденсации в твердой фазе не допуская расплавления полимерной массы.

Из литературы известно, что ТФП проводят в присутствии оловянных катализаторов [1, 2], что не допустимо при синтезе полимера для медицинского применения.

Перед нами возникает задача проведения исследования с применением не токсичных катализаторов в ТФП полимолочной кислоты.

В качестве катализатора нами был выбран силикагель микропористый с фракцией 0,2 мм. Реакция ТФП проводилась на роторном испарителе с использованием ребристой колбы для сыпучих сред. Синтез проводился в инертной атмосфере аргона для предотвращения окисления полимерной массы. Максимальная температура масляной бани составляла 130 °С. Синтез проводился в течении 120 часов. В качестве исходного полимера использовали олигомер с молекулярной массой M_w = 2000 Да.

Молекулярную массу исследовали методом гель-проникающей хроматографии на системе гель-проникающей хроматографии Agilent 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором. Разделение по молекулярно-массовому разделению осуществляюсь на колонке Agilent Mixed-C. Калибровка осуществляюсь на основании стандартных образцов полистирола компании Agilent.

Результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из графика на рисунке 1 наиболее эффективным является каталитическая твердофазная поликонденсация, а силикагель позволяет достичь большей молекулярной массы.

Список литературы

1. *Vouyiouka S. et al. Solid state polymerization of poly (lactic acid): Some fundamental parameters // Polymer degradation and stability, 2013. – V. 98. – № 12. – P. 2473–2481.*
2. *Fukushima K., Kimura Y. An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly (lactic acid) s with high molecular weight // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. – V. 46. – № 11. – P. 3714–3722.*

Секция 10 | Перспективные материалы и нанотехнологии

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА $Nd_2Fe_{14}B$

М. Э. Алисултанов[1], Д. А. Вертаева[1], О. Э. Абдурахмонов[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии А. Г. Мурадова

[1]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»
125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9, alisultanov.marat@mail.ru

Введение

Редкоземельные постоянные магниты Nd–Fe–B широко используются в различных областях, включая: энергетику, электронные устройства, электромобили, аэрокосмическую промышленность и т. д., благодаря высоким значениям коэрцитивной силы и остаточной намагниченности они позволяют получать и использовать магниты маленького размера, что влияет на размеры производимого оборудования [1]. Основные методы, используемые для получения неодимовых магнитов – физические [2]. Они имеют такие недостатки как: широкий гранулометрический состав, высокая энергозатратность, дороговизна исходного сырья,это влияет на магнитные свойства и конечную стоимость продукта. Актуальной задачей является разработка химического метода получения наноструктурированного сплава $Nd_2Fe_{14}B$, позволяющего контролировать размер получаемых наночастич и использовать более дешевое сырье [3–4].

Экспериментальная часть

В данной работе предложен 3 стадийный химический метод синтеза наностурктурированного магнитного сплава $Nd_2Fe_{14}B$. Процесс получения разделили на 3 стадии. На 1 стадии сонохимическим и методом химического осаждения из растворов солей с последующим прокалива-

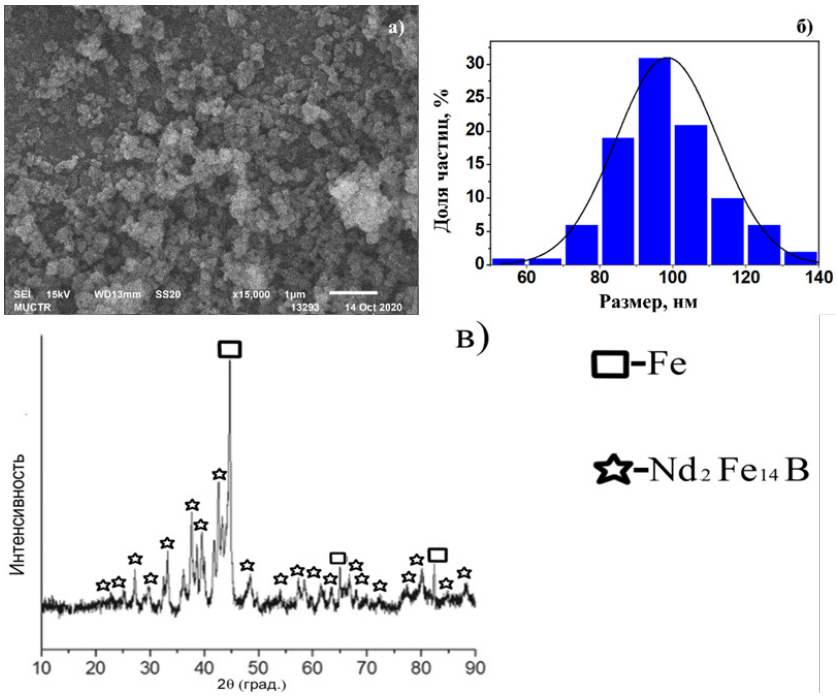


Рис. 1. *а – СЭМ изображение $Nd_2Fe_{14}B$, б – распределение частиц $Nd_2Fe_{14}B$ по размерам, в-дифрактограмма промытого $Nd_2Fe_{14}B$*

нием были получены: Nd_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3BO_6. На 2 стадии синтезированные нанопорошки смешивали и проводили двухступенчатое восстановление, сначала при температуре 900 °C в течение 2 ч в постоянном потоке Ar+5 % H_2, затем восстановления и образования сплава $Nd_2Fe_{14}B$ полученные порошки смешивали с CaH_2 и восстанавливали в атмосфере Ar при температуре 800 °C. На 3 стадии для извлечение побочного продукта CaO, провели промывку раствором NH_4Cl в C_2H_5OH.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а приведено СЭМ изображение нанопорошков $Nd_2Fe_{14}B$ после промывки. Наночастицы имеют сферическую форму. Гистограмма размеров частиц представленная на рис. 1б, построена по данным метода динамического света рассеяния, средний размер наночастиц составлял 95 нм.

По дифрактограмме на рис. 1в можно заметить, что основные пики относятся к тетрагональной фазе $Nd_2Fe_{14}B$, что свидельствует об эффективности восстановительного процесса совместно с промыванием.

Список литературы

1. *Abdurakhmonov O. E., Yurtov E. V., Savchenko E. S., Savchenko A. G. // Journal of Physics: Conference Series., 2020. – Vol. 1688. – № 1. – P. 012001.*
2. *Abdurakhmonov O. E. et al. // Collection of abstracts of XI Annual Conference of Nanotechnological Society of Russia, 2020.*
3. *Абдурахмонов О. Э. У., Юртов Е. В., Еремеева Ж. В., Савченко А. Г. // Успехи в химии и химической технологии, 2019. – Т. 33. – № 10. – С. 5–7.*
4. *Вертаева Д. А. и др. СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ $Nd_2Fe_{14}B$@ SiO_2 // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – Т. XXXV. – С. 14.*

СТРУКТУРНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ УРАНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЛИЦИНОМ И АЛАНИНОМ

А. М. Аль-Каравi, А. В. Князев, А. К. Алахмад

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. В. Князев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

603950, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, muvafak@bk.ru

Взаимодействие ионов актиноидов и лантаноидов с биологически активными лигандами имеет огромное значение для понимания и разработки новых металлоорганических каркасов (МОК). В целом, гибридные соединения могут применяться в качестве датчиков, газовых хранилищ, люминесцентных материалов, катализаторов, систем доставки медицинских препаратов, систем беспроводной передачи заряда и в тонкопленочных устройствах [1]. Успешность применения комплексных соединений лантаноидов и актиноидов аминокислот зависит от стабильности, имеющей решающее значение для обеспечения того, чтобы комплекс мог достичь целевой точки без изменений. Во-вторых, структура комплекса очень важна для определения поведения агента *in vivo*. Например, координационное число, наличие координированной воды и образование многоядерных частиц могут резко изменить полезность соединения.

В данном исследовании мы сосредоточим внимание на термодинамических и структурных свойствах комплексов уранила с биологически значимыми лигандами: глицином (Gly) и аланином (Ala). Нами были синтезированы комплексные соединения 1 – $[(UO_2)_3(Ala)_2O(OH)_3](NO_3)(H_2O)_3$ и 2 – $[(UO_2)_3(Gly)_2(O)_2(OH)_2](H_2O)_6$. Идентификацию соединений проводили методом рентгенофазового анализа. Индицирование рентгенограмм проводили в соответствие с аналогами представленными в [2]. Параметры элементарных ячеек для соединений Ala: a=12,13 Å, b=12,54 Å, c=16,02 Å, V=2200 Å^3, и Gly:

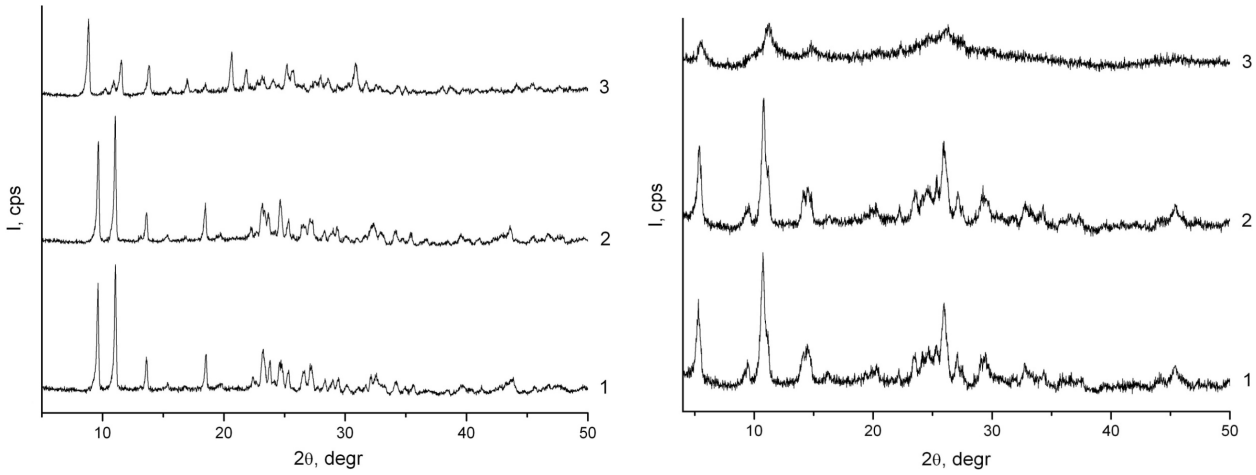


Рис. 1. *Рентгенограмма соединения 1 (слева) и 2 (справа) при различных T, K: 1 – 150, 2 – 300, 3 – 350–400*

a = b = 18,86 Å, c = 12,37 Å, V = 3744 Å^3, соответственно.

Соединения 1 и 2 были исследованы на термическую устойчивость в интервале $150 \leq T \leq 500$ K. Результаты исследований представлены на рисунке 1. В обоих случаях при более высокой температуре следует говорить о нарушении структуры синтезированных гибридных материалов, так как согласно данным при температуре до 400 К наблюдается заметное изменение вида спектров. Для соединения 2 наиболее критично высокотемпературное воздействие. Данное вещество уже при 350 К подвержено разложению и изменению фазового состояния. В интервале температур 150–300 К полученные соединения демонстрируют термическую устойчивость, следовательно, могут быть использованы в этих условиях.

Методом низкотемпературной порошковой рентгенографии установлено, что в диапазоне температур 150–325 К тепловое расширение соединения 1 является анизотропным. Согласно полученным данным ячейка уранильного комплекса с аланином расширяется вдоль кристаллографического направления a, сжимается вдоль оси b, и практически не изменяется вдоль оси c.

Физико-химическое исследование синтезированных МОК с нанопористой и плотноупакованной структурами для глицина и аланина, соответственно, расширяет теоретические и экспериментальные знания в области получения и поведения комплексов на основе катиона U (VI). Результаты исследования могут служить объективной картиной взаимодействия биоорганических молекул и урансодержащих отходов, что является открытой задачей для современных технологов, химиков, экологов и биологов.

Список литературы

1. *Pettinari C., Marchetti F., Mosca N., Tosi G., Drozdov A. // Polymer International, 2017. – V. 66. – № 6. – P. 731–744.*
2. *Zhang Z., Pitzer R. M. // J. Phys. Chem. A. 1999. – V. 103. – № 34. – P. 6880–6886.*

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ

А. Н. Андриянова, М. С. Баранова
Научный руководитель – д.х.н., академик АН РБ, профессор А. Г. Мустафин

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
450054, Россия, г. Уфа, пр.Октября, 71, anastasia.shishkina1993@mail.ru

Башкирский государственный университет
450076, Россия, г. Уфа, Заки Валиди, 32

В связи с тем, что экологическая ситуация в мире стабильно ухудшается, не прекращается рост интереса к разработке и изучению различных новых методов возобновления и повторного использования природных ресурсов, в частности, очистки сточных вод [1]. Есть множество различных перспективных материалов, пригодных для применения в качестве сорбентов, однако наиболее подходящим из них является полианилин (ПАНИ) и его производные. Спектр использования указанного полимера в обозначенной области необычайно широк: возможны совершенно разнообразные варианты сорбции, начиная с очистки сточных вод разноплановых производств [2] и заканчивая специальной, узконаправленной сорбцией, целью которой является диагностика, выделение либо очистка всевозможных материалов. Ими могут являться как лекарственные препараты, так и драгоценные металлы и многое другое.

Адсорбцию в настоящее время можно назвать одним из наиболее эффективных и недорогих методов очистки и выделения необходимых компонентов [3]. На сегодняшний день в качестве сорбентов чаще всего эксплуатируются пористые материалы с большой удельной площадью поверхности: активированные угли, цеолиты, отходы древесины. Электропроводящие полимеры (ЭПП) и их производные также получают в виде пористых матриц с достаточной удельной площадью поверхности и обширным набором механических свойств.

Сорбенты на основе ЭПП являются крайне термостойкими, у них отсутствует растворимость и токсичность. Кроме того, указанный вид полимеров наиболее выгоден тем, что отличается от существующих сорбентов своей многофункциональностью. В связи с этим, целью настоящего исследования является анализ влияния природы заместителей в *орто*-положении ароматического кольца ПАНИ на его сорбционные свойства. В качестве исследуемых образцов были взяты полимеры: ПАНИ (P1), поли-*орто*-толуидин (P2), поли-*орто*-анизидин (P3), поли[2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] (P4), поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин] (P5). С помощью УФ-спектроскопии был изучен процесс поглощения красителя (метиленового синего) из водного раствора. На рисунке 1 представлен график влияния времени контакта на эффективность адсорбции красителя.

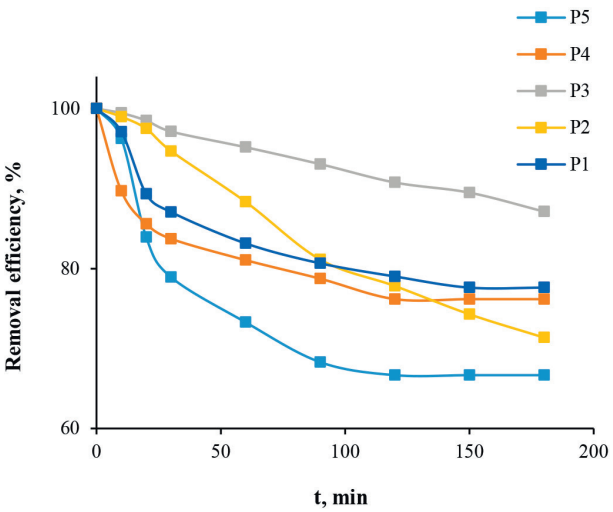


Рис. 1. *Влияние времени контакта на поглощение красителя*

Результаты, представленные в данной работе, показали, что производные ПАНИ могут быть использованы в качестве адсорбента метиленового синего. Установлено, что эффективность адсорбции увеличивается с ростом объема заместителя в боковой цепи полимера. Предполагается, что наблюдаемая разница в адсорбировании обусловлена меньшей степенью допирования и большей площадью поверхности замещенных производных ПАНИ.

Работа выполнена по теме Госзадания 1021062311390-1-1.4.1.

Список литературы

1. *Хаширова С. Ю., Хаширов А. А. // В сборнике: Перспектива-2016. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 2016. – С. 120–122.*
2. *Бухарова Е. А., Татаринцева Е. А., Ольшанская Л. Н. // Известия ЮФУ. Технические науки, 2014. – № 9 (158). – С. 232–238.*
3. *Сапурина И. Ю. Дисс. … докт. хим. наук. – Санкт-Петербург: Институт высокомолекулярных соединений РАН, 2015. – 292 с.*
4. *Иванова В. Т., Гарина Е. О., Николаева Т. Н., Суетина И. А., Трушакова С. В., Мезенцева М. В., Бурцева Е. И., Сапурина И. Ю., Стейскал Я., Пронин А. В. // Вода: химия и экология, 2016. – № 10 (100). – С. 71–81.*

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ПУТЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТАНТАЛОВЫХ КОМПОЗИТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ И ВИДИМОГО СВЕТА

И. А. Артюх, А. А. Регер

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. Н. Скворцова

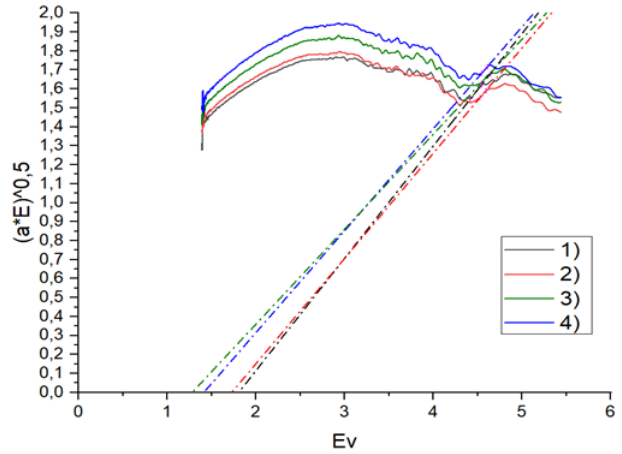
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Томский научный центр СО РАН
634021, Россия, Томск, пр. Академический 10/3, ivan.artiukh@gmail.com

Введение. Одной из основных проблем фотокаталитического получения водорода остаётся низкая эффективность процесса в широкой области спектра солнечного света. Для генерирования водорода путем фотолиза воды под действием видимого света перспективны катализаторы на основе нитрида и оксинитрида тантала (Ta_3N_5, TaON) [1]. Применение системы с уникальной композиционной структурой (керамическая матрица на основе нитрида кремния и сиалона, активный компонент (Fe) и полупроводниковые фазы (Ta_3N_5, TaON) будет способствовать организации совмещённого гомогенного и гетерогенного фотокатализа и активировать процесс выделения водорода при облучении видимым светом.

Цель работы – синтез металлокерамических композиций, содержащих нитросоединения тантала, и сравнение их производительности в процессе генерирования H_2 из органических веществ под действием видимого и УФ облучения.

Синтез и характеристика композитов. Железосодержащие металлокерамические композиты получены методом автоволнового горения ферросиликоалюминия в азоте. Для введения в состав керамической матрицы ок-



Eg (Ev)	
№ 1	1,83
№ 2	1,73
№ 3	1,28
№ 4	1,42

Рис. 1. *Зависимость коэффициента поглощения $(F(R) \cdot E)^{0,5}$ от энергии поглощаемого излучения Ev*

Таблица 1. Фазовый состав и содержание (%) некоторых элементов на поверхности исследуемых композитов

Комп.	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
% Ta доб.	0	5	10	15
Фазовый состав	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	β-Si_3N_4, Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$
N	22–28	17–38	17–41	10–39
Si	12–18	18–26	21–36	12–33
Al	6–13	7–11	8–19	7–18
O	3-6	4–8	4–22	2,3–7,8
Fe	2–10	1,7–18	1,3–32	3,8–7.3
Ta	0	0,03–0,07	0,18–5,0	0,1–4,1

синитридов тантала в исходную шихту вводили металлический тантал в количестве 5, 10, 15 мас. %. Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Элементный анализ поверхности исследуемых материалов устанавливали методом микрорентгеноспектрального анализа с применением приставки для растрового электронного микроскопа «HitachiTM 3000» Quantax 70. Оптические свойства образцов исследовали методом ЭСДО. Для определения ширины запрещённой зоны E_g спектры диффузного отражения композитов преобразовывали в спектры поглощения с использованием функции Кубелки-Мунка. Источник УФ излучения – ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250, видимого излучения – светодиодная лампа DIORA 30 с диапазоном 410–750 нм.

Результаты

В таблице 1 представлены результаты исследования фазового и элементного состава композитов. Видно, что в состав керамической матрицы композитов на основе нитрида кремния и сиалона (№ 2–4) введены фазы оксинитридов тантала (TaON, Ta_2O_5).

Таблица 2. Результаты генерирования H_2 из щавелевой кислоты под действием УФ и видимого облучения (c_{H2C2O4}=0,1 М; m_{kt}=0,2 г)

Композит	УФО	Вид
	V, мкмоль/ч	V, мкмоль/ч
№ 1 (Ta – 0 %)	355	291
№ 2 (Ta – 5 %)	304	294
№ 3 (Ta – 10 %)	271	345

Выводы

1) Полученные результаты позволяют наблюдать закономерность уменьшения ширины запрещённой зоны (E_g, рисунок 1) с увеличением содержания тантала на поверхности композита (таблица 1).

2) Композиции с большим содержанием оксинитрида тантала являются более эффективными для генерирования водорода из щавелевой кислоты при переходе от УФ к облучению видимым светом.

Список литературы

1. *Habib Ullaha et. All // Applied Catalysis B: Environmental, 2018. – № 229.*

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Д. А. Архипов[1,2]
Научные руководители – д.х.н., в.н.с. В. И. Исаева[2]; д.х.н., профессор С. В. Чижевская[1]

[1]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

[2]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
11999 , Россия, Москва, Ленинский просп. 47, arkhipov.danil2015@gmail.com

Металл-органические каркасы (MOF) – это относительно новый класс кристаллических пористых материалов, структура которых образована ионами металлов, координированных органическими мостиковыми лигандами. Возможные области применения MOF разнообразны: адсорбция/хранение, разделение газов и жидкостей, катализ, детекция токсичных веществ [1]. Материалы MOF на основе европия, тербия и лантана обладают люминесцентными свойствами, высокой термической стабильностью, высокой адсорбционной активностью [2]. Выбор органических кислот обусловлен главным образом необходимостью получения материалов с высокой удельной площадью поверхности.

Одним из перспективных направлений применения MOF являются химические сенсоры (ХС) – чувствительные элементы, генерирующие аналитический сигнал о концентрации определяемого элемента в анализируемой смеси. ХС на основе некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяют эффективно решать многие задачи аналитической химии, в частности, детектирование вредных веществ, в условиях, когда использование дорогостоящих инструментальных методов нецелесообразно [3].

Так, например одним из показателей загрязнения воды органическими веществами является аммиак, обнаружение которого в сбросных водах предприятий в большинстве случаев свидетельствует о ее санитарном неблагополучии. Другой важной задачей является обнаружение в сбросных водах продуктов разложения азокрасителей, токсичных производных аммиака – диэтиламина и триэтиламина.

Целью настоящей работы являлось установление возможности синтеза металл-органических координационных полимеров на основе тербия (III), европия (III) и лантана в СВЧ–реакторе (метод, альтернативный известному варианту в автоклаве) для использования их в качестве детекторов аммиака и его производных в сбросных водах.

MOF на основе Tb^{3+}, Eu^{3+} и La^{3+} синтезировали по стандартной методике [4] путем растворения кристаллогидрата хлорида соответствующего РЗЭ и 1,3,5-бензолтрикарбоноввой кислоты в соотношении 2 : 1 в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Полученный раствор помещали на 30 минут СВЧ–реактор (900 Вт), либо на 24 ч – в автоклав (степень заполнения – 0,5, 150 °C). Время синтеза подобрано в предварительных экспериментах. Осадки промывали ДМФА, метанолом, сушили и активировали под вакуумом. Варьируя хлориды трех РЗЭ и органические кислоты синтезировали 9 образцов, которые были исследованы методом РФА.

Сопоставление результатов экспериментов с использованием двух методов показало, что синтез в СВЧ–реакторе в большинстве случаев (за исключением выполненных с участием 1,4-бензолдикарбоновой кислоты в качестве линкера), обеспечивает получение хорошо окристаллизованных материалов с высоким выходом. При синтезе в автоклаве наблюдался меньший выход продукта, а полученные образцы отличались наличием примесей органической кислоты, удалить которую не получалось даже после многократных промывок.

Следует отметить, что при синтезе в автоклаве MOF с использованием хлорида лантана и 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой кислоты получена новая структура с параметрами элементарной ячейки, отличающимися от известной, синтезированной тем же методом, но при других соотношениях реагентов.

Эксперименты с участием синтезированных MOF по определению аммиака и его производных на модельных системах, имитирующих типичные содержания загрязнений в сточных водах, показали наличие люминесценции под действием УФ излучения, что свидетельствует о возможном использовании синтезированных MOF в качестве оптических сенсоров. Наилучшие результаты по детекции аммиака и аминов были достигнуты при использовании MOF состоящего из ионов Tb^{3+} и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой.

Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку (грант 075-15-2021-591).

Список литературы

1. *James S. L. // Chem. Soc. Rev., 2003. – № 32. – P. 276–288.*
2. *Saraci F., Quezada-Novoa V., Donnarumma P. R. et al. // Chem. Soc. Rev., 2020. – № 22. – P. 7949–7977.*
3. *Будников Г. К. // Соросовский образовательный журнал, 1998. – № 3. – С. 72–76.*
4. *Liu Xiang, Wang Jingyan, LI Qingyuan // Journal of rare earths, 2014. – № 2. – P. 189–194.*

ПОЛУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

К. Р. Атнабаева, К. В. Шабалин, Л. Е. Фосс
Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией физикохимии высокомолекулярных нефтяных компонентов Д. Н. Борисов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, 89509457778@mail.ru

Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными компонентами нефти, нерастворимые в алканах, но растворимые в бензоле, его гомологах, а также ограниченно растворимые в ацетоне и ДМФА. Молекулы асфальтенов состоят из фрагментов различных классов органических соединений – ароматических, циклических, гетероциклических, алициклических углеводородов, которые формируют основной высокомолекулярный поликонденсированный углеводородный каркас, включающий различные углеродные или гетероатомные мостиковые связи. По периферии, обычно, располагаются алкильные радикалы различной длины и строения, а также кислородсодержащие функциональные группы. В зависимости от метода исследования, средняя молекулярная масса асфальтенов находится в интервале 500–2000 Да. Из-за наличия π-π стэкинга, средняя молекулярная масса самоассоциатов асфальтенов может достигать 10000 Да и более [1]. Сложная по строению, но в тоже время обладающая множеством активных центров, поликонденсированная структура асфальтенов, делает их привлекательной основой для молекулярного конструирования и химической модификации. Интересной альтернативой нефтяным асфальтенам являются техногенные асфальтены, выделяемые из тяжелой смолы пиролиза (побочного продукта при производстве этилена). В отличие от нефтяных асфальтенов, асфальтены ТСП характеризуются меньшей молекулярной массой, меньшим числом гетероатомов и количеством конденсированных ароматических колец.

Окислением асфальтенов в жестких условиях могут быть получены водорастворимые продукты с большим числом карбоксильных групп по периметру полиароматического ядра, что позволяет их применять в качестве полидентатных лигандов для комплексообразования с различными переходными металлами. Варьированием соотношения метал/лиганд могут быть получены металлорганические координационные полимеры, которые могут найти потенциальное применение в качестве перспективных катализаторов или адсорбентов газов [2].

Целью данной работы является получение металлорганических координационных комплексов асфальтенов на основе водорастворимых производных асфальтенов выделенных как из нефти, так и из тяжелой смолы пиролиза, с солями двухвалентной меди.

Водорастворимые производные нефтяных асфальтенов получали окислением/нитрованием исходных асфальтенов концентрированной азотной кислотой при нагревании в течение 6 ч, с последующей экстракцией в аппарате Сокслета водой. Полученный водный экстракт упаривали на роторном испарителе и сушили при комнатной температуре.

Водорастворимые производные асфальтенов тяжелой смолы пиролиза получали окислением/сульфированием исходных асфальтенов при 100 °С в течение 2 часов с дальнейшим фильтрованием и промыванием до нейтральной реакции по лакмусу.

Металлорганические координационные комплексы асфальтенов получали варьировани-

ем соотношения металл/лиганд (2/1; 1/1; 1/2). Через 24 часа наблюдалось выпадение водонерастворимого осадка, представляющего собой аморфные кристаллоподобные структуры от желтого до оранжевого цвета.

Полученные соединения изучены комплексом физико-химических методов анализа, таких как ИК- и ЭПР-спектроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Методом ЭПР-спектроскопии показано исчезновение сигналов свободных стабильных радикалов асфальтенов, свидетельствующее об образовании донорно-акцепторных комплексов с катионами двухвалентной меди.

Морфология поверхности полученных комплексов изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Полученные металл-координационные полимеры могут найти потенциальное применение в качестве гетерогенных катализаторов различных химических процессов, таких как окисление фенолов или обескислороживание водных сред.

Список литературы

1. *Bunger J. W., Li N. C. Chemistry of Asphaltenes. American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1981. – 295.*
2. *Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.*

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Т. В. Батманова, А. И. Бирюков
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. И. Бирюков

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, batmanovatt@gmail.com

Цинковые покрытия являются одним из самых распространенных способов защиты металлических конструкций от коррозии. Это обусловлено их высокими физико-химическими характеристиками, разнообразием способов нанесения покрытий и относительно невысокой стоимостью. Существует несколько типов нанесения цинковых покрытий, среди которых можно выделить диффузионное цинкование в порошковых смесях. Диффузионные покрытия интересны для изучения, поскольку обладают такими свойствами, как однородность, высокая адгезия покрытия к подложке, высокие антикоррозионные свойства, беспористость, высокая сопротивляемость к истиранию, экологичность и др.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы покрытий, нанесенные способом диффузионного насыщения при температуре 450 °С в течение 2 часов. Субстратом для нанесения покрытий выступали железо Армко, никель НП2 и кобальт К0. Геометрические параметры образцов были измерены с точностью до 0,1 мм, рассчитывалась площадь поверхности. Толщина покрытий определялась по разнице масс до и после нанесения. Перед началом испытаний поверхность покрытий механически шлифовали наждачной бумагой с последовательным уменьшением зерна, промывали дистиллированной водой и обезжиривали изопропиловым спиртом.

Коррозионной средой при исследовании диффузионных цинковых покрытий являлся водный раствор NaCl концентрацией 3 масс. %. Коррозионные свойства покрытий характеризовались потенциодинамическими поляризационными кривыми и стационарными потенциалами, которые периодически снимали при выдержке образцов в коррозионной среде (1, 3, 7, 14, 28 суток) в прижимной ячейке для плоских электродов. Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата-гальваностата Р-30J. Измерения проводили относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на стандартный водородный электрод. В качестве вспомогательного электрода служил графитовый. По результатам поляризационных измерений была рассчитана плотность тока коррозии. Стационарный потенциал покрытий измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в течение 1 часа. По окончании

выдержки в коррозионной среде (28 дней) образец вынимали из ячейки, промывали большим количеством дистиллированной воды и счищали продукты коррозии.

С увеличением времени выдержки в коррозионной среде стационарные потенциалы покрытий облагораживаются. Это связано с растворением цинка из фазы покрытия, и образованием слоя продуктов коррозии на поверхности покрытия. Покрытия FeZn имеют наиболее отрицательный потенциал, по сравнению с NiZn и CoZn, поскольку имеют большее содержание цинка в поверхностном слое.

Плотность тока коррозии, определенная по результатам поляризационных измерений, с увеличением времени выдержки изменяется нелинейно. Так, для покрытий FeZn и CoZn наблюдается максимум плотности тока коррозии через 3 суток выдержки в коррозионной среде. Далее ток коррозии падает с увеличением времени выдержки. Такая зависимость, наблюдается, вероятно, по следующей причине: сначала происходит активное растворение с переходом ионов цинка в раствор и образованием тонкой пленки продуктов коррозии на поверхности. Через несколько дней погружения формируется плотная пленка продуктов, которая препятствует дальнейшему разрушению покрытия, вследствие чего происходит дальнейшее снижение плотности тока коррозии. Для покрытий NiZn плотность тока коррозии с течением времени выдержки слегка увеличивается и принимает постоянные значения (изменяется после 1 суток выдержки до 25–30 мкА/см^2) на порядок ниже, чем для покрытий FeZn и CoZn. На поверхности покрытий NiZn также образуется пленка продуктов коррозии, которая впоследствии в течение выдержки вероятно подвергается фазовым изменениям, что, в свою очередь, приводит к колебаниям значений плотности тока коррозии. Самые высокие значения плотности тока наблюдаются у покрытий CoZn, что вероятно связано с их напряженной структурой, которая из-за микронапряжений более подвержена разрушению.

Список литературы

1. *Odnevall Wallinder, C. Leygraf, A critical review on corrosion and runoff from zinc and zinc-based alloys in atmospheric environments // Corrosion, 2018. – 73 (9). – P. 1060–1077.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА НИТРОКСИЛ-СОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРЕ

Е. В. Белецкий[1,2], А. Ю. Кальнин[1,2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор О. В. Левин[1,2]

[1]Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, st803431@spbu.ru

[2]Sirius University of Science and Technology
354340, Russia, Sochi, 1 Olympic Ave

Реакция восстановления кислорода (РВК) является одной из двух полуреакций, протекающих в топливных элементах. Реакция протекает с кинетическими ограничениями и образованием побочных продуктов, поэтому в современных системах для её эффективного протекания используются платиновые электроды с большой площадью, что существенно удорожает систему, в связи с чем активно разрабатываются альтернативные способы проведения данного процесса.

Одним из оригинальных решений поставленной проблемы является медиаторная система, представленная в [1], где кислород полностью восстанавливается в реакции с NO с образованием NO_2. В свою очередь, NO_2 реагирует с 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксилом (ТЕМПО), который восстанавливается на поверхности электрода. Преимуществами такого подхода являются полное растворение кислорода в ходе химической реакции без образования побочных продуктов, а также высокий потенциал и обратимость электрохимической реакции ТЕМПО.

В своей работе мы предлагаем способ усовершенствования данной системы. Нитроксильные радикалы предлагается иммобилизовать на

поверхности электрода в виде проводящего полимера, модифицированного нитроксильными группами. Свойства данного полимера детально описаны в [2].

В ходе исследования методом циклотамперометрии (ЦВА) было показано, что иммобилизованные нитроксильные группы реагируют с растворённым в электролите NO_2. Потенциостатическим методом при потенциале 0,47 В отн. $Ag/AgNO_3$ было показано, что по мере расхода в электролите NO_2 и превращении его в NO ток электролиза уменьшается, но значительно возрастает, если в систему начать пропускать кислород. Увеличение тока оказывается более значительным, чем при аналогичном электролизе, где нитроксильные радикалы находятся в виде растворённого в электролите ТЕМПО.

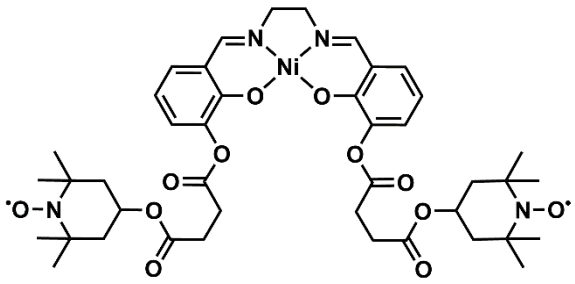


Рис. 1. *Структура мономера предлагаемого полимера*

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-33-51007. Работа выполнена с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Gerken J. and Stahl S., 2015. High-Potential Electrocatalytic O_2 Reduction with Nitroxyl/NO_x Mediators: Implications for Fuel Cells and Aerobic Oxidation Catalysis. ACS Central Science, 1 (5), P. 234–243.*
2. *Vereshchagin A., Lukyanov D., Kulikov I., Panjwani N., Alekseeva E., Behrends J. and Levin O., 2020. The Fast and the Capacious: A [Ni(-Salen)]-TEMPO Redox-Conducting Polymer for Organic Batteries. Batteries & Supercaps, 4 (2), P. 336–346.*

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТУРБОСТРАТНОГО ГРАФЕНА С УГЛОВЫМ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫМ БЕСПОРЯДКОМ

А. А. Белослудцева
Научный руководитель – к.ф.-м.н., научный сотрудник Н. Г. Бобенко
Институт Физики Прочности и Материаловедения
634055, anna.bel@ispms.ru

Турбостратный двухслойный графен (ТБЛГ) является перспективным материалом для применения в электронике, оптоэлектронике и датчиках, стабильная работа которых может нарушаться в результате самонагрева. Предыдущие исследования показали, что изменение тепловых свойств ТБЛГ зависит как от угла поворота слоев относительно друг друга, так и от наличия примесей и дефектных комплексов. Так же исследования структуры ТБЛГ обнаруживают возможность образования областей ближнего порядка, формирующихся в процессе роста и постобработки [1].

На настоящий момент не существует работ по экспериментальному исследованию теплоёмкости ТБЛГ, поэтому проведение предварительных аналитических расчетов, позволяющих установить зависимость между свойствами и особенностями структуры материала, актуально. В связи с этим, целью данного исследования является выявление закономерностей изменения электронной теплоемкости ТБЛГ ($C_{эл}$) при вариации следующих параметров: температура (T), конфигурация (α) и концентрация дефектных комплексов (c), угол поворота слоев относительно друг друга (θ).

Расчеты проводились в рамках модели разупорядоченных низкоразмерных материалов с локальным ближним порядком с использованием метода температурных функций Грина [4]. В результате было получено выражение для $C_{эл}$, включающее в себя в явном виде параметры T, α, θ, c.

Зависимости $C_{эл}(T, \alpha, \theta, c)$ были проанализированы для широкого диапазона параметров. Обнаружено, что максимальное изменение $C_{эл}$ при существовании в структуре чужеродных атомов наблюдается для $\theta < 100$. На рисунке 1 в качестве примера приведена рассчитанная $C_{эл}$ при $\theta = 5°$, $c = 0{,}05$ и расположении чужеродных атомов в top-позиции в первой координационной сфере. Анализ кривых показал, что полная $C_{эл} \sim T^{0,8}$ (кривая 1 на рис. 1), в то время как вклад от рассеяния электронов на идеальной структуре (кривая 2 на рис. 1) и точечных примесях (кривая 3 на рис. 1) $\sim T$.

То есть отклонение от линейного поведения температурной зависимости $C_{эл}$ ТБЛГ обусловлено только дополнительным рассеянием электронов на областях ближнего порядка (кривая 4 на Рис. 1). Отметим также, что величина $C_{эл}$ линейно растет с ростом концентрации примеси и нелинейно падает с увеличением θ.

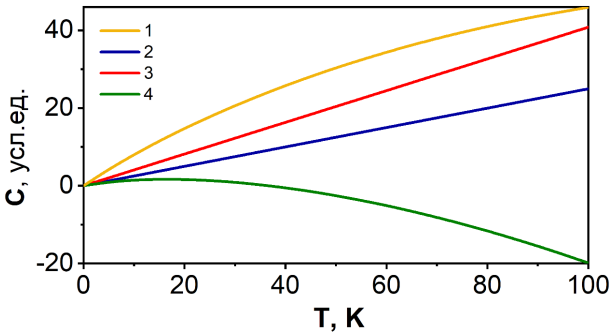


Рис. 1. *Температурная зависимость $C_{эл}$ (1) и ее разделение по вкладам: идеальная структура (2), точечные дефекты (3), области ближнего порядка (4)*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-72-00138).

Список литературы

1. *Rozhkov A. V., Sboychakov A. O., Rakhmanov A. L. [et al.] // Phys. Rep., 2016. – 648. – 1–104.*
2. *Mogera A., Kulkarni G. U. // Carbon., 2020. – 156. – 470–487.*
3. *Wang J., Mu X., Wang L. [et al.] // Mat. Today Phys., 2019. – 9. – 100099.*
4. *Bobenko N., Egorushkin V., Melnikova N. // Synt. Mel., 2020. – 270. – 116590.*
5. *Kumar S., Dr. Tripathi A., Singh F. [et al.] // Nano Lett., 2014. – V. 9. – № 126.*

МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ МЯГКОЙ РОБОТОТЕХНИКИ

А. А. Беляева
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. М. Морозова

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул. 5/1, belanastal_a@mail.ru

Разработка материалов для мягкой робототехники является перспективным направлением и в медицине, и в микроэлектронике [1, 2]. Материалы, которые могут быть использованы для этой цели, должны обладать специальными свойствами (реагировать на различные стимулы) наряду с биосовместимостью. Целью работы является разработка мультистимульного актюатора на основе биосовместимых полимеров, а также наночастиц смешанного оксида железа (магнетита Fe_3O_4).

Разработаны два типа новых чернил для экструзионной 3D печати: 1) на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и магнетита, 2) НКЦ и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) (рис. 1). Для фиксации формы после печати в чернила был добавлен раствор хлорида кальция для сшивания компонентов за счет гелеобразования НКЦ.

Сферические наночастицы магнетита, связанные с НКЦ за счет ионной или ковалентной связи, придают гидрогелю магнитные свойства. Полимерная матрица из ПНИПАМ обеспечивает температурную чувствительность, благодаря

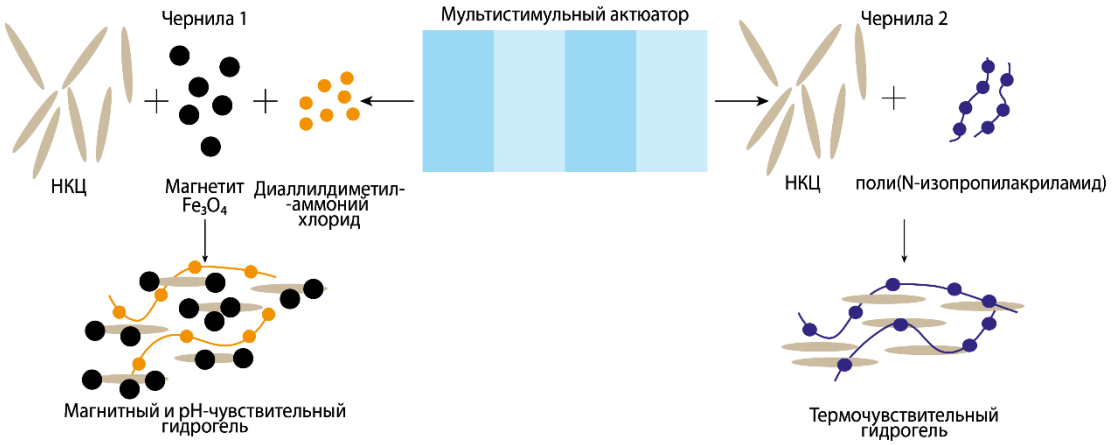


Рис. 1. *Схема получения мультистимульного актюатора*

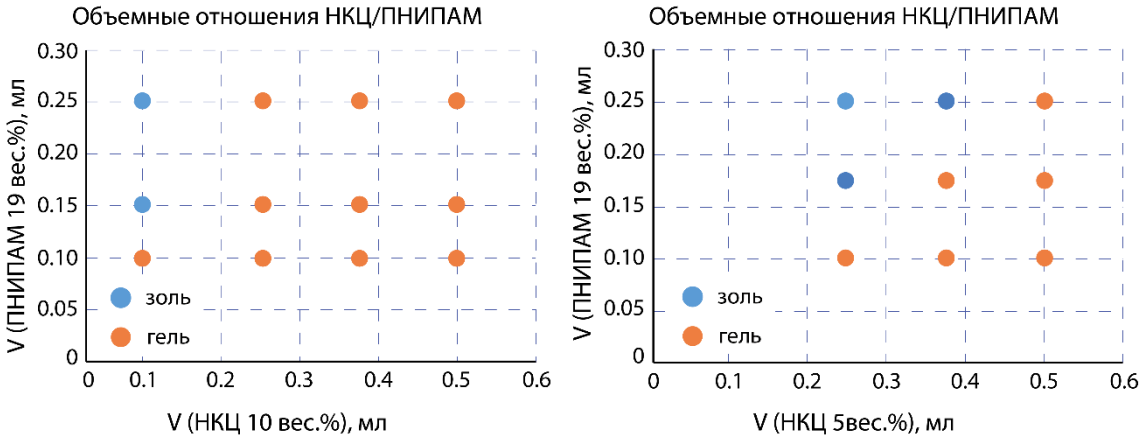


Рис. 2. *Фазовые диаграммы для системы ПНИПАМ/НКЦ*

низшей критической температуре растворения ПНИПАМ в воде.

Показано, что при определенных соотношениях компонентов система демонстрирует гели с тиксотропными свойствами (рис. 2). Уменьшение вязкости при сдвиге полученных чернил на основе ПНИПАМ (19 вес. %) / НКЦ (10 вес. %) в соотношениях 250 мкл/500 мг соответственно (2) было подтверждено реологическими данными: при скорости сдвига 0,01 $с^{-1}$ вязкость составляла 20259 Па•с, а при скорости сдвига 30 $с^{-1}$ вязкость составляла 1,7 Па•с.

На основе полученных чернил были напечатаны паттерны с различным расположением компонентов. Исследован отклик полученных материалов на магнитное поле, изменение температуры и pH.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Gul J. Z., Sajid M., Rehman M. M., Siddiqui G. U., Shah I., Kim K. H., Choi K. H. // Sci. Technol. Adv. Mater., 2018. – V. 19. – № 1. – P. 243–262.*
2. *Cianchetti M., Laschi C., Menciassi A., Dario P. // Nat. Rev. Mater., 2018. – V. 3. – № 6. – P. 143–153.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Е. О. Белякова, В. В. Ботвин, Ю. Р. Мухортова, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

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

Наночастицы магнетита (Fe_3O_4), помимо своих магнитных свойств, обладают биосовместимостью, термической и химической стабильностью, а также возможностью функционализации их поверхности. Ранее нами был проведен синтез [1] немодифицированных и модифицированных олеиновой кислотой наночастиц магнетита как перспективного магнитного наполнителя для изготовления гибридных материалов для различных биомедицинских приложений. И несмотря на то, что большинство исследований посвящено сферическим наночастицам магнетита, интерес представляют также его частицы различной морфологии, которые нашли множество применений в медицинской диагностике. Например, авторы работы [2] установили, что ориентация вектора намагниченности зависит от формы магнитных наночастиц: в случае сферической формы намагниченность не имеет преимущественной ориентации, в то время как стержневидная форма частицы способствует выравниванию намагниченности вдоль определенного направления, что усиливает генерацию электрического поля. Однако на данный момент отсутствуют методики получения наностержней магнетита с заданными параметрами, поэтому целью данной работы является изучение закономерностей образования наностержней магнетита и поиск инструментов управления их морфологией.

Синтез наностержней магнетита проводили в две стадии согласно методике [3] (Рисунок 1) с варьированием времени автоклавирования.

После 12 часов синтеза (Рисунок 2) на СЭМ наблюдается большое количество стержней со средней длиной 168 нм, средним диаметром 42 нм.

После 24 часов синтеза (Рисунок 3) на СЭМ наблюдается большое количество стержней со

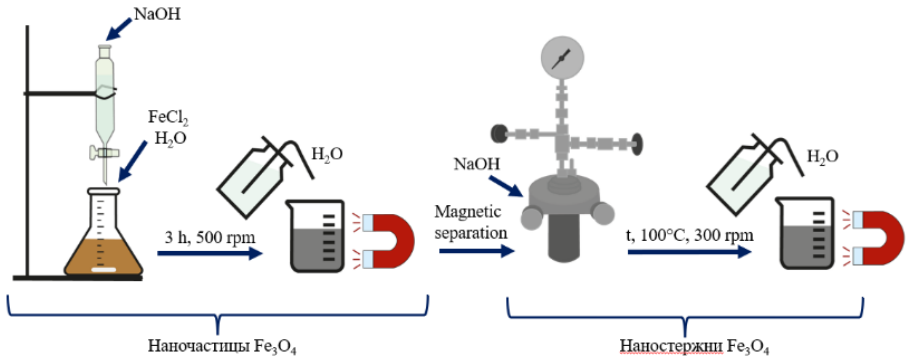


Рис. 1. *Получение наностержней Fe_3O_4 из наночастиц Fe_3O_4*

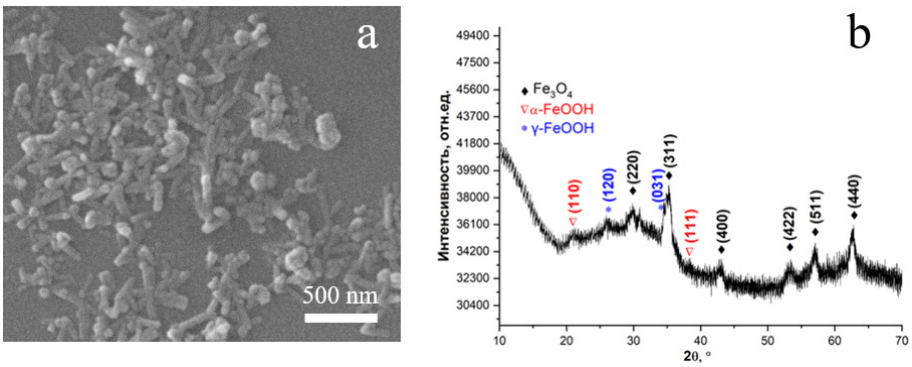


Рис. 2. *Наностержни магнетита после 12 часов синтеза*
a – Микрофотография СЭМ, b – Дифрактограмма

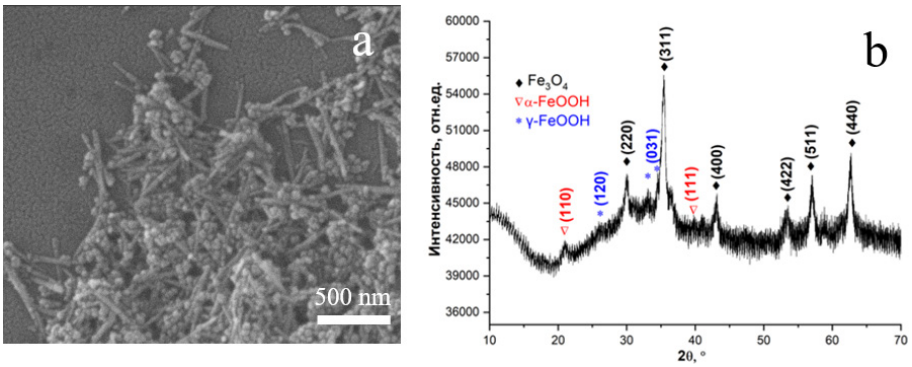


Рис. 3. *Наностержни магнетита после 24 часов синтеза*
a – Микрофотография СЭМ, b –Дифрактограмма

средней длиной 255 нм, средним диаметром 29 нм.

Положение пиков и соотношение их интенсивностей на дифрактограммах подтверждают образование фаз магнетита (Fe_3O_4) с небольшими примесями гетита (α-FeOOH) и лепидокрокита (γ-FeOOH).

Таким образом, синтезированы наностержни магнетита с различным соотношением длины к диаметру в зависимости от времени их выдерживания в автоклаве. Показана зависимость физико-химических свойства полученных частиц от их морфологии.

Исследование выполнено при поддержке мегагранта №075-15-2021-588 от 1.06.2021.

Список литературы

1. *Botvin V., Surmeneva M., Mukhortova Y., Belyakova E., Wagner D., Chelobanov B., Laktionov P., Sukhinina E., Pershina A., Kholkin A., Surmenev R. // Polymer Engineering and Science, 2022.*
2. *Kim S., Ico G., Bai Y., Yang S., Lee J.-H., Yin Y., Myung N. V., Nam J. // Nanoscale, 2019.*
3. *Podoliak N., Buchnev, O., Bavykin D., Kulak A., Kaczmarek M., Sluckin T. // Journal of Colloid and Interface Science, 2012. – 386 (1). – 158–166.*

О ВЛИЯНИИ ВРЕМЕНИ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА

Ю. З. Васильева
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник А. Я. Пак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, пр. Ленина, д. 30, yzv1@tpu.ru

В настоящее время карбиды переходных металлов, в частности карбиды молибдена, рассматриваются как основа для создания катализаторов, не содержащих благородных металлов (платину, палладий, иридий, рутений и др.) для получения водорода из воды методом электролиза [1]. Это возможно благодаря их электронной структуре, близкой к платине [2]. Очевидными преимуществами применения катализаторов на основе карбида молибдена являются их относительно невысокая стоимость и более широкие запасы в природе в сравнении с коммерческими катализаторами на основе благородных металлов [3]. Получение таких материалов возможно методом электродугового плазмохимического синтеза, реализуемого в открытой воздушной среде [4].

Известно, что путем изменения параметров процесса синтеза можно влиять на характеристики получаемого продукта. В соответствии с потребностью в получении материалов с заданными свойствами целью данной работы являлось исследование влияния времени плазмен-

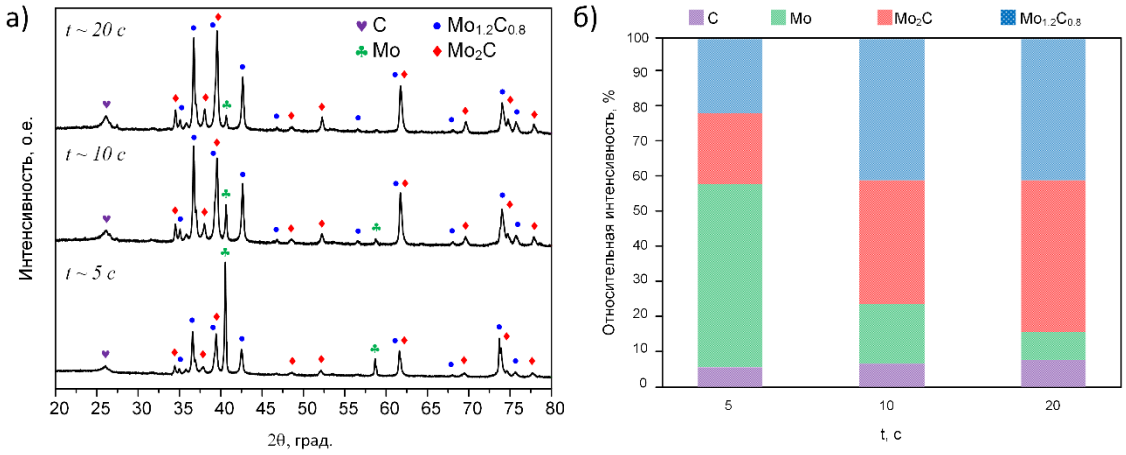


Рис. 1. *Снимки рентгеновской дифракции образцов, полученных при времени плазменного воздействия t ~ 5, 10, 20 с (а) и их фазовый состав (б)*

ного воздействия на фазовый состав продукта синтеза на основе карбида молибдена.

Экспериментальные исследования были проведены на оригинальном электродуговом стенде [5]. К источнику постоянного тока, настроенному на силу тока 200 А, подключались графитовые электроды – анод в форме сплошного стержня и катод в форме стакана. Исходная смесь включала порошки наноразмерного молибдена, микроразмерных графита и меламина, смешанные в шаровой мельнице в массовом соотношении $Mo/C/C_3H_6N_6 = 2/1/1$. Дуговой разряд инициировался в полости катода, на дне которого располагалась смесь исходных компонентов. Время воздействия атмосферной электродуговой плазмы варьировалось от 5 до 20 с. При этом, согласно зарегистрированным осциллограммам тока и напряжения, количество подведенной энергии к системе изменялось от 25,5 до 80,4 кДж. После проведения экспериментов полученный порошок извлекался из полости катода, измельчался в агатовой ступке и анализировался различными методами.

Анализ фазового состава продукта был выполнен методом рентгеновской дифрактометрии на приборе марки Shimadzu XRD-7000 (CuK-α излучение, λ = 1,54060 Å). Полученные снимки рентгеновской дифракции синтезированных образцов приведены на рисунке 1.

В синтезированных продуктах идентифицируются следующие кристаллические фазы: C (ICDD №04-015-2407), Mo (ICDD №01-077-8340), $Mo_{1,2}C_{0,8}$ (ICDD №04-006-2272), Mo_2C (ICDD №04-016-3695). Как можно заметить (рис. 1), при увеличении времени плазменного воздействия снижается доля исходного молибдена ввиду его расхода с образованием карбидов молибдена, доля которых, соответственно, увеличивается; доля углерода незначительно растет из-за электрической эрозии графитового анода.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно утверждать, что оптимальным временем плазменного воздействия следует считать $t \sim 20$ с, поскольку содержание фазы Mo_2C при этом максимально. Согласно анализу литературы, именно фаза Mo_2C является предпочтительной с точки зрения использования в качестве катализатора получения водорода из воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90088.

Список литературы

1. *Rabi O., et al. // Mol. Catal., 2020. – V. 494. – № 111116.*
2. *Kadam S. R. // Appl. Surf. Sci., 2021. – V. 559. – № 149932.*
3. *Ma Y. // Renew. Sustain. Energy Reviews, 2017. – V. 75. – P. 1101–1129.*
4. *Vassilyeva Y. Z. // Mater. Chem. Phys., 2020. – V. 254. – №123509.*
5. *Патент РФ №2019111857/19. Устройство для получения порошка на основе карбида бора / Р. С. Мартынов, А. Я. Пак, Г. Я. Мамонтов. заявл. 19.04.2019; опубл. 10.09.2019, Бюл. № 26.*

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ НА БАЗЕ ЦИРКОНИЯ UiO-66

В. В. Вергун[1,2]
Научные руководители – д.х.н., в.н.с. В. И. Исаева[2]; д.х.н., профессор С. В. Чижевская[1]

[1]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

[2]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
119334, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47, polubrat@mail.ru

Металл-органические каркасы – новый класс координационных полимеров с рядом оригинальных свойств, в том числе: высокую удельную поверхность, пористость и стабильность [1], что делает их перспективными для решения широкого спектра задач – от хранения водорода до очистки сточных вод [2–3].

Каркасная структура UiO-66, состоящая из кластеров $Zr_6O_4(OH)_4$, связанных 1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами (рис. 1), выделяется особенно высокой стабильностью: она устойчива в водный средах при значениях pH = 1–11, имеет температуру разложения 540 °C, обладает сравнительно высокой удельной поверхностью – 1200 м^2/г [4].

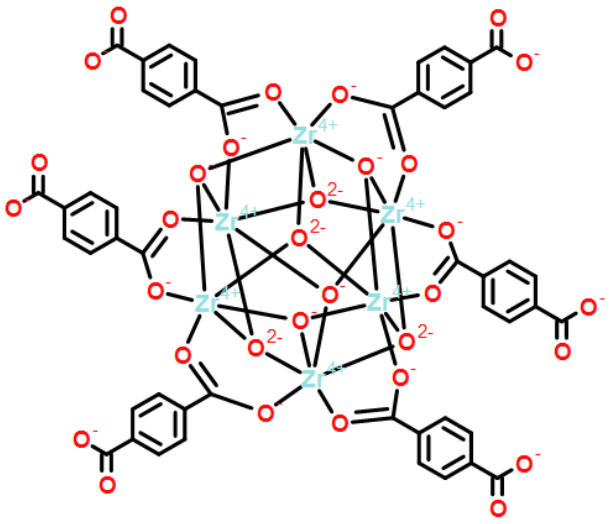


Рис. 1. *Ячейка UIO-66*

Перспективы промышленного применения UiO-66 ограничены, поскольку сольвотермальный синтез проводят из растворов в N,N-диметилформамиде (ДМФА) – весьма токсичном, дорогостоящем и трудно регенерируемом растворителе. В качестве источника Zr^{4+} используется тетрахлорид циркония – весьма коррозионно-активный и дорогостоящий реагент.

Цель настоящей работы – разработка новой методики экологичного, экономичного и производительного синтеза UiO-66 и его аналога NH_2-UiO-66, содержащего аминогруппы в органических линкерах.

При взаимодействии $ZrCl_4$ с ДМФА образуется сольват, неустойчивый в присутствии существенных (5 мас. % и более) количеств воды вследствие образования гидролизованных форм, неактивных при формировании каркасных структур [5]. Повысить устойчивость сольвата можно путем введения в систему кислот, что приводит к образованию мезопор, которые являются дефектами в структуре каркаса. Такие материалы с иерархической структурой пор находят применение в сорбции и катализе [6].

В работе в качестве растворителя в синтезе UiO-66 и NH_2-UiO-66 использовали ледяную уксусную кислоту, в качестве источника Zr^{4+} – кристаллогидраты оксихлорида и оксинитрата циркония. Синтез проводили следующим образом: к эквимолярным количествам соли циркония и терефталевой, либо аминотерефталевой кислоты, добавляли ледяную уксусную кислоту. Смесь помещали на 30 минут в СВЧ-реактор мощностью 200 Вт, либо на 12 ч в автоклав (степень заполнения – 0,5, 150 °C). Осадок промывали последовательно уксусной кислотой, водой и метанолом, высушивали и активировали нагреванием под вакуумом. Варьируя три параметра (линкер, источник Zr^{4+}, способ нагрева), синтезировали восемь образцов UiO-66, которые были исследованы методом pRSA, также была проведена гравиметрическая оценка выхода.

Анализ результатов изучения образцов показал, что СВЧ-обработка позволяет получить продукт с высокой кристалличностью и фазовой чистотой, тогда как при синтезе в автоклаве продукт либо загрязнен терефталевой кислотой, либо кристаллическая фаза отсутствует. При использовании оксинитрата циркония наблюдалось снижение выхода синтезированного про-

дукта на 6–14 % по сравнению с оксихлоридом циркония. Кроме того, во всех случаях NH_2-UIO-66 образуется с выходом на 9–16 % большим, чем UIO-66, что может быть обусловлено повышенной растворимостью аминотерефталевой кислоты в уксусной кислоте по сравнению с терефталевой.

Использование уксусной кислоты в качестве растворителя позволило получить образцы с высокой кристалличностью и с высоким выходом (UIO-66 до 85 %, и NH_2-UIO-66 до 94 %). При этом производительность была значительно выше, чем в синтезе по классической методике. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что уксусная кислота в качестве среды реакции является хорошей альтернативой ДМФА при получении материалов MOF на основе Zr^{4+}.

Список литературы

1. *Yang L., Zhang Y. // Catal. Commun., 2017. – № 94. – P. 9–12.*
2. *Ahmed A., Seth S., Purewal J. // Nature Communications, 2019. – V. 15. – № 68. – P. 122–128.*
3. *Manousi1 N., Giannakoudakis D., Rosenberg E. // Molecules, 2019. – V. 16. – № 24. – P. 4605–4632.*
4. *Cavka J., Jakobsen S. // J. Am. Chem. Soc., 2008. – № 140. – P. 42–61.*
5. *Taddei M., Bokhoven J., Ronocchiari M. // Inorg. Chem., 2020. – V. 59. – № 11. – P. 7860–7868.*
6. *Liu Y., Song L. // Microporus and Mesoporous, 2019. – № 282. – P. 11–17.*

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ С ФУНКЦИЕЙ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ФАРМПРЕПАРАТОВ

К. Н. Верзунова, А. И. Козельская, С. И. Горенинский, Е. А. Солдатова, М. А. Булдаков
Научные руководители – к.ф.-м.н., доцент С. И. Твердохлебов

Томский политехнический университет
Томск, Россия

НИИ онкологии Томского НИМЦ
Томск, Россия

Введение. Использование в реконструктивной хирургии устаревших материалов и технологий обусловливает то, что за прошедший век не наблюдалось значительного сокращения сроков сращивания переломов. В свою очередь, одного только регенеративного потенциала организма пациента недостаточно для восстановления больших костных дефектов. В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых материалов и покрытий имплантатов с функцией адресной доставки фармпрепаратов.

Целью данной работы являлось разработка и исследование композиционных покрытий на титановых имплантатах на основе фосфатов кальция и слоя биоразлагаемого полимера, содержащего фармпрепараты.

Материалы и методы. Композиционные покрытия на поверхности титановых подложек марки ВТ-6 были сформированы методом микродугового оксидирования (МДО) с последующим нанесением на него полимерного носителя с инкорпорированными противоостеопоротическими препаратами (ловастатин, золендроновая кислота) с использованием режимов, описанных в [1]. В качестве материала полимерной матрицы использовали высокомолекулярный поливинилпирролидон (ПВП К-90, BASF, Германия) и сополимер молочной и гликолевой кислот (ПЛГА 8055, Corbion Нидерланды). Химический состав сформированных покрытий был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии на спектрометре NEXSA (Thermo Fisher Scientific, Германия). Рентгеноструктурный анализ титановых образцов и кальций-фосфатных покрытий проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в режиме скользящего пучка. Кристаллическую структуру полимерных материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью калориметре DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). В качестве клеточной линии для in vitro исследований использовали клетки остеосаркомы (HOS), полученные из Российской коллекции клеточных культур позвоночных

Института цитологии РАН (Санкт-Петербург). Исследования токсического действия образцов, клеточной адгезии и дифференцировке на стадии формирования остеобластов проводили на базе НИИ Онкологии Томского ТНИМЦ.

Результаты. На обзорном XPS-спектре кальций-фосфатных покрытий присутствуют линии O1s, Ti2p, Ca2p, C1s, P2p и Mg1s. На спектрах материалов с полимерным слоем наблюдается значительный рост интенсивности пика C1s, что свидетельствует о нанесении полимерного слоя. Пики, соответствующие загруженным препаратам, не удалось идентифицировать, однако наличие полимерного слоя позволяет судить об их присутствии на поверхности, поскольку слой полимера с препаратом был нанесен из истинного раствора. Дифрактограммы композиционных покрытий представлены рефлексами, соответствующими оксиду титана и стронцийзамещенному гидроксиапатиту. Рефлексов, соответствующих полимерам, не обнаружено, что позволяет говорить об их аморфной структуре. Результаты ДСК-анализа указывают на аморфную кристаллическую структуру полимерных покрытий. Методом инверсионной вольтамперометрии показано, что с ростом концентрации препаратов в покрытиях достигается их большая концентрация в растворе в процессе их высвобождения вплоть до 0,31±0,08 мг/л для ловастатина и 0,38±0,10 мг/л для золедроновой кислоты. *In vitro* исследования показали отсутствие токсического действия сформированных покрытий на используемую клеточную линию.

Заключение. В результате проделанной работы предложен метод формирования композиционных покрытий, содержащих противоостеопоротические препараты ловастатин и золедроновую кислоту. Охарактеризован элементный состав сформированных покрытий, их кристаллическая структура, а также токсичность в отношении клеток остеосаркомы человека.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Национального научного фонда Болгарии №20-53-18003.

Список литературы

1. *Разработка лекарственных средств – традиции и перспективы. Международная научно-практическая конференция (г. Томск, 13–16 сентября 2021 г.): сборник материалов. – Томск: Изд-во СибГМУ, 2021. – 260 с.*

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ

А. И. Вершинина, В. Г. Кривошеина, И. М. Чиркова, Д. М. Руссаков
Научные руководители – д.ф.-м.н., профессор С. Д. Шандаков; к.х.н., доцент Н. В. Иванова

ФГБОУ ВО Кемеровский государственный университет
650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6, annaver89@mail.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются отличным кандидатом для применения в качестве электродного материала в сенсорных системах из-за их высокой проводимости, адсорбционных свойств, развитой площади поверхности [1]. Но создание устройств изготовленных из отдельных УНТ остается довольно сложным и трудоемким процессом. Это обуславливает большой интерес к получению более простых в обращении макрообъектов на основе УНТ, таких как волокна [2]. В данной работе показана возможность применения волокон из ОУНТ в качестве электродного материала в вольтамперометрии (ВА), в частности, для определения мышьяка в растворе.

ОУНТ синтезировали аэрозольным CVD-методом [3,4]. Образцы представляют собой сетки из случайно ориентированных ОУНТ, с длиной пучков 20–40 мкм, диаметром нанотрубок ~2 нм. Полученные образцы сеток подвергались нагреву при 280 °C на воздухе и обработке HCl для удаления электроактивных примесей и некоторой доли каталитических частиц железа. Модификация ОУНТ золотом осуществлялась путем нанесения водно-спиртового 10 мМ раствора $HAuCl_4$ на подготовленные сетки. Из модифицированных сеток ОУНТ формировали углеродные волокна (УВ) методом «мокрого вытягивания» [2, 5].

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектре присутствуют характерные моды: RBM-мода в области (100–260 $см^{-1}$), тангенциальная G-мода в области (1590–1591 $см^{-1}$), D-мода (~1320 $см^{-1}$) и 2D (~2630 $см^{-1}$). Соотношение интенсивностей (ID/IG ~ 0,03) как для исходного, так и для обработанного, допированного образца. Следовательно, обработка нанотрубок и дальнейшее допирование $HAuCl_4$ не приводит к увеличению количества дефектов в ОУНТ. В области ~310–370 $см^{-1}$ присутствуют пики, которые свидетельствуют о растяжении связей Au–Cl, в комплексах золота разного состава [6].

Полученное модифицированное Au-УВ использовали в качестве индикаторного электрода в ВА ячейке. Установлено, что Au-УВ не обладает необходимыми характеристиками для ВА-анализа поэтому производили анодное окисление золота с поверхности УВ и последующее катодное накопление из этого же раствора при E = –0,6 В (Ag/AgCl/0,1 М KCl). Это позволяет произвести переосаждение золота (reAu) на УВ для оптимизации процесса анализа методом инверсионной ВА, так как исключается стадия предварительного электронакопления золота из отдельной ячейки. Электрическая емкость УВ составляла ~70 мкФ при диапазоне сканирования в 1 В. По данным полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) видно, что после переосаждения Au-наночастицы плотно покрывают УВ (рис. 1). Электрод reAu-УВ позволяет зарегистрировать пик мышьяка при его концентрации в растворе на уровне 0,01 мг/л.

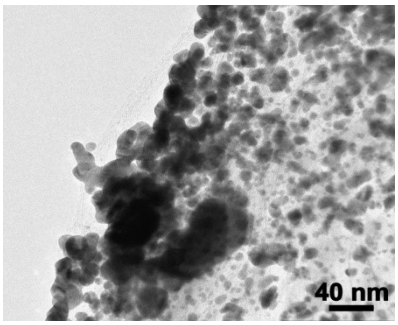


Рис. 1. *ПЭМ-изображение ОУНТ после переосаждения наночастиц Au*

В работе получены модифицированные электродные материалы на основе волокон ОУНТ для исследования объектов методом инверсионной вольтамперометрии.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1).

Список литературы

1. *Freddi S. et al. // Adv. Healthc. Mater., 2020. – V. 9. – 2000377.*
2. *Zhilyaeva M. A. et al. // Carbon., 2019. – V. 150. – P. 69–75.*
3. *Moisala A. et al. // Chem. Eng. Sci., 2006. – V. 61. – P. 4393–4402.*
4. *Moisala A. et al. // Carbon., 2005. – V. 43. – P. 2066–2074.*
5. *Shandakov S. D. et al. // Mater. Sci. Eng. B., 2021. – V. 269. – 115178.*
6. *Peck J. A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta., 1991. – V. 55. – P. 671–676.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПЕН ТИПА «ПОЛИУРЕТАН-(ТЭОА)МУНТ»

Р. Р. Власов, Д. И. Рябова, И. П. Криуличев
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. А. Рябов

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603057, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, vlasovruslan.hs@yandex.ru

В настоящее время получение полимерных нанокомпозиционных материалов является одним из наиболее эффективных способов удовлетворения постоянно возрастающих требований, предъявляемых к функциональным свойствам продуктов, полученных на основе полимеров.

Сегодня перечень реально используемых в крупнотоннажной полимерной промышленности наноразмерных наполнителей весьма узок.

Тем не менее, исходя из теоретической оценки и заключений широкого ряда экспериментальных исследований, существует множество незадействованных на данный момент в промышленности нанонаполнителей.

Весьма перспективным путем разрешения данной задачи является использование многостенных углеродных нанотрубок в качестве наноразмерных наполнителей, обладающих высокой удельной поверхностью, высокими значениями модуля Юнга и прочности на разрыв, а также крайне низкой плотностью [1, 2].

Таким образом, данные материалы в определенном диапазоне концентраций способны положительно влиять на физико-механические, теплофизические и иные важнейшие функциональные свойства подобных композиционных материалов [3].

В рамках данного исследования была получена серия жестких композиционных пен типа полиуретан-фМУНТ. В качестве химически функционализированных многостенных углеродных нанотрубок использовались МУНТ, модифицированные триэтаноламином. Подобная химическая модификация углеродных нанотрубок позволяет в определенной степени предотвратить негативно влияющую на свойства итогового материала агрегацию наночастиц.

Изменение морфологии ячеистой структуры пены и равномерность распределения (ТЭОА) МУНТ в полимерной матрице были оценены с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Посредством проведения испытаний на сжатие было выявлено значительное улучшение прочностных характеристик полученных композиционных пен. Возрастание термической устойчивости полученных материалов было доказано при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

Обнаружено, что уменьшение среднего размера ячеек полученного пенопласта напрямую зависит от равномерности распределения МУНТ по всему объему композиции, используемой для получения пен.

Исходя из полученных данных, улучшение функциональных свойств анализируемых материалов обусловлено в первую очередь улучшением морфологии ячеистой структуры вспененных нанокомпозитов.

На основании полученных результатов можно утверждать, что введение модифицированных триэтаноламином многостенных углеродных нанотрубок в композицию для получения полиуретановых пен, при условии равномерного распределения данного наполнителя по всему объему реагентов, позволяет значительно улучшить физико-механические и теплофизические свойства получаемых композиционных материалов, что обуславливает широкий диапазон их возможных применений.

Список литературы

1. *Zhu J. H., Wei S. Y., Ryu J., et al. // J. Mater. Chem., 2010. – Vol. 20. – Issue 23. – P. 4937–4948.*
2. *Prolongo S. G., Campo M., Gude M. R., et al. // Compos. Sci. Technol., 2009. – Vol. 69. – Issues 3–4. – P. 349–357.*
3. *Burgaz, E. Polymer nanocomposites. Springer International Publishing, 2016. – 351 p.*

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$

Е. А. Ворнакова[1], О. В. Бакина[1], А. А. Мосунов[2]

Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. О. В. Бакина

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
г. Томск, пр. Академический 2/4, ovbakina@ispms.tsc.ru

[2]Севастопольский государственный университет
г. Севастополь, ул. Университетская, 33

Морское биобрастание – мировая проблема, которая ждет своего решения [1]. В настоящее время в качестве противообрастающих агентов используются биоактивные наночастицы металлов Cu, Zn и оксидов металлов CuO, ZnO, MgO, TiO_2. Их противообрастающая активность реа-

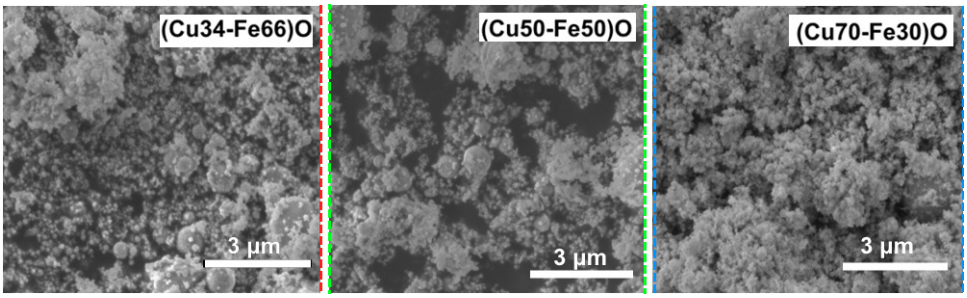


Рис. 1. *СЭМ-изображения наночастиц*

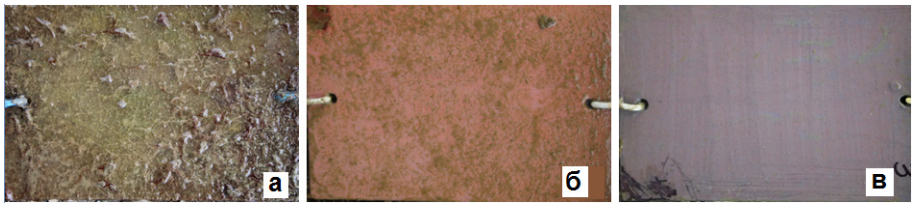


Рис. 2. *Антиобрастающая активность образцов: контроль (а); «Биопласт» (CuO) (б); основа + $CuFe_2O_4$/CuO/Cu_2O (в)*

лизуется за счет 2 механизмов: выделение ионов (Cu, Zn, CuO) и генерация активных форм кислорода (ZnO, TiO_2). Однако их применение для борьбы с морским биообрастанием ограничено рядом недостатков таких как, низкая эффективность, высокая токсичность в действующих концентрациях, высокая стоимость [2]. Основными требованиями к противообрастающим покрытиям являются низкая токсичность и высокая эффективность. В качестве перспективных противообрастающих агентов могут быть рассмотрены наночастицы сложного состава типа оксид металла – феррит металла, которые способны к генерации активных форм кислорода при облучении видимым светом [3].

В настоящей работе совместным электрическим взрывом проводников были получены многокомпонентные наночастицы $CuFe_2O_4$/Cu_2O/CuO с содержанием феррита меди 10–35 ат. %. Частицы имели близкую к сферической форму и размер от 10 до 200 нм, средний размер частиц составил 86±3 нм, удельная поверхность образца составила 8,9 м^2/г. Дзета–потенциал НЧ CuO–FeCuO изменялся от ~48 мВ в кислой среде до ~–35 мВ в щелочной среде. В средах с физиологическим значением pH (7,0–7,2) НЧ заряжены были положительно, изоэлектрическая точка водной суспензии наночастиц составляла 9,38. На основе наночастиц и полиметилметакрилата были изготовлены композитные покрытия, обладающие антиобрастающей активностью в отношении пленкообразующих бактерий *S. aureus* ATCC 6538P и *P. aeruginosa* ATCC 9027. Сокращение количества бактерий на поверхности композитов, содержащих более 1 масс. % и более наночастиц достигало 98–100 % после 6 часов экспозиции. В экспериментах по исследованию токсичности *in vitro* в отношении инфузорий *Paramecium caudatum Ehrenberg* и одноклеточной зеленой водоросли *Chlorella vulgaris Beijer* установлено, что синтезированные частицы и композиты не обладали острой токсичностью в исследуемых концентрациях.

Апробация исследуемых противообрастающих покрытий была проведена на базе испытательного полигона СевГУ (бухта Старо-Северная, Черное море, Севастополь). По результатам исследования было установлено, что противообрастающая активность исследуемых покрытий в 10 раз выше, чем у стандартного противообрастающего покрытия «Биопласт», и в 27 раз выше, чем у пластины без покрытия.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №21-13-00498.

Список литературы

1. *Basu S. // Journal of colloid and interface science, 2020. – V. 568. – P. 185–197.*
2. *Almeida A. C. O. // Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2021. – V. 3. – P. 85–90.*
3. *Hosseini S. A. // Journal of materials science: Materials in electronics, 2016. – V. 27. – P. 7433–7437.*

МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг3

И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, Н. В. Изотов, У. В. Харченко,
А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159

Введение

Одним из методов, обеспечивающих защиту от коррозии алюминиевых сплавов при их применении в промышленности – это формирование поверхностных слоев методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [1]. По результатам наших исследований было установлено, что формирование оксидных гетеослоёв в тартратсодержащем электролите на поверхности алюминиевого сплава может обеспечить высокую антикоррозионную защиту подложки [2]. Такие ПЭО-слои послужили эффективной матрицей для нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена [3]. Уровень защиты, обеспечиваемый такими покрытиями, может быть увеличен за счет формирования многоуровневого рельефа поверхности и снижения поверхностной энергии. В этой связи в данной работе были исследованы особенности влияния условий формирования композиционных слоев на их морфологию и электрохимические свойства.

Экспериментальная часть

Формирование ПЭО-слоев проводили в электролите, содержащем 20 г/л $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0{,}5H_2O$ и 0,6 г/л NaF при постоянной плотности тока 1,65 А/см^2 в течение 60 с. Кипячение образцов с предварительно сформированными ПЭО-слоями проводили при температуре дистиллированной воды 90–95 °С в течение 60 мин. После обрабатывали УФ-излучением в среде озона с использованием камеры ProCleaner (BioForce, США). Данные процедуры были направлены на увеличение числа хемосорбционно-активных центров для образования химической связи молекул гидрофобного агента с поверхностью. Гидрофобное покрытие (ГФ) было образовано в результате осаждения монослоя гидрофобного агента из его раствора в декане поверх ПЭО-покрытия. Супергидрофобное покрытие (СГФ) формировали аналогичным путем при обработке образцов 3 % дисперсией, содержащей гидрофобный агент и наночастицы SiO_2 в декане.

Морфологию поверхности покрытий исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. Электрохимические свойства были исследованы с помощью ModuLab XM ECS (Solartron analytical, Великобритания).

Результаты и обсуждения

Представленные на рисунке СЭМ-изображения демонстрируют, что поверхности ГФ и СГФ покрытий имеют более развитый рельеф, в сравнении с подвергнутым кипячению ПЭО-слоем. Также следует отметить, что после обработки кипячением, на микрофотографиях не обнаруживается сотовых структур, что свидетельствует о запечатывании микротрубок образующимся

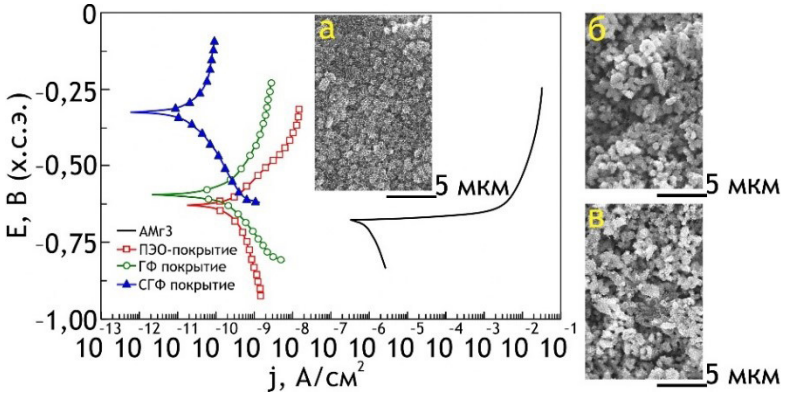


Рис. 1. *СЭМ-изображения поверхности и поляризационные кривые для образцов без покрытия с ПЭО-покрытием после кипячения (а), ГФ покрытием (б) и с СГФ покрытием (в)*

гидроксидом алюминия и, как следствие, уменьшение плотности тока коррозии более чем в 1,5 раза ($1{,}9 \cdot 10^{-10}$ А/см^2), в сравнении с исходным ПЭО-слоем ($3{,}5 \cdot 10^{-10}$ А/см^2) и более чем на 3 порядка в сравнении с незащищенным сплавом алюминия ($6{,}7 \cdot 10^{-7}$ А/см^2).

Значения плотности тока коррозии для СГФ покрытия составляет $5{,}2 \cdot 10^{-12}$ А/см^2, что на более чем 5 порядков меньше, чем для образца без покрытия ($6{,}1 \cdot 10^{-7}$ А/см^2), на более чем на порядок меньше, чем для ГФ покрытия ($7{,}9 \cdot 10^{-11}$ А/см^2).

Заключение

Изучены особенности формирования гидрофобных покрытий с использованием метода ПЭО на алюминиевом сплаве АМг3. Сформированное покрытие обладает супергидрофобными свойствами и снижает плотность тока коррозии в 3 % NaCl более чем на 5 порядков величины по сравнению с материалом без покрытия.

Список литературы

1. *Egorkin V. S., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L. and others // Surf. Coat. Technol., 2018. – 334. – 29.*
2. *Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S. and others // Surf. Coat. Technol., 2016. – 307. – 1241.*
3. *Egorkin V. S., Vyaliy I. E., Sviridov N. S. and others // Defect and Diffusion Forum, 2018. – 386. – 315.*

ИЗМЕНЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, Н. В. Изотов, У. В. Харченко, А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН

690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159

Введение

Формирование поверхностных слоев на алюминии и его сплавах, обладающих повышенной износостойкостью, является важной научной и практической задачей [1]. Один из возможных путей решения проблемы – создание композиционного покрытия [2, 3]. Результаты наших исследований свидетельствуют о высоком уровне защиты алюминиевого сплава, обеспечиваемой таким покрытием [4]. Однако необходимо проверить полученные параметры в соответствующих условиях эксплуатации. В связи с этим были проведены исследования эволюции трибологических свойств покрытий в ходе однолетних климатических испытаний.

Экспериментальная часть

ПЭО-слои формировали на образцах $50 \times 50 \times 2$ мм из алюминиевого сплава АМг3 с использованием двухэтапного биполярного режима. На первом этапе напряжение в анодный период увеличивали с 30 до 540 В со скоростью 3,4 В/с, фиксируя затем конечное значение в течение 750 с. Электролит содержал 20 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, 10 г/л $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 2 г/л NaF и 2 г/л KOH. Для формирования УПТФЭ-покрытия на ПЭО-слой наносили 15 % суспензию УПТФЭ в изопропиловом спирте (Merck, Германия) методом окунания. Затем образцы подвергали термообработке при 315 °С в течение 15 мин. ПВДФ-слой формировали путем погружения образца в 6 % раствор ПВДФ в N-метил-2-пирролидоне (Merck, Германия) с последующей сушкой при 70 °С в течение 2 ч. Для формирования ПВДФ/УПТФЭ покрытий в раствор ПВДФ добавляли частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) в различных пропорциях – 1 : 1–1 : 5, в которые образцы однократно погружали, а затем их высушивали при 65 °С в течение 3 ч [1]. Трибологические испытания проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) при нагрузке 10 Н и линейной ско-

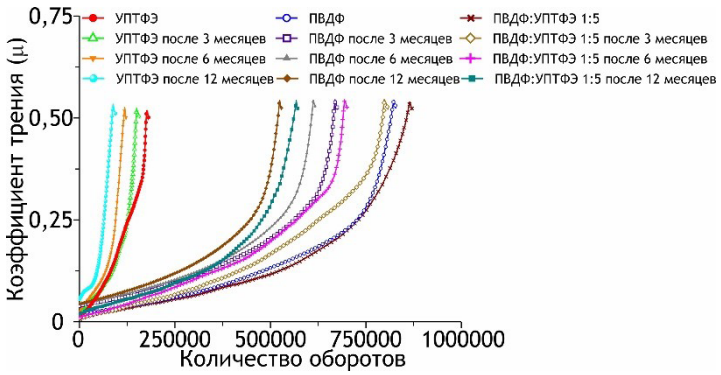


Рис. 1. *зависимости μ от количества оборотов, снятые для КП после 0, 3, 6 и 12 месяцев климатических испытаний*

рости вращения 50 мм/с. В качестве контртела использовали шар диаметром 10 мм из α-Al_2O_3.

Результаты и обсуждения

Ранее проведенные в работе [1] исследования защищенных образцов алюминиевого сплава АМг3 показали, что наилучшими для климатических испытаний являются композиционные слои, полученные при нанесении смеси ПВДФ и УПТФЭ в пропорции 1:5. В этой связи данные покрытия были выбраны для однолетних испытаний на коррозионной станции. Для отслеживания динамики влияния коррозионной среды на трибологические свойства были также испытаны в течение 3, 6 и 12 месяцев образцы с ПВДФ и УПТФЭ-покрытиями. Представленные на рисунке результаты трибологических испытаний образцов демонстрируют, что все композиционные слои облают высокой износостойкостью ($9{,}7 \cdot 10^{-5}$–$4{,}4 \cdot 10^{-4}$ мм^3/(Н•м)) и значительно снижают μ, который увеличивается от 0,03–0,06 до 0,54–0,58, вследствие равномерного истирания полимерной пленки до металла.

Заключение

Методом трибометрии установлено, что после 12 месяцев атмосферной экспозиции для все видов композиционных покрытий отмечено некоторое снижение их износостойкости. Наибольшее снижение количества оборотов наблюдется у УПТФЭ-покрытия (от 174,6 тыс. до 86,6 тыс. оборотов), что связано с его меньшей толщиной, в сравнении с ПВДФ и ПВДФ/УПТФЭ-покрытиями. Для последних двух КП, близких по толщине, снижение количества оборотов произошло от 823,9 тыс. до 525,1 тыс. и от 864,9 тыс. до 556,6 тыс. оборотов соответственно. При этом покрытие, сформированное с использованием микрочастиц УПТФЭ, не только показало наивысшие начальные трибохарактеристики, но и наименьшее их снижение.

Список литературы

1. *Egorkin V. S., Vyaliy I. E., Sviridov N. S., Minaev A. N. and others // Defect and Diffusion Forum, 2018. – 386. – 315–320.*
2. *Gnedenkov S. V., Sinebrukhov S. L., Mashtalyar D. V., Egorkin V. S. and others // Protection of metals, 2008. – 44. – 704–709.*
3. *Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S., Vyaliy I. E. and others // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2017. – 62. 1–11.*
4. *Egorkin V. S., Mashtalyar D. V., Gnedenkov A. S., Filonina V. S. and others // Polymers, 2021. – 13 (21). – 3827.*

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Д. И. Гапич[1,2], В. А. Кузнецов[1,2], А. С. Буинов[3], Б. Ч. Холхоев[3]
Научный руководитель – к.т.н., старший научный сотрудник В. А. Кузнецов[1,2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

[3]Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, gapich.dmitry@mail.ru

Электропроводящие полимерные композиты представляют большой интерес в современной электронике и электронных устройствах. Одна из причин заключается в том, что композиты могут использоваться в качестве тензодатчиков в условиях, недоступных для классических материалов. Например, классические полупроводниковые и металлические тензодатчики нельзя многократно использовать для измерения развитых и повышенных деформаций.

Также, использование электропроводящих композитов позволяет получать материалы, удовлетворяющие конкретным требованиям – варьируя тип наполнителя, характер его распределения в матрице полимера и массовое содержание можно получать композиты с различными свойствами.

В настоящее время одна из активно развивающихся областей – биомеханические исследования. Материал, который предполагается использовать в области биомеханики должен удовлетворять некоторым специфическим, для тензорезисторов, требованиям: биосовместимость, неканцерогенность, неаллергенность, а также отсутствие токсичности. Стоит отметить, что этим требованиям должен отвечать как полимер, так и наполнитель. В то же время, механические свойства зависят как от механических свойств полимера, так и от свойств, типа и содержания электропроводящего наполнителя. Также, на механические свойства влияет добавление различных пластифицирующих, стабилизирующих, гидрофобизирующих и пр. веществ.

Вышеперечисленным свойствам удовлетворяет соединение хитозана, полимера, получаемого из природного сырья, и углеродных наноструктурированных материалов, таких как, например, наночастицы графита. Также, в некоторых случаях, для получения однородной системы, необходимо использовать вещества, снижающие силы поверхностного натяжения – поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В настоящей работе представлено исследование тензорезистивных свойств композитов на основе хитозана с использованием различных ПАВ – поливинилпирролидона (ПВП) и PluronicF108 (ПЛУ) – с малослойным графеном (МСГ) в качестве электропроводящего наполнителя. Подробности синтеза экспериментальных образцов описаны в работах [1, 2]. Концентрация МСГ в композитах составляла от 2 до 5 % (масс.).

Однородность распределения наполнителя в матрице полимера подтверждалась путем измерения удельного электросопротивления в нескольких точках синтезированной пленки.

В рамках работы был определен один из самых важных параметров тензорезистивного эффекта – коэффициент тензочувствительности, представляющий собой отношение относительного изменения электросопротивления к деформации ε, вызвавшей это изменение ΔR.

Для изучения тензорезистивного эффекта была использована установка, у которой упругий элемент является балкой равного сопротивления изгибу. Деформация образцов в ходе экспериментов составляла от –0,14 % до +0,14 %. Для электрической изоляции поверхность балки покрывалась слоем клея ВС10-Т, используемого в тензометрии, образец крепился с помощью клея на основе цианакрилата. Измерение электросопротивления производилось с помощью четырехконтактного метода. Контакты формировались с помощью серебряной пасты.

Удельное электросопротивление композитов изменялось в диапазоне от 2000 до 130 000 Ом•см для композитов с использованием ПВП и от 1,6 до 550 Ом•см с ПЛУ. Природа тензорезистивного эффекта в исследованных образцах, вероятнее всего, связана с тем, что при деформации происходит изменение площади перекрытия частиц проводящей фазы, что и приводит к изменению электросопротивления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-00224, https://rscf.ru/project/21-79-00224/ (исследование электрофизических свойств) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90189 Аспиранты (синтез композитов на основе хитозана).

Список литературы

1. *Kholkhoev B. Ch., Buinov A. S., Bal'zhinov S. A. [et al.] // Polymer Science, Series A., 2018. – Vol. 60. – № 5. – P. 678–682.*
2. *Kholkhoev B. Ch., Buinov A. S., Bal'zhinov S. A. [et al.] // Polymer Science, Series A., 2017. – Vol. 59. – № 2. – P. 223–227.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Ю. А. Гисматулина[1], И. В. Люханова[2], Л. А. Алешина[2]

[1]ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, julja.gismatulina@rambler.ru

[2]ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет
185910, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33, luhanova@petrsu.ru

Целью данной работы являлось определение параметров надмолекулярной структуры образцов нитроцеллюлозы (НЦ), синтезированных из двух разных видов мискантуса: *Miscanthus sacchariflorus* (*Maxim.*) (сорт Сорановский) и *Miscanthus* × *giganteus* (сорт «КАМИС»). Методика синтеза изложена в [1, 2].

Для определения параметров надмолекулярной структуры, а именно степени кристалличности (СК) и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), были получены дифракционные картины образцов НЦ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (CuKα излучение) в геометрии на отражение (Рисунок 1a, 1b).

Методика проведения рентгеноструктурного эксперимента и последующих расчетов значений СК и размеров ОКР приведена в [3]. Значение СК рассчитывалось, как отношение суммарной интегральной интенсивности отражений кристаллической фазы к суммарной интегральной интенсивности рассеяния аморфной и кристаллической фазами, с учетом поправок на поляризацию и фактор интегральности. При разложении рентгенограммы нитроцеллюлозы на сумму отражений, необходимых для расчета степени кристалличности, происходило выделение наиболее интенсивного максимума рассеяния аморфной фазой с последующей аппроксимацией всех других компонентов на его фоне. Рассчитанные таким образом значения СК составили 11 % для НЦ из *Miscanthus sacchariflorus* (*Maxim.*) (сорт Сорановский) и 10 % для НЦ из *Miscanthus* × *giganteus* (сорт «КАМИС»), соответственно.

Расчет размеров ОКР в различных кристаллографических направлениях проводился по формуле Шеррера [4, 5] и основывался на значениях ширин и интенсивностей основных отражений на дифракционной картине. Усредненные значения размеров ОКР, рассчитанные по методу Коши и по методу Гауссу, составили 61 Å для кристаллографического направления (101) и 70 Å для кристаллографического направления

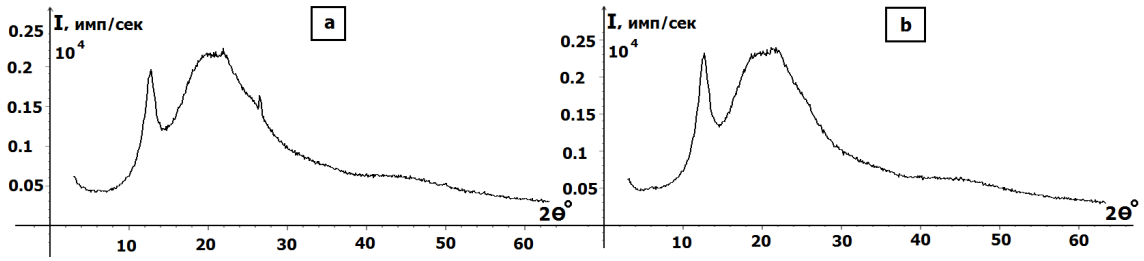


Рис. 1. *Рентгенограммы образцов НЦ: a – M. sacchariflorus, b – M. Giganteus*

(002) для исследуемых образцов НЦ из обоих видов растительного сырья.

Таким образом установлено, что оба образца НЦ из двух сортов древовидной травы мискантуса характеризуются близкими значениями СК и одинаковыми размерами ОКР в выделенных кристаллографических направлениях. Это новые фундаментальные знания о надмолекулярной структуре образцов НЦ, синтезированных из высококристаллических образцов целлюлозы двух сортов новой для РФ легковозобновляемой технической культуры. Сходство значений СК и ОКР у данных образцов НЦ невозможно было предположить, исходя из кристаллографических результатов исходных целлюлоз. Полученные результаты не имеют аналогов в связи с приоритетными исследованиями НЦ из мискантуса в РФ, но свидетельствуют о том, что для синтеза НЦ можно в равной степени использовать оба российских сорта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-03-00699.

Список литературы

1. *Сакович Г. В., Будаева В. В., Корчагина А. А., Гисматулина Ю. А. Химия растительного сырья, 2019. – № 1. – С. 259–268.*
2. *Корчагина А. А., Гисматулина Ю. А., Будаева В. В. и др. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. – 13 (4). – С. 565–577.*
3. *Алешина Л. А., Люханова И. В., Будаева В. В., Золотухин В. Н., Митрофанов Р. Ю., Сакович Г. В. // Ученые записки Петрозаводского государственного университета, 2011. – № 8 (121). – С. 114–117.*
4. *Torlopov M. A., Mikhaylov V. M., Udoratina E. V., Aleshina L. A., Prusskii A. I., Tsvetkov N. V., Krivoshapkin H. V. // Cellulose, 2018. – V. 25. – P. 1031–1046.*
5. *Люханова И. В. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Петрозаводск: Петрозаводский госуниверситет, 2020. – 156 с.*

БАКТЕРИАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ

Е. К. Гладышева
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Е. А. Скиба

ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Россия, Бийск, ул. Социалистическая, 1, evg-gladysheva@yandex.ru

Бактериальная целлюлоза (БЦ) представляет собой внеклеточный биоматериал, продуцируемый некоторыми бактериями, такими как *Gluconacetobacter*, *Acetobacterium*, *Agrobacterium*, *Rhizobium* и *Lactobacillus*. В отличие от растительной целлюлозы, БЦ имеет высокую чистоту, улучшенные механические свойства, ультратонкую сетчатую нанопористую структуру, высокую степень кристалличности и полимеризации. Эти превосходные физико-химические свойства приводят к широкому спектру возможных применений в различных процессах, таких как пищевые продукты, биомедицина, функциональные устройства и наноматериалы. В последнее время исследования синтеза БЦ, связанные с ее производством, все чаще привлекает внимание ряда исследователей. Однако высокая стоимость производства БЦ является одним из основных недостатков, связанных с ее широкомасштабным применением в промышленности. Поэтому использование целлюлозосодержащего недорогого сырья для производства БЦ считается перспективным подходом [1].

Однако целлюлозосодержащее сырье содержит в своем составе лигнин и гемицеллюлозы, что делает его устойчивым к ферментативному гидролизу. Следовательно, необходимо использовать эффективные методы предварительной обработки, с помощью которых устойчивая структура может быть разрушена, для возможности ее превращения в БЦ. Среди методов предварительной химической обработки известны: обработка разбавленной азотной кислотой, обработка разбавленным раствором гидроксида натрия, гидротермальная предварительная обработка, предварительная обработка некатализируемым паровым взрывом и т. д. [2]. Из выше перечисленных методов наиболее часто для целлюлозосодержащего сырья используют об-

работку разбавленными растворами щелочей и кислот. Данные методы позволяют получить бактериальную целлюлозу высокого качества [3, 4]. Методы гидротермальной предварительной обработки и предварительной обработки некатализируемым паровым взрывом с дальнейшим получением БЦ изучены мало. Данные методы были признаны одними из наиболее практичных и универсальных технологий предварительной обработки, которая предлагает эффективные и экономичные средства для биоконверсии.

В процессе парового взрыва биомассу предварительно обрабатывают паром при умеренной температуре и давлении в течение определенного времени. Затем давление быстро сбрасывается, при этом происходит расширение волокон биомассы. Следовательно, многоуровневая структура лигноцеллюлозной биомассы изменяется со значительным увеличением пористости, частичной деполимеризацией и солюбилизацией гемицеллюлоз, перераспределением лигнина и расщеплением целлюлозы. Паровой взрыв подходит для различных видов растительной биомассы, при этом условия предварительной обработки регулируются. Исследования показали, что паровой взрыв помогает улучшить усвояемость ферментов в несколько раз по сравнению с необработанной биомассой. При этом ферментативная конверсия целлюлозы может достигать теоретического максимального значения. Благодаря своей высокой эффективности, универсальности и экономичности паровой взрыв уже был реализован на экспериментальных или коммерческих установках по производству целлюлозного этанола [5]. Таким образом методы гидротермальной предварительной обработки и предварительной обработки некатализируемым паровым взрывом являются перспективными для получения БЦ.

Работа выполнен в рамках госзадания ИПХЭТ СО РАН «Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты».

Список литературы

1. *Li W., Zhang S., Zhang T., Shen Y., Han L., Peng Z., Xie Z., Zhong C., Jia S. // Ind. Crop. Prod., 2021. – № 164. – P. 113340.*
2. *Hu F., Ragauskas A. // Bioenergy Research, 2012. – V. 5. – № 4. – P. 1043–1066.*
3. *Skiba E. A., Gladysheva E. K., Budaeva V. V., Aleshina L. A., Sakovich G. V. // Cellulose, 2022. – V. 29. – P. 1543–1555.*
4. *Skiba E. A., Gladysheva E. K., Golubev D. S., Budaeva V. V., Aleshina L. A., Sakovich G. V. // Carbohyd. Polym., 2021. – V. 252. – P. 117178.*
5. *Ruiz H. A., Thomsen M. H., Trajano H. L. Hydrothermal processing in biorefineries. Springer International Publishing, Cham, 2017. – 511 p.*

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В. В. Головахин, Н. С. Лазаренко, А. А. Шестаков, Н. И. Лапекин
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
630073, golovaxin-valera@mail.ru

Создание электродных материалов для суперконденсаторов на основе углеродных наноматериалов является важной технической задачей. Актуальность создания различных углеродных материалов для суперконденсаторов связана с быстрым развитием рынка электромобилей и гибридных видов транспорта. Углеродные нанотрубки и нановолокна обладая высокой удельной электрической емкостью, способны заменить Li-ионные материалы в суперконденсаторах. Функционализация углеродных наноматериалов способна во многом улучшить электрохимические характеристики суперконденсаторов. В целом, функционализация химическим методом, по сравнению с физическим гораздо перспективнее, поскольку степень функционализации (отношение атомов углерода к атомам кислорода (C : O)) выше, а процесс дешевле и проводится в

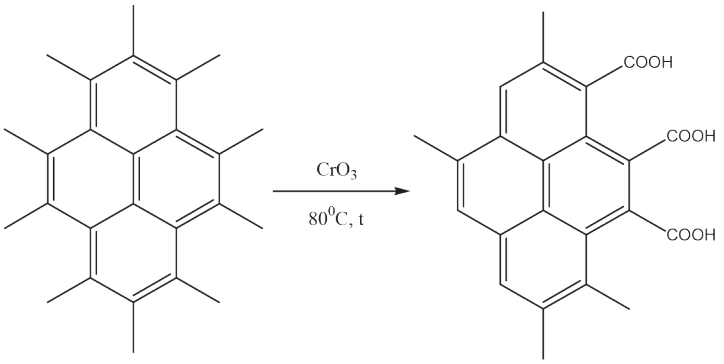


Рис. 1. *Схема окисления концевых фрагментов МУНТ*

более мягких условиях. Так, в [1] рассматривают возможность окисления плазмой барьерного разряда, при этом степень функционализации была в 2 раза меньше, чем при обработке стандартным химическим методом.

Данная работа посвящена применению химически функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в качестве электродов суперконденсаторов. В работе использовали коммерческие многостенные углеродные нанотрубки маркировки L-MWNT-1020 и L-MWNT-4060 компании «Shenzhen Nano-Tech Port Co.», поэтому метод синтеза и используемый катализатор неизвестны.

Между собой нанотрубки отличаются структурными характеристиками (внутренний и внешний диаметры трубок), зольностью и дефектностью. Обработку проводили в водном растворе CrO_3 (3 М) и CrO_3 (6 М). Под функционализацией понимали окисление углеродного материала с последующим образованием карбоксильных функциональных групп (рис. 1).

Необработанные образцы L-MWNT-1020 и L-MWNT-4060 массой 0,15 г помещали в коническую колбу, затем добавили 100 мл раствора CrO_3. Обработка проводилась в течение 6 ч при 80 °С и постоянном перемешивании. Значения удельной электрической емкости были получены с помощью циклической вольтамперометрии согласно методике, представленной в работе [2].

Таблица 1. Результаты проведенных экспериментов

Образец	Концентрация CrO_3, М	$C_{уд}$, Ф $г^{-1}$
L-MWNT-1020	3	82,6
	6	69,2
L-MWNT-4060	3	79,3
	6	56,3

В таблице 1 представлены результаты циклической вольтамперометрии образцов обработанных в растворе разной концентрации.

Полученные нами значения удельной емкости при обработке с менее концентрированном растворе коррелируют со значениями, которые авторы [3] получали для различных углеродных материалов: 75–175 Ф $г^{-1}$. Влияние концентрации окислителя на электрическую емкость может быть связанно с разупорядочением проводящих каналов и, как следствие изменением электропроводности материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. *Naseh M. V., Khodadadi A. A., Mortazavi Y. et al. // Carbon, 2010. – V. 48. – P. 1369–1379.*
2. *Брестер А. Е., Головахин В. В, Новгородцева О. Н. и др. // Доклады российской академии наук, 2021. – Т. 501. – С. 49–55.*
3. *Михалин А. А. Автореф. канд. хим. наук. – Москва: ИФХЭ РАН 2013. – 25 с.*

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСИММЕТРИЧНОГО ТОКА И ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Н. И. Головков[1], С. А. Сосновский[2], В. И. Сачков[2]
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор В. Ф. Мышкин[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gos100@tpu.ru

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ssa777@mail.ru

Введение

В качестве альтернативного топлива водород считается одним из многообещающих, чистых, источников энергии с преимуществом в изобилии и экологически чистым выбросом при использовании в системах топливных элементов. Однако некоторые проблемы, такие как поиск эффективных способов производства и хранения H_2 препятствуют реализации водородной экономики. В работе предложены различные материалы, включая наноструктуры и объёмные гидриды, с РЗЭ, для приложений по хранению водорода.

Теоретическая часть

Электролиз воды рассматривается как потенциальная технология для сокращения выбросов парниковых газов и ограничения глобального потепления на 1,5 °C. Водород уже имеет универсальное конечное применение и потенциал для значительного сокращения выбросов CO_2.

Методика эксперимента

На Рис. 1 и Рис. 2 представлено использованное электролизное оборудование для получения H_2 на несимметричном токе в условиях резонансного взаимодействия и металлогидридное хранение H_2.

Результаты и их обсуждение

На Рис.3 представлены, рассчитанные по результатам экспериментов, материальный и энергетический балансы электролизного производства H_2 с использованием несимметричного тока, в резонансных условиях.

На Рис. 4 представлена рассчитанная, по результатам экспериментов, экологически чистая технология получения

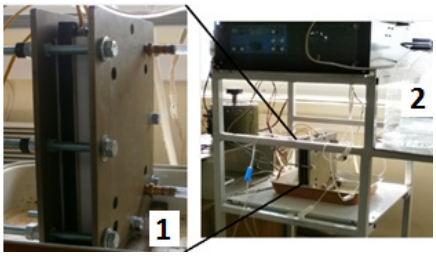


Рис. 1. *Электролизное получение H_2 на несемметричном токе*
1 – электрохимический модуль производства H_2; 2 – источник электрического несимметричного и частотного тока.

Характеристики		Материал		
		$LaNi_5$	$La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$	$La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$
Абсорбция H_2 при 20 °C	P_{H2}, атм	5	10	40
	[H_2], л/кг	160	160	130
Температура десорбции, °C	P_{H2}, 1 атм	18	–8	–30
	P_{H2}, 10 атм	77	52	24

Рис. 2. *Химические соединения для металлогидридного хранения H_2*

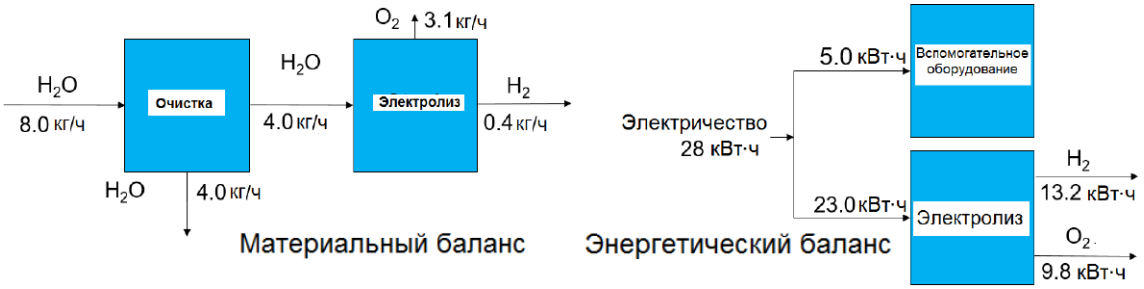


Рис. 3. *Материальный и энергетический балансы электролизного производства H_2*

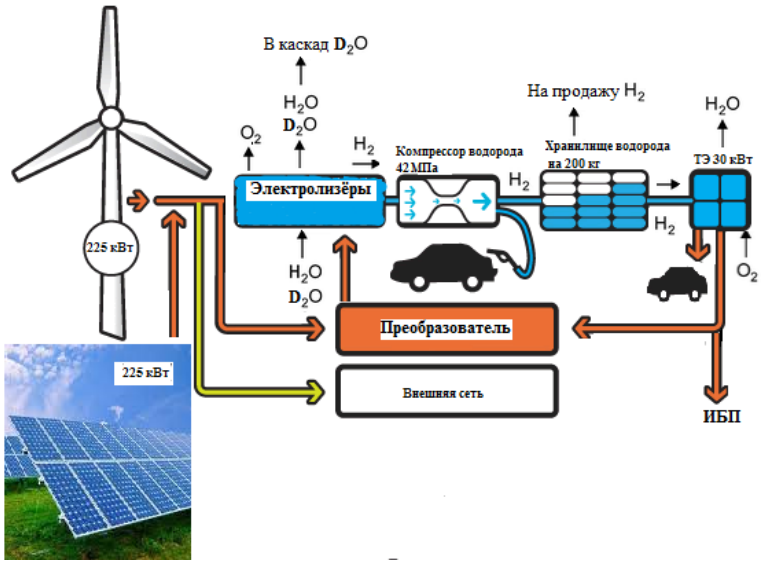


Рис. 4. *Экологически чистая технология получения водорода*

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ЛАТЕКСА И ИОННОГО АЗОБЕНЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИУРЕТАНА

С. С. Голубков[1,2], С. В. Козлов[1], А. В. Полежаев[1,2], С. М. Морозова[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., С. М. Морозова[2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119991, Россия, г. Москва

[2]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1, GolSerg97@yandex.ru

Экструзионная 3D печать функциональных полимеров – это масштабируемая и недорогая технология для получения объектов со сложными формами [1]. Одним из востребованных применений является создание 3D печатных актюаторов. Фоточувствительные полимеры на основе азобензолов представляют собой перспективный класс для создания материалов, которые способны обратимо менять свою форму под воздействием облучения определенной длины волны. Однако, для осуществления экструзионной печати необходимо, чтобы чернила обладали тиксотропией и быстрым восстановлением после нагрузки. В данной работы мы предлагаем использовать в качестве чернил физический гель, образованный из положительно заряженного фоточувствительного полимера и отрицательно заряженного латекса.

Была разработана и осуществлена схема синтеза азобензолсодержащего мономера и ионного полиуретана на его основе (рис. 1).

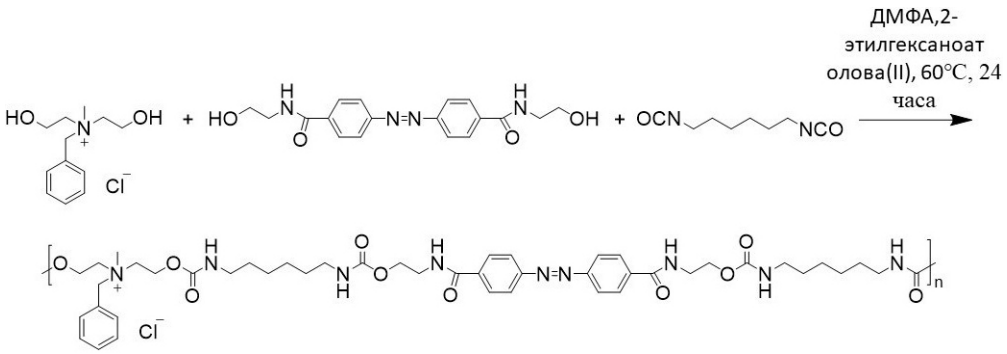
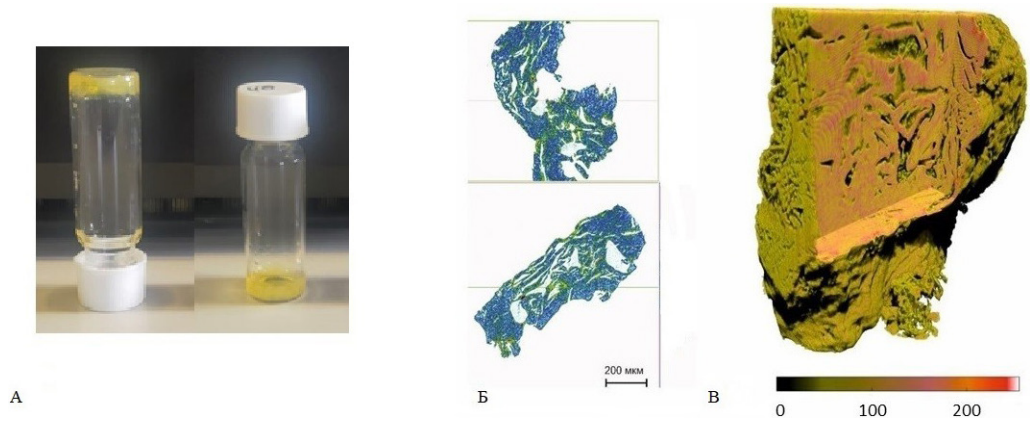


Рис. 1. *Схема синтеза фоточувствительного ионного полиуретана*



А Б В

Рис. 2. *а – Флип-тест полученного гидрогеля; б – Взаимопердендикулярные срезы на нанотомографическом изображении; в – визуализация внутреннего строения образца. Цветом обозначена относительная плотность материала (от 0 до 255)*

В качестве латексной компоненты был выбран гомополимер 1H,1H,5H-октафторпентил метакрилата в связи с уникальными свойствами фторсодержащих полимеров: гидрофобность, оптическая прозрачность. Латекс был получен методом эмульсионной полимеризации и имел следующие характеристики: размер частиц – 22 нм, PDI – 1,11, ζ-потенциал –77 мВ, весовая концентрация – 10%.

Гидрогель получили смешав 200 мкл. латекса 10 вес. % и 40 мкл. 20 вес. % раствора полиуретана (рис. 2а). Полученный гидрогель подвергли лиофильной сушке при –50 °С и исследовали с помощью нанотомографического сканирования.

Показано, что образец представлял собой слоистый материал с толщиной слоев около 2 мкм при расстоянии между слоями до 7 мкм и общей томографической пористостью 10 %.

Изучение зависимости вязкости гидрогеля от скорости сдвига в реологических испытаниях подтвердило его тиксотропное поведение. Это обуславливает перспективность его использования в качестве чернил для экструзионной 3D печати.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ

Список литературы

1. *MacDonald E. // Science, 2016. – V. 353. – № 6307. – P. 1512.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ НИТРОТИОФЕНОЛА В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛЬНОЙ ДЛЯ ПЛАЗМОН-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

А. Горбунова, О. В. Семёнов, О. А. Гусельникова
Научный руководитель – д.х.н., доцент ИШХБМТ П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, aag84@tpu.ru

Возбуждение плазмонного резонанса на наноструктурах благородных металлов позволяет их использовать в сенсорике [1], фотокатализе [2] и пр. Особенно важно, что плазмон-индуцированные превращения позволяют преодолевать ограничения классического катализа - высокие температуры, давления и использование сложных каталитических систем.

Модельной реакцией для исследования влияния механизма плазмон-индуцированного ка-

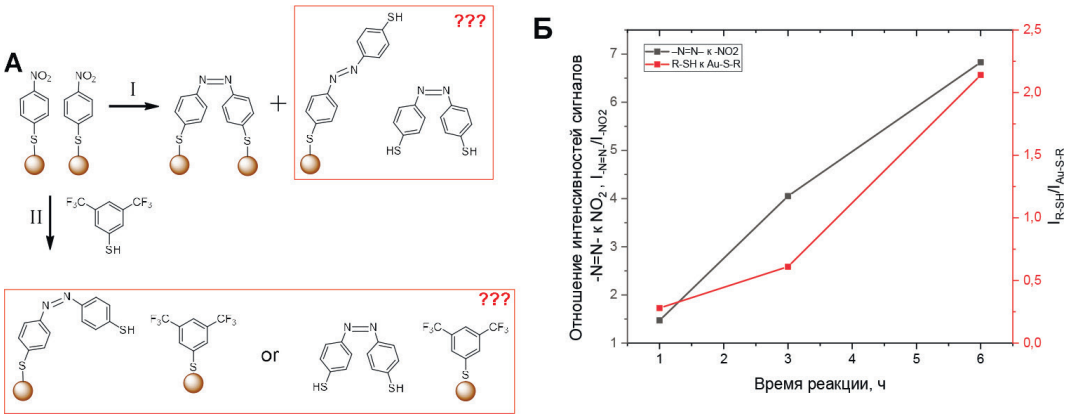


Рис. 1. *А) Плазмон-индуцируемая реакция азо-сочетания нитротиофенола на поверхности наночастиц; Б) Химическое состояние атомов азота и серы после проведения реакции азосочетания*

тализа является азосочетание нитротиофенолов [3] (Схема I). Однако, известно, что связь между плазмонными металлами и тиолами – нековолентная (хемосорбционная), которая характеризуется обратимостью и возможностью замещения тиолов на другие молекулы [3].

Способность тиолов десорбироваться с поверхности субстрата под воздействием различных факторов (повышенные температура и давление, различные pH) [3] ставит под вопрос правомерность использования реакции азосочетания для оценки механизма плазмонного катализа. Поэтому, перед нами стояла задача оценить возможность ее использования данной реакции в механистических исследованиях путем оценки десорбции тиолов.

Исследование возможности тиолов десорбироваться с поверхности плазмон-активного субстрата заключается в определении элементного состава и химического состояния (серы и азота) на поверхности наночастиц при проведении реакции азосочетания (Схема I). Кроме того, мы исследуем влияние присутствия в системе более элетроотрицательного фторсодержащего тиофенола – 3,5ди(трифторметил)тиофенол, который за счет фтор-содержащих групп способен быть маркером процесса десорбции нитротиофенола. Таким образом, ход реакции азо-сочетания может быть изменен (Схема II).

Реакция азосочетания нитротиофенола проводилась на поверхности наночастиц золота с размером 13 нм при возбуждении плазмонного резонанса путем освещения 660 нм (соответвующему максимуму плазмонного резонанса) в течение 1, 3, 6 часов. Протекание реакции подтверждалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния и фотоэлектронной спектроскопии. Элементный состав и химическое состояние атомов подтверждали методом фотоэлектронной спектроскопии.

Согласно рисунку 1Б при увеличении времени облучения модифицированных наночастиц отношение сигналов –N=N– (400 eV) к $–NO_2$ (406 eV) подтверждает протекание реакции азосочетания под воздействием облучения длиной волны, соответствующей плазмонному резонансу частиц. Однако при увеличении времени облучения отношение сигналов R-SH (164 eV) к Au-S (162,5 eV) увеличивается, что может подтверждать теорию о протекании десорбции тиолов с поверхности наночастиц золота в процессе реакции плазмон-индуцированного азосочетания.

Список литературы

1. *Mejía-Salazar J. R., Oliveira O. N. Plasmonic Biosensing // Chem. Rev., 2018. – V. 118. – № 20. – P. 10617–10625.*
2. *Quan J. и др. Surface catalytic reaction driven by plasmonic waveguide // Appl. Mater. Today, 2018. – V. 11. – P. 50–56.*
3. *Shewchuk D. M., McDermott M. T. Comparison of Diazonium Salt Derived and Thiol Derived Nitrobenzene Layers on Gold // Langmuir, 2009. – V. 25. – № 8. – P. 4556–4563.*

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДНК-ДУПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ НЕСООТВЕТСТВИЯ, НА НАНОЧАСТИЦАХ ЗОЛОТА

Е. А. Горбунова
Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. А. В. Епанчинцева

ФГБОУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1, rector@nsu.ru

Наночастицы золота (НЧЗ) являются одной из ключевых платформ для доставки терапевтических нуклеиновых кислот (НК) в клетки, а ассоциаты НЧЗ-НК широко используются в качестве основы высокочувствительных колориметрических сенсоров для выявления НК, белков, малых органических молекул и ионов. Ранее в лаборатории биомедицинской химии ИХБФМ СО РАН была изучена нековалентная адсорбция одноцепочечных (оц) ДНК на НЧЗ в условиях низкой ионной силы [1]. При этом процесс адсорбции двухцепочечных (дц) ДНК на НЧЗ в литературе описан скупо.

Цель работы – изучение нековалентной адсорбции дцДНК (20 п.о.), содержащих комплементарные несоответствия («нависания»), на сферических НЧЗ в условиях низкой ионной силы. «Нависания», состоящие из одного, двух или четырех высокоаффинных к НЧЗ TTGTTG-мотивов, располагались на 3’-конце ДНК-цепей.

Кинетику связывания ДНК и НЧЗ оценивали по подвижности ассоциатов НЧЗ в 0,8 % агарозном геле. Время полунасыщения НЧЗ дуплексом с TTGTTG-«нависанием» оказалось меньше, чем для ассоциата с тупоконечным дуплексом, что может объясняться разными моделями взаимодействия дуплексов различного строения с НЧЗ. Плотность покрытия НЧЗ оцДНК и дцДНК оценивали по интенсивности излучения Вавилова-Черенкова. Установлено, что высокоаффинный мотив служил «якорем» при адсорбции содержащей его оцДНК и обеспечивал компактное размещение оцДНК на поверхности НЧЗ. В то же время значительное увеличении длины TTGTTG-содержащего оц-«нависания» до 24 оснований не дало увеличения эффективности адсорбции соответствующего дуплекса на НЧЗ (рис. 1). Показано, что в различных температурных условиях получения ассоциатов НЧЗ-ДНК (в диапазоне 15–45 °С) для некоторых из изученных дцДНК существовало более одного термодинамически устойчивого состояния системы

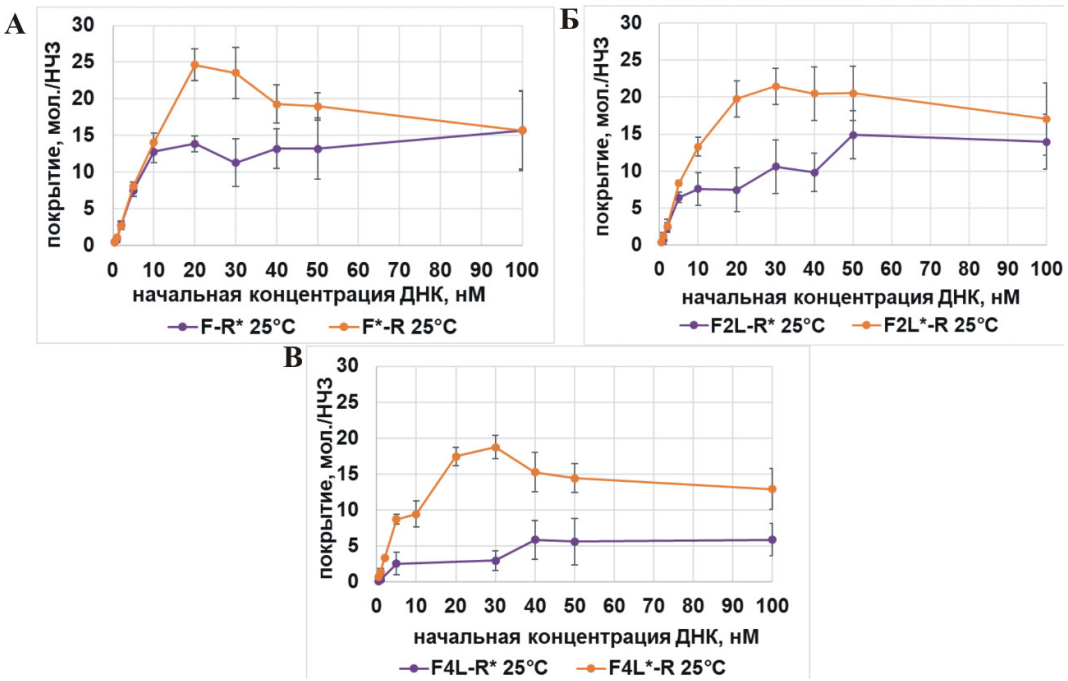


Рис. 1. *Кривые насыщения НЧЗ радиоактивными дцДНК при 25 °С: (А) F-R*, F*-R; (Б) F2L-R*, F2L*-R; (В) F4L-R*, F4L*-R*

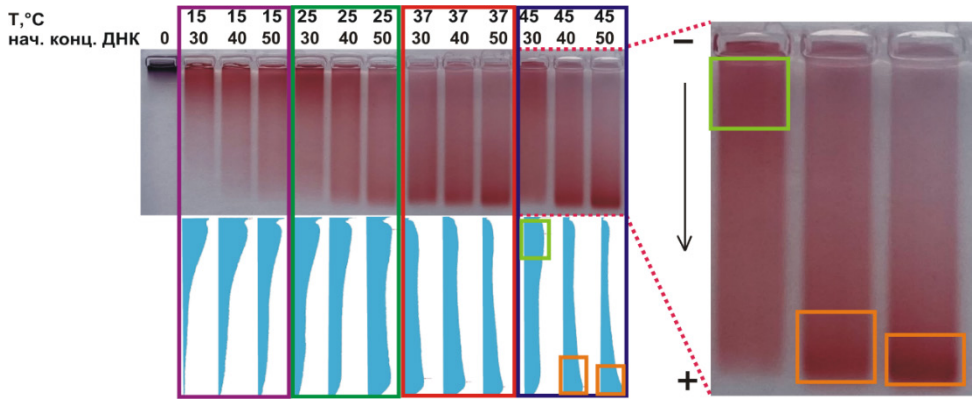


Рис. 2. *Изображения агарозных гелей ассоциатов НЧЗ-F-R и анализ распределения ассоциатов НЧЗ-ДНК в дорожках геля (GelAnalyzer)*

НЧЗ-ДНК. При этом в каждом из этих состояний система НЧЗ-ДНК представляла собой набор разнозаряженных ассоциатов, представленность которых была различна в зависимости от условий получения ассоциатов (рис. 2). По совокупности полученных экспериментальных данных можно говорить о кооперативном характере связывания ДНК на НЧЗ.

Список литературы

1. *Epanchintseva A., Vorobjev P., Pyshnyi D., Pyshnaya I. Fast and Strong Adsorption of Native Oligonucleotides on Citrate-Coated Gold Nanoparticles // Langmuir, 2018. – V. 34. – № 1. – P. 164–172.*

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТИТАНОКСИД И НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА, И ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М. С. Горбунова, Е. В. Саломатина, Л. А. Смирнова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Саломатина

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603950 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, mas4kg999@mail.ru

Фотокатализ в последние несколько десятилетий рассматривается как один из эффективных и экологичных способов очистки окружающей среды (воды и воздуха) от органических загрязнителей (фенолов, азокрасителей и др.), многих патогенных бактерий. Среди известных фотокатализаторов наибольший интерес представляет диоксид титана TiO_2. В нём при УФ-воздействии наблюдается одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ с квантовым выходом ~15–20 %. При этом происходит генерирование активных форм кислорода, которые вызывают превращение органических молекул. Повышение степени разделения зарядов по этой реакции вплоть до ~50 % наблюдается в оптически-прозрачных органо-неорганических сополимерах, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО) [1]. Можно ожидать, что они также будут проявлять фотокаталитическую активность. Легирование ПТО в них наночастицами Au или Ag благодаря синергетическому эффекту полезных свойств каждого компонента может привести к усилению фотокаталитических свойств материала.

Целью работы явился синтез органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид (ПТО) в органической матрице поли(гидроксиэтилметакрилата) (ГЭМА) или его сополимеров с бутилметаркрилатом и акрилонитрилом; получение на их основе нанокомпозитов с наночастицами (НЧ) Au или Ag; исследование фотокаталитических свойств материалов при оксилении органических веществ. Органо-неорганические со- и терполимеры получе-

ны поликонденсационно-полимеризационным методом. Установлено, что цепи ПТО в процессе синтеза самоорганизуются в кластеры с преимущественно анатазной структурой и средним размером ~6–8 нм, равномерно распределенные в органической полимерной матрице и химически связанные с ней. В композиты были введены $HAuCl_4$ и $AgNO_3$ для формирования НЧ золота и серебра *in situ* при УФ-восстановлении прекурсоров. Образование наночастиц контролировали по появлению и нарастанию полосы плазмонного резонанса НЧ в видимой области спектра. Средний размер НЧ Au и Ag составляет 9 и 15 нм, соответственно, и зависит от природы органической полимерной матрицы сополимеров. Спектрофотометрическим методом по возрастанию оптической плотности материалов в области 600–700 нм установлено, что в нанокомпозитах происходит одноэлектронной переход $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ при УФ-воздействии, являющийся «генератором» фотокаталитически активных форм кислорода.

Фотокаталитические свойства нанокомпозитов были исследованы в реакциях фотопревращения фенола при воздействии УФ- и видимого излучения. Установлено, что в случае фенола при воздействии УФ-света наилучшие свойства демонстрирует образец с НЧ Au, когда разложение на ~80 % происходит за 180 минут. Методом ИК-спектроскопии выявлено, что в ходе реакции образуется смесь продуктов, которыми могут являться катехол, бензохиноны, 2-феноксилциклогекса-2,5-диенон, [1,1'-бифенил]-4-ол или тектохинон. Модификация ПТО в сополимерах НЧ Au или Ag обеспечивает не только высокую эффективность материалов при действии видимого света. Иллюстрацией такой способности является разложение фенола и пара-нитрофенола (НФ) в водной среде при действии видимого света в диапазоне длин волн 410–800 нм, который пропускает светофильтр ЖС-11. В присутствии сополимера на основе ПТО превращение НФ за 50 минут происходит на 80 %; в присутствии катализаторов, легированных НЧ Ag и Au – на 94 % и 88 % за 12 и 22 минуты, соответственно. При повторном применении полимерных пленок в качестве фотокатализаторов наблюдается незначительно снижение скорости превращения веществ при сохранении глубины протекания реакции.

Таким образом, получена совокупность результатов, обуславливает перспективность использования синтезированных нанокомпозитов в качестве высокоэффективных фотокатализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (МК-2195.2021.1.3).

Список литературы

1. *Salomatina E., Loginova A. S., Ignatov S., Knyazev A. V., Spirina I., Smirnova L. A. // Structure and Catalytic Activity of Poly (Titanium Oxide) Doped by Gold Nanoparticles in Organic Polymeric Matrix, 2016.*

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ МОКРОГО ВЫТЯГИВАНИЯ

О. Р. Гордая, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, М. С. Рыбаков, Т. В. Глушкова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор С. Д. Шандаков

ФГБОУ ВО Кемеровский государственный университет
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6

ФГБУН Научно-исследовательский институт
комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний
650002, Россия, г. Кемерово, Сосновый бульвар, 6, mikranscha@mail.ru

Устройства и материалы на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), а в особенности различные датчики и сенсоры, перспективное направление в материаловедении, ввиду их уникальных свойств, таких как высокая механическая прочность, электрические и электромеханические характеристики, химическая чистота, инертность и др. Но, как правило, для изготовления различных устройств прибегают к использованию макрообъектов на основе

ОУНТ, такие как пленки, волокна, композитные материалы и прочие [1].

В данной работе исследованы электромеханические свойства волокон, на основе случайно ориентированных ОУНТ. В качестве материала для получения волокон использовались сетки ОУНТ, синтезированные CVD – методом (chemical vapor deposition), с коэффициентом пропускания 60 % на длине волны 550 нм [2, 3]. Затем из сеток ОУНТ получали волокна методом мокрого вытягивания с использованием различных растворителей [1, 4].

Формирование волокон методом мокрого вытягивания заключалось в следующем: сетки ОУНТ на фильтре нарезались на полоски (5 × 15 мм) и в сухом виде переносились на предметное стекло, затем фильтр удалялся, а полоску пропитывали растворителем и вытягивали из жидкости, собрав край полоски пинцетом, формируя таким образом волокно. В качестве растворителей были использованы этанол, ацетон, ДМСО, и ТГФ, кроме того, часть волокон обрабатывали 10 мМ водно-спиртовым раствором $HAuCl_4$, а также часть волокон для повышения механической прочности была подвержена скручиванию при помощи шагового двигателя со скоростью 10 об/минуту. Для готовых волокон были измерены электрическое сопротивление, диаметр, а также были посчитаны плотность упаковки и коэффициент тензочувствительности (GF – gauge factor).

Было выявлено, что волокна, сформированные с использованием этанола, имеют наименьшую плотность упаковки (f=0,023), но скручивание волокна приводит к увеличению среднего значения плотности упаковки до практически 0,15. Также выявлено, что волокна, полученные с использованием ацетона, имеют наибольшую плотность упаковки, в сравнении с другими растворителями, что возможно вызвано высокой скоростью испарения ацетона с поверхности пленки УНТ в процессе образование волокна. ТГФ дает волокна со значительно более высоким сопротивлением по сравнению с приготовленными с ацетоном, этанолом или ДМСО. Обработка ОУНТ в растворе $HAuCl_4$ приводит к улучшению проводимости волокна за счет эффективного легирования p-типа. Установлено, что чувствительность сопротивления к деформации зависит от механической обработки и химической обработки, таким образом GF варьируется от 0,2 до 14 при малой деформации, в зависимости от скручивания и легирования волокна.

Таким образом, в работе было исследовано влияние различных растворителей, химической и механической обработки на электрические и электромеханические свойства, при формировании волокон из сеток ОУНТ. Данные волокна могут быть потенциально использованы в качестве тензочувствительных элементов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект №FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания №075-03-2020-097/1).

Список литературы

1. *Shandakov S. D. et al. // Materials Science and Engineering: B., 2021. – Vol. 269. – 115178.*
2. *Moisala A. et. al. // Carbon, 2005. – Vol. 43. – P. 2066–2074.*
3. *Moisala A. et. al. // Chemical Engineering Science, 2006. – Vol. 61. – P. 4393–4402.*
4. *Zhilyaeva M. A. et. al. // Carbon, 2019. – Vol. 150. – P. 69–75.*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ B_4C–ZrB_2

Т. С. Гудыма, В. П. Подзорова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю. Л. Крутский

Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса 20, gudymatan@mail.ru

Карбид бора B_4C является перспективным материалом для изготовления керамики различного назначения. Благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости такая керамика применяется в производстве легкой брони [1]. За счет большого сечения поглощения нейтронов, керамика на основе B_4C перспективна для применения в области атом-

ной энергетики [2]. Однако производство и применение керамики B_4C ограничено его плохой спекаемостью шихты и невысокими значениями трещиностойкости материала.

Одним из способов улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкости B_4C является добавление вторичной фазы. Имеются данные, что диборид циркония ZrB_2 является эффективной модифицирующей добавкой благодаря его высоким значениям механических характеристик, жаропрочности, химической стабильности. В настоящий момент наиболее распространено получение композиционного керамического материала $B_4C–ZrB_2$ с использованием готовых порошков B_4C и ZrB_2 в качестве компонентов шихты [3]. Однако такая шихта требует длительного перемешивания путем высокоэнергетического размола.

Предварительное получение шихты методом *in situ* реакцией (1) позволит получить хорошо перемешанную смесь, не требующую длительной гомогенизации.

$$(1+x)B_4C+2xZrO_2+3xC= \\ =B_4C+2xZrB_2+4xCO \qquad (1)$$

Таким образом, целью данной работы является изучение процесса синтеза композиционных порошков $B_4C–ZrB_2$.

Композиционный порошок $B_4C–ZrB_2$ был получен карбидоборным методом. В качестве реагентов были использованы высокодисперсный карбид бора, диоксид циркония и нановолокнистый углерод. Синтез материала проводился в индукционной тигельной печи ВЧ–25АВ в среде аргона в диапазоне температур 1200–1900 °С. Определение полноты протекания реакции проводили по данным убыли массы (расчетная убыль массы для керамики, содержащей 25 мол. % ZrB_2 – 16,6 масс. %). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.

В табл. 1 приведены данные по убыли массы образцов, полученных при различных температурах синтеза. Из полученных результатов следует, что реакция боридообразования завершается полностью только при температуре 1650 °С.

На рис.1 представлены результаты анализа образцов порошкового материала $B_4C–ZrB_2$ Анализ дифрактограмм показывает, что образование фазы ZrB_2 начинается уже при температуре 1200 °С, а заканчивается при температуре 1650 °С.

Таблица 1. Значения убыли массы шихты в зависимости от температуры синтеза

№ образца	Температура синтеза, °С	Убыль массы, масс. %
Z25-1200	1200	1,3
Z25-1400	1400	2,3
Z25-1650	1650	16,0
Z25-1900	1900	15,8

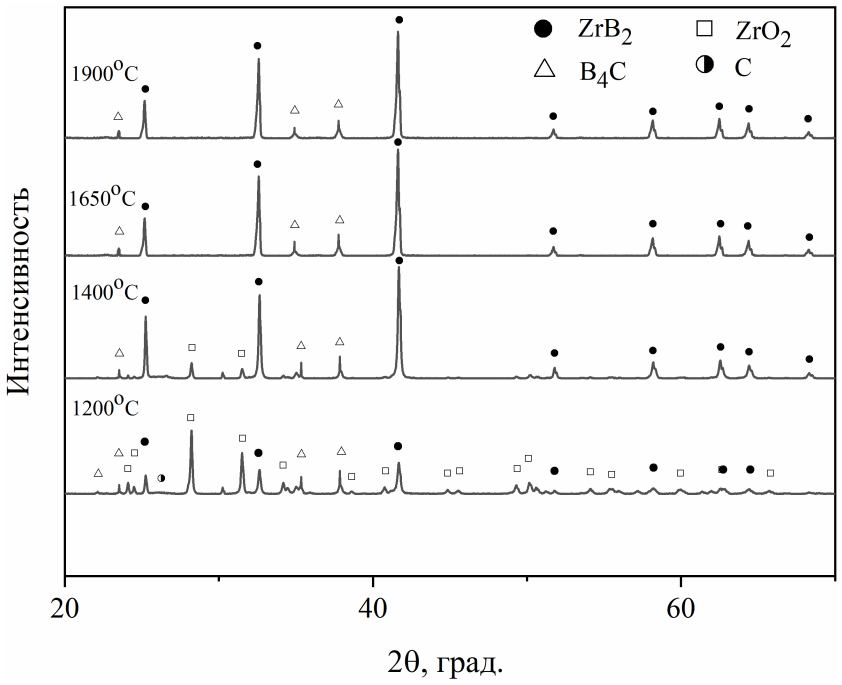


Рис. 1. *Дифрактограммы образцов порошковых материалов $B_4C–ZrB_2$*

Результы проведённых исследований показали, что оптимальная температура синтеза композиционных порошковых материалов B_4C–ZrB_2 составляет 1650 °C.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. *Wu C., Li Y. K.,Wan C. L. // Rare Met., 2020. – V. 39. – P. 529–544.*
2. *Shon I. J. // Ceram. Int., 2016. – V. 42. – № 16. – P. 19406–19412.*
3. *Wenbo H., Jiaxing G., Jihong Z., Jiliang Y. // International Journal of Engineering and Innovative Technology, 2013. – V. 3. – P. 163–166.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЭТ@UiO-66 ИЗ ОТХОДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛОВ ЗА СЧЕТ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Р. О. Гуляев, О. В. Семенов, О. А. Гусельникова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ТПУ ИШХБМТ П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды полиэтилентерефталатом ПЭТ и экотоксикантами стало экологической катастрофой 21 века [1–2]. Наиболее опасным экотоксикантами являются органические галогениды, такие как хлорбензолы. Среди ряда пористых материалов, металл-органические каркасы (MOF) являются привлекательными материалами для обеззараживания и очистки сточных вод, а также в качестве сорбентов для удаления различных экотоксикантов [3]. Особого внимания заслуживают MOF, полученные из терефталевой кислоты синтезируемой из отходов ПЭТ.

Несмотря на уникальные свойства, применение MOF ограничивается техническими проблемами, низкой водопроницаемостью и селективностью к галогенсодержащим экотоксикантам, что ограничивает из распространение в промышленности [4]. В целом, сочетание большой удельной поверхности MOF, стабильных в водной среде с активными распознающими элементами галогенных связей может обеспечить принципиально новую платформу для разделения и удаления галогенсодержащих экотоксикантов [5]. Однако, большинство существующих MOF не обладают селективностью к опасным галогенсодержащим экотоксикантам. Для получения MOF селективных к галогенсодержащим экотоксикантам (а именно, хлорбензолам), нами было предложено использование галогенных взаимодействий (ХВ). В качестве основы нами был выбран MOF из серии UiO-66, содержащий йод-терефталевую кислоту как активный элемент для образования ХВ.

Таким образом в данной работе представлена разработка функционального композитного материала из отходов ПЭТ с пористым слоем MOF на поверхности для удаления хлорбензолов из воды. Лиганды для роста MOF на гидролизованной поверхности пластинок ПЭТ производили посредством синтеза 2-йодтерефталевой и терефталевой кислот из ПЭТ сочетая реакции гидролиза и йодирования по методу Тронова-Новикова. Рост MOF на гидролизованных пластинах ПЭТ проводили сольвотермальным методом при 85 °C в течение 24 ч. Схема получения функционального материала ПЭТ@UiO-66-I продемонстрирована на Рисунке-1.

Полученный материал ПЭТ@UiO-66-I был охарактеризован рентгеноструктурным анализом. Два основных характерных пика 7,3° и 8,5°, соответствующие образованию кристаллической фазы UiO-66, появляются после поверхностно-стимулированного роста MOF на поверхности ПЭТ. Также методом инфракрасной спектроскопии было подтверждено наличие MOF, содержащего 2-йодтерефталевой кислоты на поверхности ПЭТ. Морфология поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сорбционная емкость и

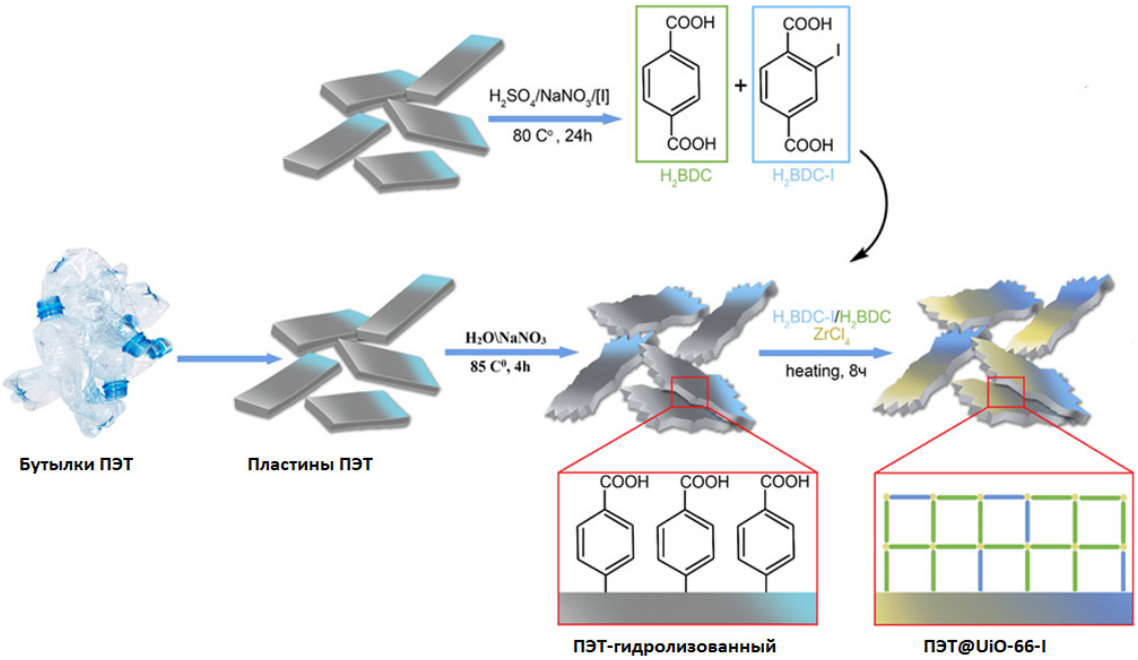


Рис. 1. *Схема получения функционального материала ПЭТ@UiO-66-I*

пористость оценивали с помощью метода Брунауэра Эммета Теллерома. Благодаря способности к невалентному (ХВ) органическим галагенидам удалось добиться наибольшей эффективности удаления галогенсодержащих загрязнителей из воды. Также ХВ позволило добиться селективного разделения водных растворов хлорбензолов и толуола. С использованием Рамановской, ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было доказано образование ХВ между йод-содержащим MOF на поверхности PET и галогенсодержащими загрязнителями.

Список литературы

1. *Evangeliou N. // Nat. Commun, 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 356–371.*
2. *Amaral-Zettler L. // Nat. Rev. Microbiol., 2020. – Vol. 18. – № 4. – P. 139–151.*
3. *Feng M. // Chemosphere, 2018. – Vol. 209. – № 2. – P. 783–800.*
4. *Hendon C. // ACS Cent. Sci., 2017. – Vol. 3. – P. 554–563.*
5. *Yuanzhe T. // J. Mater. Chem. A, 2019. – Vol. 7. – P. 18324–18329.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА $HfTaTiNbZrC_5$

А. А. Гумовская
Научный руководитель – к.т.н., н.с. А. Я. Пак
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
aag109@tpu.ru

Высокоэнтропийные карбиды (High entropy carbide – HEC) представляют относительно недавно открытый класс материалов, используемых в условиях, где рабочие температуры могут превышать 3000 °C [1]. В состав HEC входят несколько переходных металлов IV–V групп (реже VI группы) и углерод. В кристаллической решетке карбида образуются сильные ковалентные связи, благодаря чему данные материалы обладают выдающимися свойствами, такими, как высокая температура плавления, высокая твердость, высокая электро- и теплопроводность [2].

Карбиды отдельных переходных металлов IV–V групп являются ультратугоплавкими сверхтвёрдыми материалами, в этой связи формирование многокомпонентного HEC из металлов IV–V может позволить получить новые результаты в области синтеза и исследования свойств материалов для экстремальных условий.

Одним из основных методов получения HEC является метод искрового плазменного спекания [3]. Для осуществления синтеза высокоэнтропийных карбидов данным методом необходимы высокие температуры более 2000 °C, давление более 50 МПа, выдержка материала в среде инертных газов. Однако при реализации метода искрового плазменного спекания и других методов, основанных на печах различной конструкции и принципа действия затрачиваются значительные энергетические ресурсы; требуется сложное дорогостоящее оборудование. Вследствие чего необходимо развитие простых и энергоэффективных методов получения HEC. Данную задачу можно решить электродуговым методом [4–5].

В данной работе на лабораторном стенде реализован электродуговой плазменный безвакуумный метод [6] синтеза высокоэнтропийного однофазного карбида $TiZrNbHfTaC_5$. В качестве прекурсоров использовались коммерческие порошки оксидов металлов HfO_2, Ta_2O_5, TiO_2, Nb_2O_5, ZrO_2 чистотой не хуже 99,9 % (Rare Metals Corp., Russia) со средним размером частиц до 10 мкм и рентгеноаморфный углерод чистотой не хуже 99 % (Hi-Tech Carbon Corp., China). Порошки смешивались в шаровой мельнице в течение не менее 6 часов, закладывались в рабочую зону дугового реактора и обрабатывались электрической дугой не менее 3 раз.

Был оценен фазовый состав полученного порошка с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000s. На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции, на которой видно, что после воздействия плазмы на смесь исходных порошков образовался однофазный высокоэнтропийный карбид с решеткой типа NaCl. Оцененный параметр решетки равен 4,533 Å, что соответствует известным представлениям об этой фазе [5]. На сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU была проанализирована микроразмерная фракция продукта синтеза. Было выявлено, что в составе продута синтеза имеются кристаллические частицы размером от 5 до 50 мкм, в которых равномерно распределены Ti, Zr, Nb, Hf, Ta.

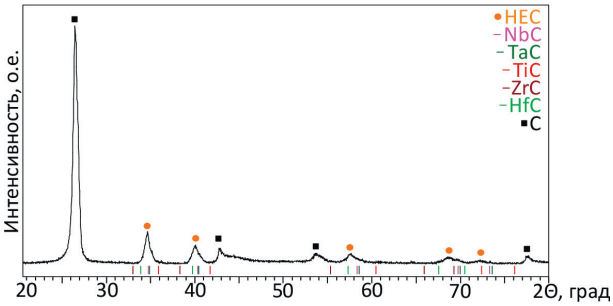


Рис. 1. *Картина рентгеновской дифракции*

Благодарности: в работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России №075-15-2021-710. Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-10030.

Список литературы

1. *Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // Soc. Interface, 2007. – Vol. 16. – P. 30.*
2. *Opeka M. M. Ultra High Temperature Ceramic Composites // J. Eur. Ceram. Soc., 1999. – Vol. 19. – P. 2405.*
3. *D. Demirskyi. Synthesis and high-temperature properties of medium-entropy (Ti, Ta, Zr, Nb)C using the spark plasma consolidation of carbide powders // Open Ceramics, 2020. – Vol. 2. – P. 100015.*
4. *Zhen Zhang. Arc melting: a novel method to prepare homogeneous solid solutions of transition metal carbides (Zr, Ta, Hf) // Ceramics International, 2019. – Vol. 45. – P. 9316–9319.*
5. *Wen Hao Kan. Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix // Materialia, 2020. – Vol. 9. – P. 100540.*
6. *Pak A. Ya., Grinchuk P. S., Gumovskaya A. A., Vassilyeva Yu. Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide $TiZrNbHfTaC_5$ in self-shielding DC arc discharge plasma // Ceramics International, 2022. – Vol. 48. – P. 3818–3825.*

ВЛИЯНИЕ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК ОКСИДА ЦЕРИЯ НА ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Д. Е. Деулина, В. Д. Пайгин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОМ ИШНПТ О. Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ded5@tpu.ru

В настоящее время керамика на основе алюмомагниевой шпинели ($MgAl_2O_4$, АМШ) является одним из перспективных материалов. Это обусловлено ее упругопластическими характеристиками (обладает высокой прочностью), химической стабильностью (имеет высокую температуру плавления) и способностью пропускать излучение в инфракрасном диапазоне длин волн [1]. Благодаря перечисленным свойствам данный материал будет востребован в ядерной энергетике, оборонной промышленности, аэрокосмической технологии, а так же в области оптического приборостроения [2].

Керамику на основе АМШ изготавливают методами горячего прессования, прессования с последующим спеканием (вакуумное спекание, спекание в атмосфере водорода), электроимпульсного плазменного спекания (SPS) [2].

В качестве спекающей добавки используют оксидные или фторидные соединения [1]. Структурные и морфологические характеристики порошковых добавок оказывают влияние на свойства изготавливаемой керамики.

В данной работе исследовано влияние дисперсности спекающей добавки (оксида церия) на процесс электроимпульсного плазменного спекания алюмомагниевой шпинели.

В качестве исходного материала был использован коммерческий порошок алюмомагниевой шпинели (SC30R Baikowski, Франция). В качестве добавки были использованы микродисперсный порошок оксида церия (НеваТорг, Россия) и нанодисперсный порошок оксида церия (Merck, Германия).

Керамику получали методом электроимпульсного плазменного спекания. Для осуществления метода использовали установку SPS-515S (SPS SyntexInc., Япония). Спекание проводили в следующем режиме: температура 1400 °С, давление 100 МПа, время выдержки 280 минут. Линейные размеры керамического образца в различные моменты времени в процессе спекания регистрировали с помощью встроенных датчиков установки SPS-515S.

Расчет плотности образцов проводили на основании результатов измерения массы, высоты и диаметра образцов.

На рисунке 1 представлена относительная усадка исследуемых порошков в процессе электроимпульсного плазменного спекания.

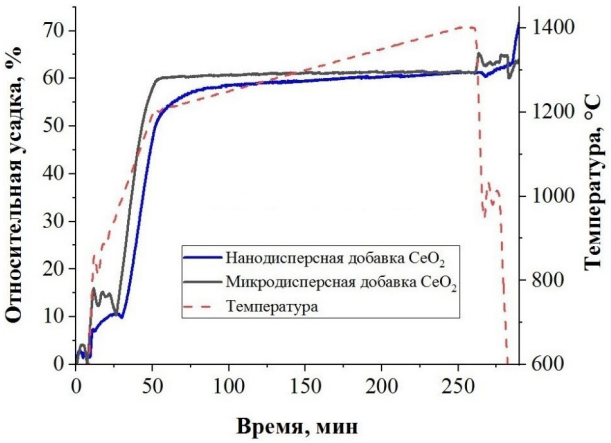


Рис. 1. *Динамика относительной усадки порошков алюмомагниевой шпинели с добавками оксида церия в процессе электроимпульсного плазменного спекания*

Анализ полученных закономерностей линейной усадки позволил выявить следующие закономерности протекания процессов SPS-спекания керамики на основе алюмомагниевой шпинели, активированной оксидом церия различной дисперсности. На неизотермической стадии нагрева происходит основная усадка. Усадочная кривая спекаемых образцов носит одностадийный характер.

Спекание алюмомагниевой шпинели с нанодисперсной добавкой оксида церия проходит при меньших температурах по сравнению с образцом с микродисперсной добавкой. Значение относительной усадки после полного остывания составило 72 % для образца с нанодисперсной добавкой и 64 % для образца с микродисперсной добавкой (64 %).

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №21-71-10100на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России №075-15-2021-710.

Список литературы

1. *Сенина М. О. // Неорганические материалы, 2019. – Т. 55. – № 8. – С. 898–902.*
2. *Кошева Е. Д. // Наука и инновации в технических университетах, 2015. – Т. 1. – № 3. – С. 101–103.*

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ ЛЮТЕЦИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Дин Юйчунь, В. Д. Пайгин

Научный руководитель – д.т.н. профессор ОМ ИШНПТ О. Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ding1213967758@qq.com

Прозрачная керамика LuAG:Ce с небольшой термической закалкой широко используется в автомобильных фарах, биомедицинских устройствах и проекционных системах. Хорошие характеристики термической закалки очень важны для оптических материалов в лазерном освещении, и керамика LuAG может удовлетворить это требование. Однако из-за отсутствия красного света в спектре LuAG:Ce керамика прозрачна. В результате CRI готового продукта низок и не может соответствовать современным требованиям освещения.

В настоящей работе изучено влияние иона церия на интенсивность и спектр оптического излучения.

На рис. 1 представлен спектр возбуждения люминофора LuAG:xCe (x=0–0,1). Все соединения имеют два пика при возбуждении. С увеличением концентрации ионов церия наиболее сильный пик (510 нм) смещается в красную область.

С увеличением концентрации ионов церия наиболее сильный пик люминесценции LuAG:Ce смещается в красную область, что связано с усилением ковалентной связи между ионами церия и кислорода.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России №075-15-2021-710.

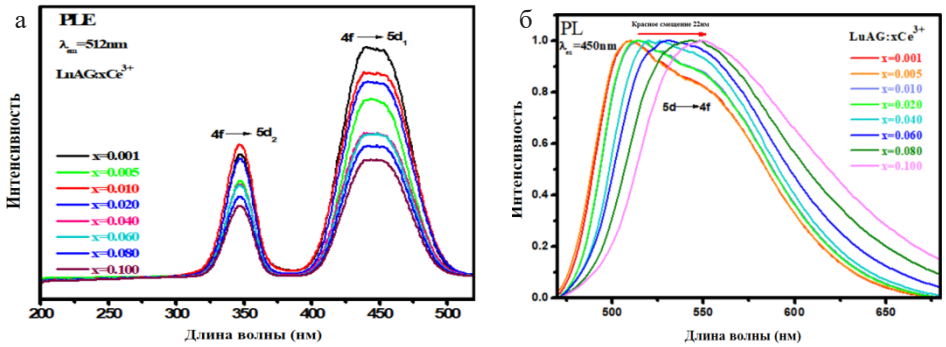


Рис. 1. *(а) Спектр возбуждения люминофора LuAG:xCe (x=0–0,1). (б) LuAG:xCe (x=0–0,1) спектр излучения люминофора*

Список литературы

1. *Jiang Chengyong, Chen Hongbing, Xiao Huaping. two methods to prepare LuAG powder, 2008.*
2. *Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky, Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues,Journal of Luminescence, 2005. – V. 114. – Iss. 2. – P. 85–94.*
3. *Hui-Li Li, Xue-Jian Liu, Li-Ping Huang, Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method,Optical Materials, 2007. – V. 29. – Iss. 9. – P. 1138–1142.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛЫХ СТРУКТУР В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Д. С. Дмитриев, М. И. Теневич, В. И. Попков
ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, electrochemist@mail.ioffe.ru

При разработке современных электрокатализаторов получения водорода из водных и водно-спиртовых расвотров широко используются материалы с полой структурой – нанос-феры, микро- и нанотрубки. Это позволяет увеличить электрохимически активную площадь поверхности и эффективность материала. Для создания полых структур применяются различ-

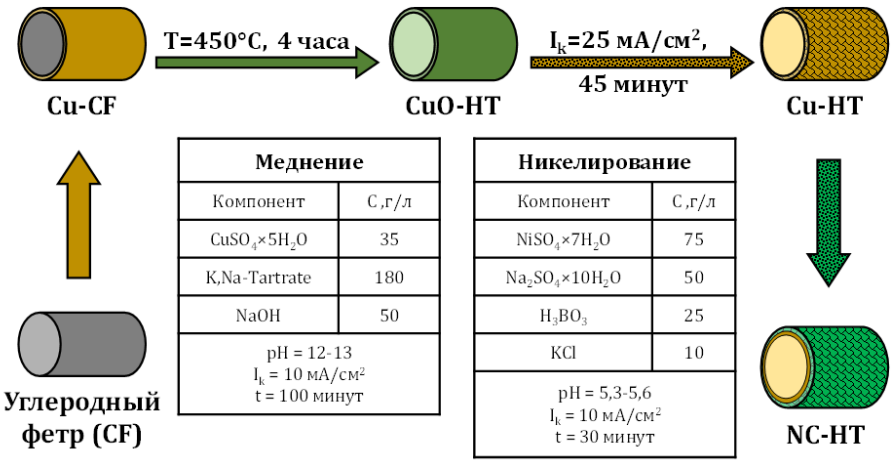


Рис. 1. *Схема синтеза полых структур NC-HT*

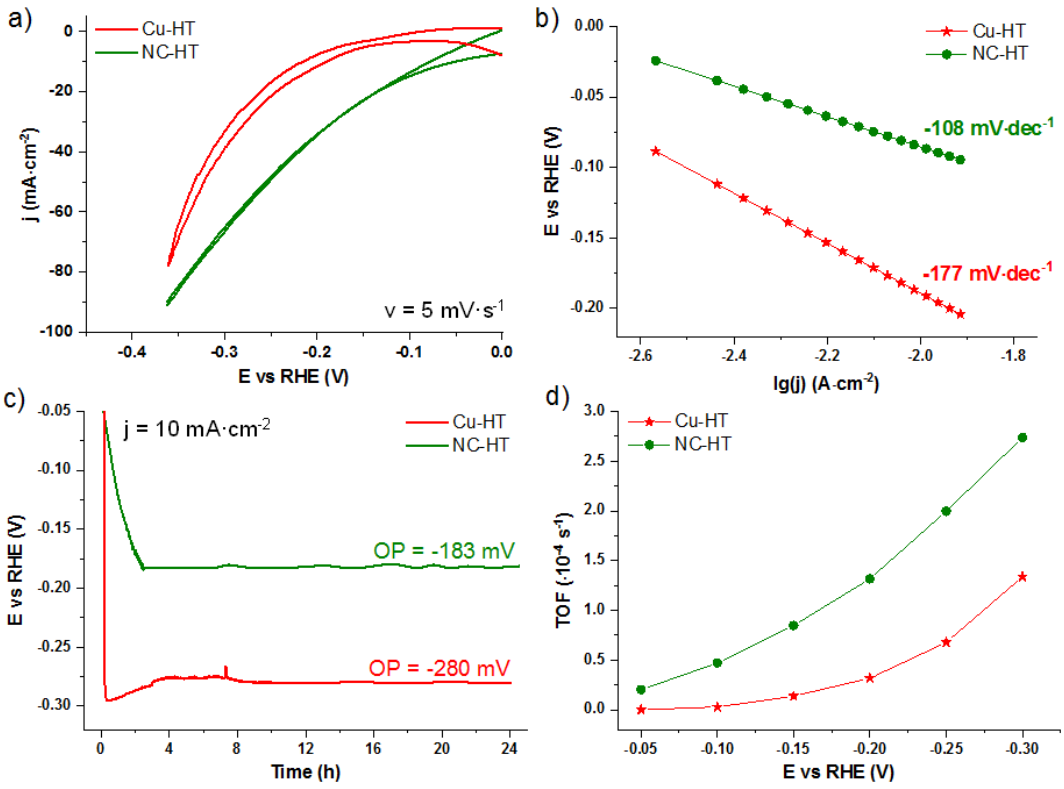


Рис. 2. *Поляризационные кривые (a), график в координатах Тафеля (b), хронопотенциограмма (c) и результаты TOF-анализа (d) синтезированных полых микротрубок Cu–HT и NC–HT*

ные темплаты, которые удаляются в процессе синтеза химическим или термическим способом [1].

В рамках электрохимического темплатного синтеза на токопроводящий субстрат углеродного фетра электроосаждением из виннокислого электролита меднения наносили тонкий слой меди [2]. Полученный композит Cu–CF отжигали в муфельной печи при 450 °C в течение 4 часов. После отжига материал представлял собой полые микротрубки оксида меди (II) (CuO–HT), которые были электрохимически восстановлены в растворе сульфата натрия. Восстановленные медные микротрубки были покрыты тонким слоем никеля. Условия каждого из этапов синтеза представлены на Рис. 1.

Полученные структуры восстановленных медных микротрубок без никеля (Cu–HT) и с покрытием никеля (NC–HT) были изучены на электрокаталитические свойства реакции выделения водорода из водно-спиртового раствора 1 M KOH (этанол 10 масс. %).

По результатам электрохимических исследований (Рис. 2) было установлено, что образование полых структур медных микротрубок снижает значение перенапряжения реакции выделения водорода до 280 мВ, а дополнительное тонкое покрытие никеля уменьшает это значение до 180 мВ. Также наличие никелевого покрытия снижает значение коэффициента Тафеля с 177 до 108 мВ/дек и увеличивает значение параметра электрокаталитической активности TOF (turnover frequency) в 3–4 раза.

Список литературы

1. *Hwang K. J., Hwang C. H., Lee I. H. et al. // Biomass and Bioenergy, 2014. – V. 68. – P. 62–66.*
2. *Dmitriev D. S., Martinson K. D., Popkov V. I. // Materials Letters, 2021. – V. 305. – 130808.*

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ КАПРОНОВУЮ КИСЛОТУ

Е. К. Дронова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. М. Мурашова
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Наноматериалы являются перспективными для разработки новых процессов в различных сферах промышленности – фармацевтической, нефтеперерабатывающей, металлургической и т. д. [1]. На кафедре НМиНТ уже велись разработки по выщелачиванию металлов из различного сырья с помощью наноструктурированных сред, а именно обратных микроэмульсий [2, 3].

В данной работе былапроведена оценка возможности применения обратных (вода в масле) микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия(ДСН) – капроновая кислота – бутанол-1 – керосин – вода для выщелачивания металлов из окисленного кобальт-медного концентрата.

ДСН выпускается в промышленных масштабах, с бутанолом он способен образовывать микроэмульсии. Размер обратной капель микроэмульсии, использованной в работе, составлял 6 нм.

На начальном этапе было определено содержание металлов в окисленном кобальт-медном концентрате с помощью трехкислотного разложения и последующим определением концентраций металлов на ИСП-ОЭС (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой). Результаты представлены ниже в таблице.

Таблица 1.

Co, г/кг	Cu, г/кг	Fe, г/кг	Mn, г/кг	Ni, г/кг
91,2	11,89	113,29	48,52	42,92

На ИСП-ОЭС был сделан одновременный анализ для более 30 элементов, пять из них представлены выше, остальные были в виде незначительных примесей или ниже предела обнаружения.

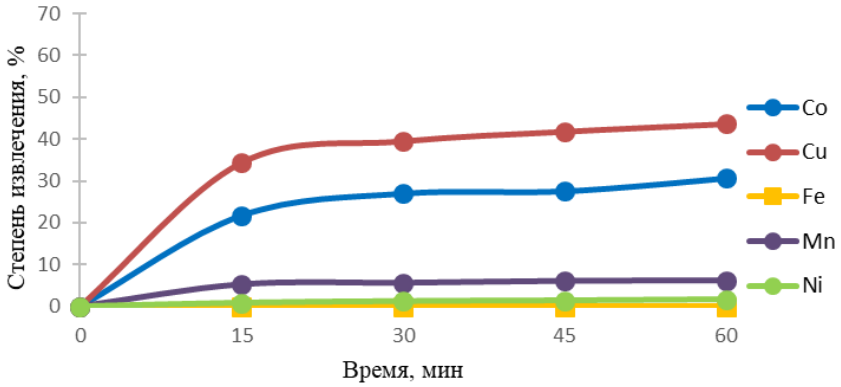


Рис. 1. *Степени извлечения металлов в МЭ, содержащую в органической фазе 2 моль/л капроновой кислоты*

Процесс выщелачивания производился в конической колбе при 80 °С при механическом перемешивании (1000 об/мин на магнитной мешалке) и ультразвуковом воздействии (26,2 Вт).Масса навески кобальт-медного концентрата составляла 1,6 грамм. Объем жидкой фазы – 80 мл. Пробы были отобраны в объеме 2 мл через каждые 15 минут в течение часа. Далее их центрифугировали со скоростью 8000 об/мин в течение 15 минут. Металлы реэкстрагировали из микроэмульсии путем внесения 6 мл 1 М раствора азотной кислоты. Образцы выдерживали не менее суток при комнатной температуре. Далее водную фазу в соотношении 1 : 9 разбавляли водой и измерялина ИСП-ОЭС (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой). Результаты представлены ниже.

Степени извлечения металлов (меди, кобальта, железа, марганца и некеля) в микроэмульсии, содержащей в органической фазе 0,25 моль/л капроновой кислоты составляет менее 7 процентов для всех пяти рассматриваемых металлов. Концентрации с течением времени практически не изменялись. Можно сделать вывод, что использование капроновой кислоты в качестве экстрагента с концентрацией 0,25 моль/л неэффективно. Поэтому следующим шагом было использование капроновой кислоты с концентрацией 2 моль/л. Результаты выщелачивания представлены на рис. 1.

Таким образом, микроэмульсии, содержащие капроновую кислоту в концентрации 2 моль/л, извлекают в ходе выщелачивания большее количество металлов, чем микроэмульсии, содержащие 0,25 моль/л капроновой кислоты. Можно сделать вывод, что в данном случае концентрация экстрагента в значительной степени влияет на степень извлечения металлов (меди и кобальта). Цветные металлы, особенно медь и кобальт, извлекаются существенно лучше, чем железо. Микроэмульсии ДСН, содержащие капроновую кислоту (2 моль/л), могут быть рекомендованы для применения в процессах экстракции металлов из рудного сырья в связи с высокой эффективностью, селективностью извлечения Cu и Co относительно Fe и низкой стоимостью экстрагента (капроновой кислоты).

Список литературы

1. *Мурашова Н. М.. Купцова М. Ю. // Химическая промышленность сегодня, 2019. – № 6. – С. 64–69.*
2. *Полякова А. С., Мурашова Н. М., Юртов Е. В. // Журнал прикладной химии, 2020. – Т. 93. – № 2. – С. 249–256.*
3. *Мурашова Н. М., Юртов Е. В. // Теоретические основы химической технологии, 2022. – Т. 56. – № 1. – С. 56–71.*

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В СЕГРЕГИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В. А. Ермаков[1,2], В. А. Кузнецов[1,2], М. В. Гудков[3], К. А. Шиянова[3]
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов[1,2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

[3]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4, vova.ermakov111@gmail.com

Одной из важных задач современного материаловедения является производство электропроводящих полимерных композиционных материалов. Сложность изготовления таких материалов для практических применений зачастую заключается в создании структур с достаточно хорошими физико-механическими свойствами. В частности, в последнее время активно ведутся работы по разработке и исследованию полимерных материалов сегрегированной сетчатой структуры, в которых механические свойства определяются количеством спаек полимерных доменов и характером распределения электропроводящей фазы. Такие материалы перспективны для энергетических приложений, таких как безметалловые пластины суперконденсаторов, пластины топливных элементов с протонообменной мембраной, антистатические элементы различных электронных устройств и т. д.

Одним из наиболее перспективных электропроводящих наполнителей для таких систем является графен, который может быть получен, в частности восстановлением оксида графена.

В настоящей работе представлено исследование температурных зависимостей электросопротивления образцов полимерных композитов сегрегированной сетчатой структуры, в которой в качестве полимерной матрицы выступает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и фторопласт-42 (Ф-42), а в качестве электропроводящей фазы – графен. Содержание проводящей фазы составляет от 0,24 до 0,96 об. % для СВМПЭ и от 0,12 до 0,48 об. % для Ф-42. Для получения композитов сначала оксид графена со сверхбольшим размером базальной плоскости (до 150 мкм) наносился на поверхность частиц порошка СВМПЭ или Ф-42, далее оксид графена восстанавливался в парах гидразина при комнатной температуре, после чего были сформированы образцы композитов методом горячего прессования. Подробности синтеза описаны в работе [1].

Из полученных таблеток вырезались экспериментальные образцы в форме параллелепипедов размерами порядка $1 \times 2 \times 8$ мм^3. Для измерения температурных зависимостей электросопротивления была использована вставка с держателем для погружения в транспортный сосуд Дьюара с жидким гелием. В качестве газа теплоносителя использовался газообразный гелий. Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом с использованием вольтметров типа Keysight 34465A и источника питания типа Keysight E36312A. Электрические контакты были выполнены с помощью серебряной пасты, в качестве подводящих проводников использовалась медная проволока.

В докладе будут представлены температурные зависимости электросопротивления композитов и их анализ в зависимости от содержания графена и типа полимерной матрицы. Полученные результаты имеют принципиальное значение для определения морфологии перколяционных сетей проводящего наполнителя в объеме композитов с целью определения перспектив практического применения таких композитов на практике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-00224, https://rscf.ru/project/21-79-00224/.

Список литературы

1. *Shiyanova K. A., Gudkov M. V., Gorenberg A. Ya. [et al.] // ACS Omega, 2020. – Vol. 39. – № 5. – P. 25148–25155.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ 3YSZ, YAG и YAG:Ce МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Л. В. Ермакова, В. Г. Смыслова, П. С. Соколов, Г. А. Досовицкий
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Д. Е. Кузнецова

НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА
107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский Вал, 3, ermakova.lydia@gmail.com

Высокотемпературная керамика на основе стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2(Y_2O_3)$, YSZ) является широко используемым керамическим материалом благодаря высокой прочности и трещиностойкости, низкой теплопроводности и химической инертности. Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) представляет интерес благодаря высокой устойчивости к ползучести при высокой температуре, а допированный церием YAG применяется в качестве сцинтилляционного материала и люминофора в белых светодиодах [1].

Стереолитография, как метод формования керамических изделий, интересна тем, что позволяет получать изделия со сложной внутренней геометрией и высоким качеством поверхности. Метод основан на послойной полимеризации фоточувствительной суспензии под действием УФ-света с последующим удалением органического связующего и высокотемпературным спеканием для получения готового керамического образца [2].

Основной проблемой получения керамики методом стереолитографии является растрескивание образцов при выжигании и спекании вследствие усадки и интенсивного удаления органического связующего. Большая величина наполнения суспензии твердыми частицами позволяет снизить усадку, однако приводит к увеличению вязкости, что требует добавления диспергирующих добавок (дисперсантов) для её снижения до оптимального предела 3–5 Па•с. Дисперсанты могут вести себя по-разному даже с порошками близкого химического состава, поэтому выбор добавки необходимо проводить экспериментально. Кроме того, требуется оптимизация режима выжигания органического связующего. Таким образом, целью работы являлся подбор типа и концентрации диспергирующей добавки для порошков 3YSZ, YAG и YAG:Ce, а также выбор режима выжигания связующего для получения керамики без дефектов.

В качестве керамического наполнителя в работе использовали порошок диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % иттрия, TZ 3YS-E (Tosoh, Япония) без предварительной обработки и синтезированные методом обратного осаждения порошки YAG и YAG:Ce ($Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$) после термообработки с последующим измельчением в планетарной мельнице. В состав органического связующего входили 1,6-гександиол диакрилат (Sigma Aldrich) и фотоинициатор этилфенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфинат. В качестве диспергирующих добавок использовали BYK w9010, DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152 (BYK). Измерение реологических характеристик суспензий проводили в интервале скоростей сдвига 1–200 $с^{-1}$ на приборе Physica MCR 52 (Anton Paar).

Выбор диспергирующих добавок для суспензий на основе TZ-3YS-E осуществляли в интервале концентраций от 2 до 3,5 мг/$м^2$ при едином наполнении 35 об. %. Наименьшая вязкость была достигнута при использовании 2,5 мг/$м^2$ DISPEBYK 2013 – 0,234 Па•с, кроме того, данная суспензия проявляла оптимальное псевдопластичное поведение. Суспензии с добавлением BYK w9010 и DISPERBYK 2152 имели близкую величину вязкости (0,2 и 0,340 Па•с соответственно), но проявляли нежелательное нелинейно-пластичное поведение. Концентрации дисперсантов выше 2,5 мг/$м^2$ оказались избыточными и для суспензий на основе порошков YAG и YAG:Ce – все три исследуемых дисперсанта позволили получить вязкость ниже 1 Па•с при концентрации 2 мг/$м^2$. Дальнейшее исследование показало, что полученные в процессе печати образцы с DISPERBYK 2013 имели значительные дефекты, что говорит о непригодности этой добавки для систем на основе порошка YAG.

Исследование процесса выжигания проводили с применением термогравиметрического анализа (ТГА). Поскольку даже при одинаковом составе органического связующего суспензии на основе разных порошков имели отличавшиеся интервалы и пики потери массы, режимы необ-

ходимо было подбирать индивидуально. Таким образом для систем на основе TZ-3YS-E был выбран режим нагрева до 600 °C с постоянной скоростью 0,7 °C/мин, позволивший получить образцы без видимых дефектов. Для систем с YAG и YAG : Ce подобранный режим нагрева до 500 °C со скоростью 0,5 °C/мин с температурными выдержками в соответствии с пиками потери массы позволил получить образцы с дефектами, вызванными, скорее, малым наполнением.

Список литературы

1. *Hu S., Lu, C., Zhou, G. et al //Ceramics international, 2016. – V. 42. – № 6. – P. 6935–6941.*
2. *Komissarenko D. A., Sokolov P. S., Evstigneeva A. D. et al. // Journal of the European Ceramic Society, 2021. – V. 41. – № 1. – P. 684–690.*

АМФИФИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОКСИОЛИГО(ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)- И МЕТОКСИОЛИГО(ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ) МЕТАКРИЛАТОВ

И. Д. Ермолаев, Д. В. Орехов, Д. М. Каморин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д. В. Орехов

ФГБОУ ВО Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева
603950,Россия, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, mitriy07@mail.ru

Одноцепочечные наночастицы (single-chain nanoparticles – SCNPs) представляют собой одиночные полимерные цепи, свернутые в растворе за счет внутримолекулярных взаимодействий в устойчивые частицы с обычным интервалом размеров 3–20 нм. Полимеры, способные образовывать SCNPs, в последние годы вызывают все больший интерес [1]. По сравнению со стандартными полимерными мицеллами, SCNPs имеют гораздо большую устойчивость к внешним факторам (температура, pH и др.) и меньшие размеры, они образуются уже при самых минимальных концентрациях (не имеют ККМ), способны эффективно удерживать вовлеченные неорганические наночастицы и низкомолекулярные органические вещества. Все это открывает многочисленные перспективы для использования их в адресной доставке лекарств и высокоэффективном катализе [2].

Целью данного исследования является разработка молекулярных полимерных щеток, содержащих в боковых цепях каждого звена гидрофильные (олигоэтиленгликолевые) или гидрофобные (олигопропиленгликолевые) фрагменты, которые способны в водных или органических растворах образовывать устойчивые одноцепочечные полимерные наночастицы в заданном интервале условий.

В качестве метода получения полимеров со структурой молекулярной щетки использовался подход, именуемый в зарубежной литературе как «прививка через» (grafting through), который предполагает одностадийный синтез полимера с использованием способных к радикальной полимеризации макромономеров. Для синтеза полимерных щеток были использованы доступные метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты (МОЭГМ) со средним числом оксиэтильных звеньев n=4,5 и 11 и были синтезированы метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилаты (МОПГМ) методом этерификации метакриловой кислоты метоксиолиго-пропиленгликолями со средним числом оксипропильных звеньев 6 и 10,5. Полимеры получали методами растворной неконтролируемой радикальной полимеризации и РАФТ-полимеризации, с использованием 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)-сульфанилпентановой кислоты в качестве агента передачи цепи. При исследовании синтеза полимеров на основе указанных макромономеров была выполнена оценка влияния длины гликолевых цепочек на их активность, достигаемые конверсии, значения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров. Активность МОЭГМ практически не зависит от длины олигоэтиленгликолевой цепочки, для МОПГМ влияние длинны олигопропиленгликолевой цепочки более выраженно, с увеличением степени оксипропилированния активность снижается. Определены константы сополимеризации для четырех пар макромономеров. Полученные полимеры охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов, выполнено комплексное исследование их свойств

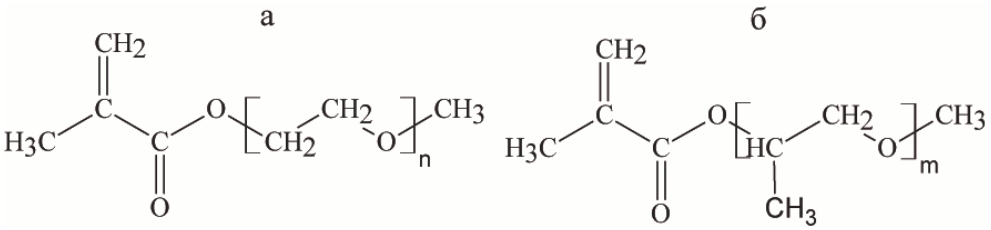


Рис. 1. *Структурные формулы метоксиолиго(этиленгликоль)-метакрилатов (а) и метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилатов (б)*

в водных растворах. Методом турбидиметриии определены температуры фазовых переходов, методом флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве зонда-флюофора определены критические концентрации мицеллобразования, с использованием пирена в качестве модельного соединения определена загрузочная емкость (солюбилизирующая способность) мицелл.

Варьирование длины гликолевых цепочек в макромономерах, а также состава сополимера позволяет в широких пределах настраивать свойства полученных полимеров в водных растворах. Предварительные эксперименты показали способность полимеров образовывать мономолекулярные мицеллы.

Представленные результаты получены в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008).

Список литературы

1. *Hanlon A. M., Lyon C. K., Berda E. B. // Macromolecules, 2016. – V. 49. – № 1. – P. 2–14.*
2. *Prabaharan M., Grailer J. J., Pilla S., Steeber D. A., Gong S. // Biomaterials, 2009. – V. 30. – № 16. – P. 3009–19.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ ИЗ СЕМЯН БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР

Е. С. Еськов, А. Ю. Мишина
Научный руководитель – д.х.н., доцент Е. Н. Калмыкова

Липецкий государственный технический университет
398055, Липецкая область, г. Липецк, Московская ул., д. 30, veter1407@rambler.ru

Гидроксикоричные кислоты (ГКК) являются соединениями, относящимися к производным фенольных кислот, которые содержатся практически во всех высших растениях. Характерной особенностью ГКК является образование сложных эфиров с ациклическими кислотами и сахарами (главным образом с глюкозой), а также существование в виде цис- и трансизомеров [1].

ГКК содержатся в: различных фруктах (яблоках, сливах), овощах (баклажанах, капусте), зерновых культурах (пшенице, ржи, перловке), ягодах (вишне, чернике, малине, ежевике), артишоках, кофе.

И это лишь малая часть исследованных на содержание растений.

ГКК проявляют разные виды биологической активности: антиоксидантная, бактериостатическая, гепатопротекторная, антимикозная, противовирусная, радиопротекторная, противовоспалительная и другие [2]. Многообразие вышеуказанных свойств обуславливают огромный интерес для пищевой, фармацевтической и косметологической промышленности. Однако, коммерческое использование природных ГКК ограничено их доступностью и стоимостью, поэтому на данном этапе изучения и использования этих кислот в приоритете стоит разработка современных эффективных технологий максимального извлечения ГКК из различных природных сырьевых источников.

Объектами данного исследования служили образцы бахчевых культур: тыква Кроха, арбуз Холодок, кабачок Грибовский, дыня Радужная, арбуз Кормовой. В работе рассматривается 5

Таблица 1. Выходы суммы ГКК из экстрактов бахчевых культур

Образец	80 % спирт 30 минут 80 °С, %	Обработка хлороформом 80 % спирт 30 минут 80 °С, %	80 % спирт 60 минут 80 °С, %	50 % спирт 30 минут 80 °С, %	80 % спирт 30 минут 60 °С, %
Тыква	5,1	5,95	3,15	4,8	5
Арбуз прод.	6,2	8,4	3,58	6,9	8,4
Арбуз корм.	4,1	4,2	4,9	3,15	7,4
Кабачок	4,8	5,1	3,15	3,5	5,6
Дыня	3,15	4,3	4,4	6,2	4,2

способов извлечения гидроксикоричных кислот из опытных образцов.

Экстрагирование проводили 80 % этиловым спиртом в соотношении 10 мл экстрагента на 1 г измельченного сырья при температуре 80 °С в течение 30 минут.

Далее проводились опыты с изменением одного параметра или предварительной обработки сырья.

Предварительная обработка проводилась с помощью хлороформа, если говорить об изменяемых параметрах, то в одном из опытов to понижали до 60 °С , в другом концентрацию экстрагента понижали до 50 % и в третьем случае время увеличили до 60 минут, что представлено в таблице 1.

Выход целевого продукта, представляющего собой смесь ГКК, по данным ВЭЖХ (аппарат Shimadzu lc-20 prominence) определяли гравиметрическим методом.

Образцы, относящиеся к одной группе растений, при изменении параметров, имеют разные выходы. Для каждого из образцов необходим свой способ извлечения. Однако, экстракция с дополнительной обработкой хлороформом показало больший выход при тех же условиях экстрагирования, чем без неё. Для извлечения арбуза продовольственного и арбуза кормового наиболее оптимальные условия экстрагирование 80 % этиловым спиртом, в течение 30 минут при температуре 60 °С.

Список литературы

1. *Плотникова Ю. А. Биологическая роль транс-и цис-изомеров гидроксикоричных кислот в росте и развитии лекарственных растений / Ю. А. Плотникова, Е. С. Барышева, В. С. Суслов // Оренбургские горизонты: прошлое, настоящее, будущее: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 275-летию Оренбургской губернии и 85-летию Оренбургской области. – Оренбург, 2019. – С. 359–361.*
2. *Марчишин С. М. Определение гидроксикоричных кислот в антиаллергическом сборе методом ВЭЖХ / С. М. Марчишин, С. С. Казачок // Медицина и образование в Сибири: сетевое научное издание, 2013. – № 4.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В. В. Зубов[1], Д. С. Щербина[2]
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент А. Г. Каренгин

[1]ФГУП РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики
ФГУП «РФЯЦ – ВНИИЭФ»
607188, Нижегородская обл., г. Саров, пр. Мира, 37

[2]ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томская обл., г. Томск, пр. Ленина, 30, kaberne1812@yandex.ru

В данной статье исследуется технология получения уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива в виде порошка методом плазмохимического синтеза оксидных композиций.

Конкурентоспособная отечественная технология получения уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива на сегодняшний день отсутствует и есть необходимость разработки научных основ конкурентной отечественной технологии получения уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива [1].

Произведен термодинамический расчет равновесных составов продуктов в конденсированной фазе. Определены оптимальные условия проведения их плазмохимического синтеза в воздушной плазме. Целевым продуктом для настоящего исследования является соединение UO_2–ThO_2–MgO. Расчеты проводились на лицензионном программном обеспечении «TERRA». Например, на рисунке 1 представлены равновесные составы соединений в конденсированной фазе после проведения плазмохимического синтеза при массовой доле воздуха 66 % (а) и 67 % (б).

Из анализа равновесных составов продуктов плазменной переработки композиции следует, что плазмохимический синтез с образованием целевого продукта UO_2–ThO_2–MgO возможен при обработке композиции с массовой долей воздуха 67 %. Повышение массовой доли воздуха нецелесообразно, так как приводит к исчезновению целевого продукта UO_2–ThO_2–MgO. Вместо требуемого диоксида урана UO_2 образуются триоксид урана UO_3 и закись-окись урана U_3O_8.

Проведены экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза в воздушно-плазменном потоке оксидных композиций, имитирующих уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо. Для подготовки модельной оксидной композиции были использованы соли нитрата неодима ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) вместо нитрата уранила, нитрата церия ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) вместо нитрата тория, а также соль нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), а также ацетон в качестве органической горючей смеси.

На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Получен целевой продукт Nd_2O_3–Ce_2O_3–MgO, что подтверждает возможность получения уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива.
2. Процесс плазмохимического синтеза наноразмерных оксидных композиций значительно зависит от массовой доли плазмообразующего газа (воздуха).
3. Получен оптимальное соотношение равновесного состава исходного нитратного раствора и плазмообразующего газа (воздуха) для плазмохимического синтеза:

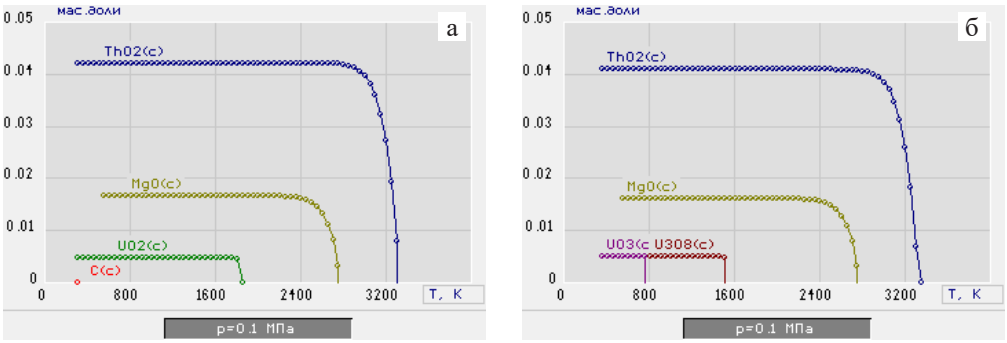


Рис. 1. *Равновесный состав основных конденсированных продуктов плазмохимического синтеза*

$34\ \%_{масс}$ ($3{,}1\ \%_{масс}$ $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + $+33{,}8\ \%_{масс}$ $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O + 5{,}7\ \%_{масс}$ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 29{,}0\ \%_{масс}$ C_3H_6O + $+28{,}4\ \%_{масс}$ H_2O) : $66\ \%_{масс}$ воздуха.

4. Получение уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива в воздушно-плазменном потоке, возможно с производством целевого продукта, очищенного от смесевых продуктов. При рекомендуемых режимах плазмохимического синтеза, газообразные урансодержащие соединения отсутствуют.

Список литературы

1. *Зубов В. В. Научно-квалификационная работа… – Томск: НИ ТПУ, 2021. – 67 с.*

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16

Н. В. Изотов, И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, У. В. Харченко,
А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков
Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159

Дальневосточный федеральный университет
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс 10

Введение

Защита конструкций в морской среде является одной из основных задач науки о коррозии. Алюминиевые сплавы могут использоваться в тех случаях, где весовая эффективность имеет решающее значение [1].

При атмосферном воздействии образцы подвергаются синергетическому влиянию многих факторов окружающей среды. Погружение в морскую среду также создает множество переменных окружающей среды, которые трудно воспроизвести в лабораторных условиях, особенно влияние микроорганизмов на тестируемое покрытие, что обусловливает необходимость подтверждения характеристик, полученных лабораторными методами, в условиях климатических испытаний [2].

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали образцы из сплава алюминия Д16 размерами $50 \times 50 \times 2$ мм. Для формирования композиционного покрытия (КП) полимер наносили поверх ПЭО-покрытия для обеспечения герметизации пор. Суспензию порошка ультрадисперсного политетрафторэтилена (15 масс. %) использовали для формирования композиционных слоев методом окунания (dip-coating) в суспензию на 10–15 с. После окунания образцы подвергали термообработке в течение 5 мин при температуре 315 °С для обеспечения герметизации пор. Для получения однородного композиционного слоя обработку повторяли ещё дважды.

Образцы экспонировали на стенде атмосферной коррозии Морской коррозионной станции Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Категория коррозионной агрессивности атмосферы – средняя (С3 ISO 9223:2012) [3]. Образцы выставляли под углом 45° к горизонту на расстоянии 20 м от уреза воды.

Морскую экспозицию проводили в бухте Рында, Японское море. Соленость морской воды 33–35 ‰. Испытательная стойка была закреплена на глубине 1 м от поверхности воды.

Барьерные свойства исследуемых слоёв оценивали методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии с использованием установки VersaSTAT MC (PAR).

Результаты и обсуждения

Барьерные свойства образцов оценивали через 7, 14, 30 суток атмосферного воздействия и морского испытания. Значения поляризационного сопротивления ПЭО-покрытия через 30 суток воздействия увеличились с $1{,}8 \cdot 10^5$ до $4{,}8 \cdot 10^5$ Ом $\cdot$ см^2. Увеличение коррозионной стойкости в результате атмосферного воздействия часто отмечается для анодных покрытий, экспонируемых в среде с относительно низкой коррозионной активностью. Барьерные свойства КП

остаются очень высокими во время атмосферных испытаний. Наблюдаемое увеличение плотности тока коррозии jc (от $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ до $7{,}6 \cdot 10^{-10}$ $А \cdot см^{-2}$) с соответствующим уменьшением значений поляризационного сопротивления может быть вызвано наличием нескольких точечных дефектов в полимерном слое под действием УФ-излучения.

Плотность тока коррозии j_c ПЭО-покрытия увеличивается на протяжении морской экспозиции (от $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ до $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ $А \cdot см^{-2}$). Это свидетельствует о том, что ПЭО-покрытие при погружении в море не обеспечивает существенной защиты от коррозии. Плотность тока коррозии j_c КП также увеличилась на один порядок с $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ до $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ $А \cdot см^{-2}$. Несмотря на рост плотности тока коррозии, защитные свойства КП после погружения в морскую среду превосходят защитные свойства ПЭО-покрытия даже до воздействия на два порядка.

Заключение

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации были установлены различия в поведении покрытий при атмосферном воздействии: ПЭО-покрытие повысило свои барьерные свойства за счет частичной герметизации пор; КП продемонстрировало снижение защитных свойств из-за УФ-излучения. Тем не менее, барьерные свойства КП все же превосходили ПЭО-покрытие на два порядка. Морская коррозия вызывала снижение электрохимических свойств ПЭО и КП, но КП обладало лучшими барьерными свойствами по сравнению с ПЭО-покрытием.

Список литературы

1. *Shen Y., Sahoo P. K., Pan Y. // Mater. Perform., 2017. – 56. – 42–44.*
2. *Lopez-Ortega A., Areitioaurtena O., Alves S. A. and others // Prog. Org. Coat., 2019. – 137. – 105376.*
3. *Gnedenkov S. V., Khrisanfova O. A., Zavidnaya A. G. and others // Coat. Technol., 2010. – 204. – 2316–2322.*

МОРФОЛОГИЯ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ

Н. В. Изотов, И. Е. Вялый, В. С. Егоркин, У. В. Харченко, А. Н. Минаев, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159

Дальневосточный федеральный университет
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс 10

Введение

В настоящее время плазменно-электролитное оксидирование (ПЭО) является одним из перспективных методов формирования функциональных покрытий на поверхности вентильных металлов и их сплавов. Процесс ПЭО имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным анодированием (меньшая агрессивность используемых электролитов, возможность формирования оксидных гетероструктур различного химического состава и др.) [1]. Использование фторполимеров позволяет существенным образом повысить коррозионную стойкость защищаемого изделия, однако они обладают малой адгезией к подложке. ПЭО-покрытие, с его высокоразвитой поверхностью, представляет собой эффективную матрицу для нанесения полимеров [2].

Экспериментальная часть

Морфологию поверхности ПЭО-покрытий и композиционных покрытий (КП) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Йена, Германия) в Дальневосточном центре электронной микроскопии Национального научного центра

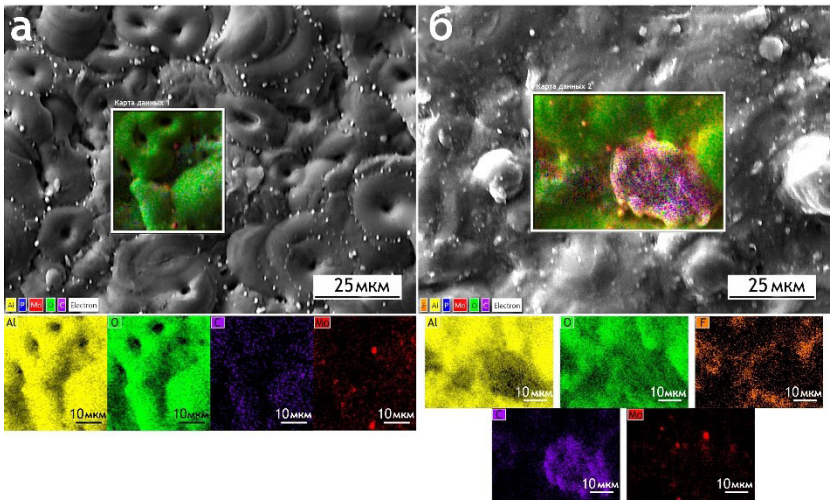


Рис. 1. *СЭМ-изображения карты ЭДС ПЭО-покрытия – а, КП – б*

морской биологии ДВО РАН (Владивосток, Россия).

Испытание на скретч-тест с прогрессивной нагрузкой проводили при конечной нагрузке 20 Н с использованием скрэтч-тестера CSM REVETEST (CSM Instruments, Швейцария).

Результаты и обсуждения

Анализ морфологической структуры (рисунок 1) поверхности покрытия позволяет сделать вывод, что оно состоит из двух основных блоков: блинчатых структур с разрядными каналами в центре (обычных для ПЭО-слоев [3]) и сферических частиц, обладающих характеристическими размерами 0,75–1 мкм. Следует отметить, что частицы распределены эквидистантно от устьев пор, образуя перекрывающиеся круги на поверхности покрытий. Можно предположить, что их появление обусловлено не процессами осаждения, а с особенностями протекания плазменно-электролитического оксидирования.

По данным ЭДС (рисунок 1), они состоят преимущественно из молибдена. По всей видимости, после затухания плазменного микроразряда и охлаждения расплавленного материала покрытия происходит концентрирование и диффузия Mo к поверхности. Согласно ЭДС, все элементы из раствора электролита в процессе ПЭО внедряются в оксидный слой.

Были измерены критические нормальные нагрузки (L_c) для ПЭО и композиционного покрытия: L_{c2} (нагрузка, при которой происходит отслаивание участков покрытия), и L_{c3} – нагрузка до истирания покрытия до подложки. Для ПЭО-покрытия данные нагрузки составили: $L_{c2} = 11{,}2 \pm 0{,}1$ N, $L_{c3} = 12{,}1 \pm 0{,}1$ N, для композиционного покрытия: $L_{c2} = 12{,}1 \pm 0{,}1$ N, $L_{c3} = 12{,}5 \pm 0{,}2$ N. Измеренные значения коэффициента трения исследованных слоёв составили 0,54 и 0,3, соответственно.

Заключение

В работе исследовано композиционное покрытие, сформированное на базе ПЭО-слоя с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена. Исследованы морфология и элементный состав покрытий, с помощью скретч-тестирования установлено, что полимерный слой имеет высокую адгезию к покрытию-матрице Коэффициент трения полимерсодержащего КП на основе ПЭО-слоя равен 0,3, что в 1,8 раз меньше ПЭО-покрытия (0,54).

Список литературы

1. *Allahyarzadeh M. H., Aliofkhazraei M., Rouhaghdam A. R. S., and others // J. Alloys Compd., 2017. – 705. – 788–800.*
2. *Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Zavidnaya A. G. and others // J. Taiwan test. Chem. Eng., 2014. – 45. – 3104–3109.*
3. *Liu X., Wang S., Du N. and others // Coatings, 2018. – 8. – 105.*

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРАМФЕНИКОЛА В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

К. И. Казанцева, И. А. Тихонова
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Л. Н. Скворцова

НИ Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

Железосодержащие металлокерамические композиты, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), проявляют высокую эффективность в процессах окислительной деструкции органических фармацевтических поллютантов в условиях УФ облучения [1]. Активность фотокатализаторов обусловлена наличием в составе полупроводниковых соединений и металлического железа, что обеспечивает возможность совмещения гетерогенного фотокатализа и гомогенной системы фото-Фентона.

В работе исследованы композиционные материалы, полученные азотированием ферросилиция в отсутствии и с добавкой металлического тантала для введения в керамическую матрицу полупроводникового соединения (TaON). Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав композитов: β-Si_3N_4, α-Fe (SiN) и β-Si_3N_4, α-Fe, TaON (SiN–TaON). Индикаторным методом Гаммета и Танабе изучено распределение адсорбционных центров поверхности по кислотно-основным свойствам [2], методом pH-метрии получена интегральная кислотность поверхности. Проведена оценка адсорбционной и фотокаталитической активности образцов в процессе окислительной деструкции фармацевтического поллютанта хлорамфеникола (ХФ, максимум поглощения – 278 нм, $pK_{a(-OH,\ теор.)}$=7,43).

Кислотно-основные свойства композитов различаются незначительно. Поверхность композита SiN–TaON содержит больше слабокислотных центров Бренстеда, имеет более выраженную интегральную кислотность.

Степень адсорбции ХФ и удаление из раствора ХФ в условиях облучения видимым светом сопоставимы (таблица). Добавка H_2O_2 в раствор создаёт условия для процесса фото-Фентона и значительно повышает степень окислительной деструкции загрязнителя. Большая активность системы SiN–TaON/H_2O_2 возможно связана с лучшим сочетанием условий для гомогенного и гетерогенного фотокатализа.

При действии УФ облучения наблюдается значительная деградация хлорамфеникола и в

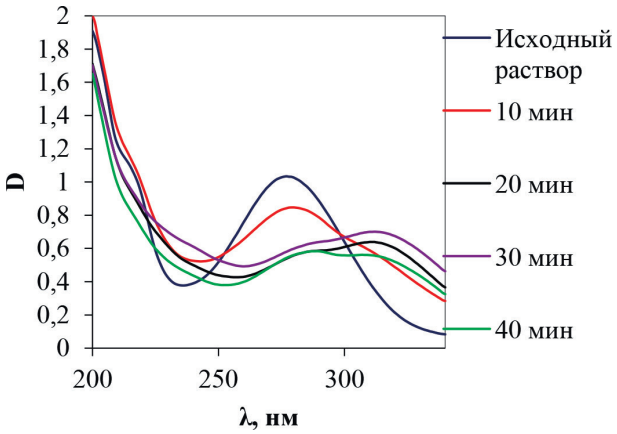


Рис. 1. *Степень деградации (%) ХФ в присутствии композита SiN в условиях УФО ($m_{комп}$ = 200 мг; $V_{р-ра}$ = 10 мл; C = 25 мг/л; pH = 3)*

Таблица 1. Степень адсорбции и деградации (%) ХФ в условиях видимого облучения (t = 10 мин; $m_{комп}$ = 200 мг; $V_{р-ра}$ = 10 мл; C = 25 мг/л; pH 3)

Система	Степень деградации, %	Содержание Fe, %	Адсорбция, %
SiN	31	2–10	40
SiN/H_2O_2	82		
SiN–TaON	29	4–7	28
SiN–TaON/H_2O_2	91		

отсутствии H_2O_2. На рисунке представлены результаты исследования для композита SiN.

Таким образом, железосодержащие композиты SiN и SiN–TaON перспективны для окислительной деструкции фармацевтического загрязнителя хлорамфеникола в комбинации с системой фото-Фентона.

Список литературы

1. *Л. Н. Скворцова, К. А. Болгару, М. В. Шерстобоева, К. А. Дычко // Журн. физической химии, 2020. – Т. 94. – № 6. – С. 1–7.*
2. *Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. – СПб.: Лань, 2017. – 2843 с.*

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА

М. А. Каменский, Е. В. Белецкий

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, kamenskiim689@gmail.com

Несмотря на широкую распространенность, стабильность в ходе длительного циклирования и экологичности, применяемые в литий-ионных аккумуляторах анодные материалы на основе графита обладают умеренной теоретической емкостью 372 мАч•г$^{-1}$. В этой связи перспективным направлением является разработка новых типов анодных материалов. Среди них подобных материалов широко изучается ряд оксидов переходных металлов [1] вследствие конверсионного механизма электрохимической реакции. Особый интерес представляют материалы на основе оксидов и оксогидроксидов железа ввиду их нетоксичности, низкой стоимости и высокой теоретической емкости [2]. В частности, метагидроксид железа FeOOH обладает туннельной структурой, которая облегчает транспорт катионов Li^+, и теоретической емкостью 905 мАч•г$^{-1}$.

Наиболее часто оксидные анодные материалы получают гидротермальным методом, который позволяет получать частицы различных размеров и морфологии, включая наночастицы, а также характеризуется высокими выходами продуктов. Однако данный метод может быть использован только при высоких температурах, кроме того, полученные частицы часто склонны к агломерации. Альтернативным способом может служить низкотемпературный плазменный синтез, который также позволяет получать наночастицы различной морфологии. Целью данной работы было получение плазмоэлектрохимическим синтезом оксогидроксида железа FeOOH и исследование его свойств как анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Плазмоэлектрохимический синтез осуществлялся в водном растворе 50 мМ $FeSO_4$ с разделением катодного и анодного пространств. В качестве катода использовалась стальная сетка площадью 12 см^2, в качестве анода применялась стальная полая трубка с диаметром отверстия 80 μм. Генерация плазмы проводилась из тока аргона при напряжении 2000 В, ток составлял 0,8–1,0 мА. Реакция на поверхности проводилась 24 ч при постоянном перемешивании. Полученный продукт был выделен центрифугированием, высушен в вакууме при 90 °С и охарактеризован методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Анодные материалы на основе FeOOH были приготовлены по стандартной методике: активный компонент смешивался с сажей и поливинилиденфторидом (PVDF), растворенным в N-метилпирролидоне, в соотношении 70 масс. % FeOOH, 20 масс. % сажи и 10 масс. % PVDF. Полученная вязкая смесь наносилась на медную фольгу (толщина при нанесении – 100 μм), высушивалась в вакууме при 90 °С. Электрохимические тесты проводились в ячейках типа CR 2032 против литиевого анода методами гальва-

ностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии.

В ходе плазмоэлектрохимического синтеза были получены наночастицы FeOOH размером порядка 100 нм с отдельными агломератами 500–700 нм, обладающие сложной волокнистой структурой. Частицы плохо окристаллизованы, что обусловлено их сильно развитой поверхностью и малыми размерами. Методами циклической вольтамперометрии установлено, что в ходе длительного циклирования емкость сперва уменьшается (в ходе 20–50 циклов), после чего медленно начинает прирастать. При этом меняется форма ЦВА-кривых, что может быть объяснено двумя протекающими параллельно электрохимическими реакциями: непосредственно конверсионной электрохимической реакцией и заряжением формирующегося на поверхности гель-полимерного твердоэлектролитного слоя (SEI). Удельная емкость материалов на низком токе близка к 800 мАч•г$^{-1}$, при повышении тока она систематически уменьшается.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-53-04010) и БРФФИ (грант №Ф21РМ-104). Исследования методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии» и «Физические методы исследования поверхности»).

Список литературы

1. *M. V. Reddy, G. Subba Rao, B. Chowdari Chemical Reviews 113 5364 7 (2013).*
2. *S. Fang, D. Bresser, S. Passerini Advanced Energy Materials 10 1902485 (2020).*

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЛАСТОНИТА МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА В КАЧЕСТВЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

О. В. Капустина[1], А. Е. Тарабанова[1], З. Э. Корнакова[1]
Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. О. О. Шичалин

[1]Дальневосточный федеральный университет
Россия, г. Владивосток, kapusto.2001@mail.ru

Актуальность разработки новых методов доставки лекарственных препаратов обусловлена негативным влиянием токсичных веществ на организм пациента. При лечении раковых опухолей применяемые антиметаболиты оказывают угнетающее действие на подавляющее большинство жизненно важных систем органов человека за счет внутривенного введения и, как следствия, циркулирования по организму [2].

Одним из решений данной проблемы на сегодняшний день является разработка систем направленной доставки лекарственных препаратов на основе биосовместимых и биоразлагаемых соединений, схожих по составу и свойствам с природными. Это позволяет приблизиться к высокой степени качества получаемого соединения, благодаря его идентичности химическим структурам, присутствующим в организме живых существ. Одним из таких наиболее востребованных материалов является минерал волластонит, природный метасиликат кальция $CaSiO_3$ [1], сходный по составу с минеральной частью костей. Широкое использование волластонита в биомедицинских целях объясняется его свойствами: антибактериальной активностью, соответствующим необходимым для прикрепления и пролиферации клеток размерам пор, высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью, флюсующими свойствами [3].

В данной работе был исследован метод микроволнового синтеза волластонита из биогенного карбоната кальция.

Получение волластонита проводили облучением в микроволновой печи предварительно подготовленного панциря морского ежа, смешанного с раствором 33 % силиката натрия, при 180 °C в течение 30 и 60 мин с последующим прокаливанием при 800 °C.

Уравнение реакции:

$$4CaCl_2 + 6Na_2SiO_3 \rightarrow \rightarrow Na_4Ca_4Si_6O_{18} + 8NaCl \quad (1)$$

Идентификация фаз проведена методом РФА. Характеристики поверхности были исследованы методами БЭТ, РЭМ. Сорбционная активность материалов определена в статических условиях при использовании противоопухолевого препарата фторурацил-ЛЭНС.

Данные РФА подтверждают получение в качестве основного продукта волластонита. При этом после микроволнового синтеза из морского ежа и раствора силиката натрия при 180 °С и 30 минутах выдержки (1) на спектре видна фаза карбоната кальция, появляется фаза волластонита. При увеличении времени выдержки до 60 минут (2) наблюдаются фазы волластонита, силиката натрия и кальция, и исчезает фаза карбоната кальция. При дальнейшем прокаливании образца, синтезированного 30 минут (3), и образца, синтезированного 60 минут (4), видны пики фаз волластонита, силиката натрия и кальция. На рисунке 1 представлены данные РФА-спектров.

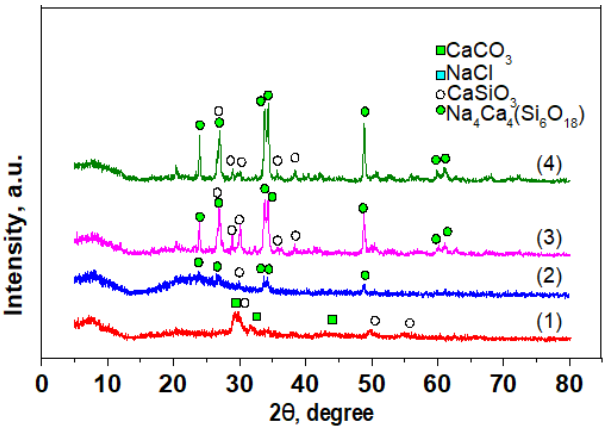


Рис. 1. *Данные РФА-спектров материалов на основе морского ежа: (1) – после СВЧ-синтеза с выдержкой 30 мин; (2) – после СВЧ-синтеза с выдержкой 60 мин; (3) – после СВЧ-синтеза с выдержкой 30 мин и отжига при 800 °С; (4) – после СВЧ-синтеза с выдержкой 60 мин и отжига при 800 °С*

Список литературы

1. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. // Pure and Applied Chemistry, 2015. – V. 87. – № 9–10. – P. 1051–1069.*
2. *Wan Y., Wang J., Xu J., Tang F., Chen L., Tan Y., Rao C., Ao H., Peng C. // Journal of Ginseng Research, 2021. – V. 45. – № 6. – P. 617–630.*
3. *Biswas N., Samanta A., Podder S., Ghosh C. K., Ghosh J., Das M., Mallik A. K., Mukhopadhyay A. K. // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018. – V. 86. – P. 264–283.*

МАГНИТНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ – СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Е. С. Кашина, В. Е. Проскурина, Ю. Г. Галяметдинов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю. Г. Галяметдинов

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
420015, Россия, Казань, К. Маркса, 68, shabrova.93@mail.ru

Композиты на основе магнитных наночастиц имеют растущий потенциал применения в области фармацевтики, нанотехнологии, биологии, биотехнологии и экологии. На сегодняшний день такие материалы, в основном, используются в лабораторных приложениях, однако низкая стоимость, биосовместимость, высокая доступность и ассортимент магнитных материалов и композитов, а также способность взаимодействовать с внешним магнитным полем, делает их потенциально применимыми в различных областях науки и технологии. Магнитные флокулянты являются ярким примером умных материалов, сочетающих хорошую магнитную чувствительность и высокую флокулирующую способность, за счет синергизма действия полимерной составляющей и магнитных частиц. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционно используемыми реагентами, а именно: быстрое формирование магнитоуправляемых агрегатов, легко удаляемых из системы под действием внешнего магнитного поля, и могут быть

использованы для очистки биообъектов, при разделении биологически активных соединений, сборе микроводорослей, удалении тяжелых металлов, усилении эмульгирования и подготовке магниточувствительных катализаторов.

В работе были синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита и катионных сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата. На первой стадии методом соосаждения получали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4, которые диспергировали в воде Millipore для дальнейшего применения [1]. На втором этапе получали магнитные флокулянты (МФ) путем смешения растворов синтетических полимеров с магнитной дисперсией. Для оценки влияния характеристик полимера на процесс флокуляции с участием МФ было выбрано три катионных сополимера акриламида отличающихся по значениям концентрации ионогенных звеньев и молекулярной массе (К1: $\beta = 4$ мол. %, $M = 3{,}8 \cdot 10^6$; К2: $\beta = 25$ мол. %, $M = 0{,}745 \cdot 10^6$; К3: $\beta = 68$ мол. %, $M = 3{,}7 \cdot 10^6$). Измерены размеры и дзетта-потенциал синтезированных частиц магнетита и магнитных флокулянтов на их основе методом динамического светорассеяния. Методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом была подтверждена функциализация наночастиц магнетита катионными сополимерами акриламида.

Для изучения флокулирующих способностей МФ использовали модельную дисперсную систему – суспензию TiO_2, которая была охарактеризована по размерам частиц (средний размер частиц $R_{ср} = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ м) и ζ-потенциалу (ξ – 11 мВ). Эксперименты проводились в режиме стесненного оседания ($C_{ДФ} = 8$ мас. %) при наложении внешнего магнитного поля, при последующем расчёте значений флокулирующих параметров.

Рассмотрено влияние размера наночастиц магнетита на величину флокулирующих параметров. Наибольшие значения флокулирующего эффекта $D = 15$ зафиксированы для образца на основе частиц магнетита с размером 70 нм и катионного сополимера акриламида образец К1. При сравнительном анализе эффективности действия индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов отмечено, что МФ имеют более высокие значения флокулирующего эффекта (для МФ на основе К1 параметр D превышает в 2,5 раза аналогичное значение для индивидуального образца К1 и почти в 2 раза для МФ на основе К2). Для образца К3, характеризующегося высокой концентрацией ионогенных звеньев, значения флокулирующего эффекта выше, чем для МФ на его основе, что объясняется нейтрализационным механизмом флокуляции полимера К3 на частицах диоксида титана. Изучено влияние места локализации и величины магнитного поля, создаваемого двумя неодимовыми магнитами, положение которых изменяли как по высоте мерного цилиндра, так и по расстоянию между ними. Установлена корреляция относительно расстояния между магнитами и флокулирующим эффектом. Отмечено влияние места локализации магнитного поля на процесс флокуляции: положение вверху измерительного цилиндра оказывало влияние на скорость седиментации, а внизу – на стадию уплотнения осадка.

По результатам работы можно сделать вывод, что полученные магнитные флокулянты являются высокоэффективными многофункциональными селективными флокулянтами для разделения биокомпонентов и очистки биосистем различной природы.

Список литературы

1. *Кашина Е. С., Проскурина В. Е., Крупин А. С., Губочкина Д. В., Голдобина С. С., Галяметдинов Ю. Г. // Вестник технологического университета. – Казань, 2021. – Т. 24. – № 10. – С. 5–9.*

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННОГО ЙОДОМ ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ПОМОЩИ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Л. Ким, Е. С. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ Р. Д. Родригес
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Томск, пр. Ленина 30, lrk1@tpu.ru, §raul@tpu.ru

В настоящее время производителям электроники необходимо искать новые материалы для придания гибкости устройствам, улучшения емкостных свойств энергонакопителей. Для получения электроники будущего крайне важно разработать новые материалы, а также технологии их модификации, которые позволят преодолеть существующие ограничения. Одним из перспективных материалов для гибкой электроники, в том числе накопителей энергии, является легированный восстановленный оксид графена – он не только дешев и прост в производстве, но и многофункционален, а его свойства при необходимости можно подстраивать за счет облучения лазером. Это особенно удобный метод из-за его простоты и высокой скорости облучения, что является очень перспективной технологией и уже используется во многих работах посвященных робототехнике, гибкой электронике, медицине и т. д.

Данная работа будет посвящена изучению физических свойств лазерно-модифицированного легированного йодом оксид графена. Модификация йодом подразумевает изменение типа проводимости восстановленного оксида графена, а также улучшение его электронных свойств (концентрации и подвижности носителей зарядов). Регистрация изменений данных величин будет производится посредствам Кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ). Результаты предварительного эксперимента (рис. 1) показывают изменение поверхностного потенциала после облучения лазером с длиной волны 633 нм легированного оксида графена. Это может свидетельствовать об изменении уровня Ферми материала, следовательно о возможном изменении концентрации носителей заряда. Таким образом есть вероятность улучшения электрических свойств оксида графена в несколько порядков, что позволит не только улучшить производительность приборов на его основе, но и поможет глубже понять структурные модификации оксида графена для будущих применений.

Автор благодарит Шеремет Е. С. в оказанном содействии при выполнении данной работы и ценным направлениям. Чан Т. Х. за помощь в освоении методик атомно-силовой микроскопии. Гуляеву Р. за предоставленные химические материалы.

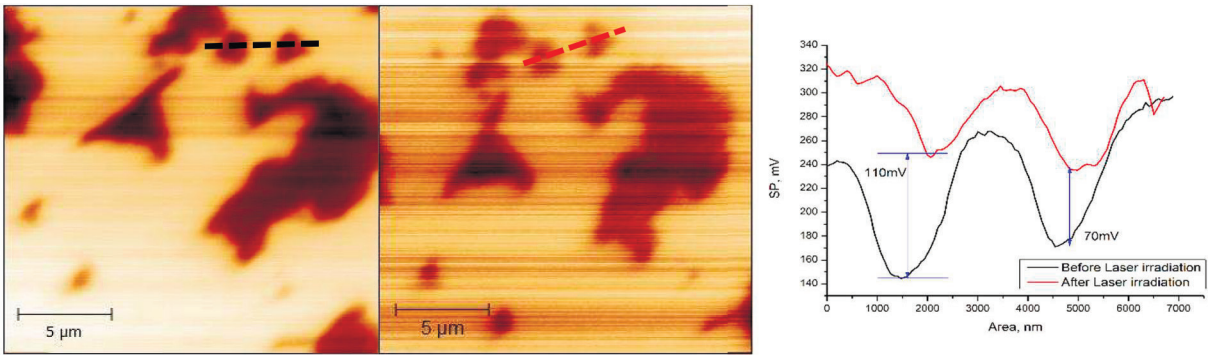


Рис. 1. *Изображения распределения поверхностного потенциала оксида графена, легированного йодом до и после облучения лазером, сделанные при помощи Кельвин-зондовой микроскопии*

ПЛЕНКИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Д. Д. Клямер, С. И. Доровских, А. С. Сухих, Т. В. Басова

ИНХ СО РАН

630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, klyamer@niic.nsc.ru

Одним из востребованных направлений неинвазивной диагностики различных заболеваний является анализ выдыхаемого воздуха и его конденсата и определение в нем следов специфических газов-биомаркеров (NH_3, H_2, оксиды азота, и др) [1]. Перспективной альтернативой используемым в клинической практике аналитическим методам являются высокочувствительные адсорбционно-резистивные и электрохимические датчики, позволяющие различать биомаркеры без разделения исследуемой смеси на отдельные компоненты.

Производные фталоцианинов металлов (MPc) (рис. 1), как органические молекулярные проводники, хорошо зарекомендовали себя как активные слои адсорбционно-резистивных сенсоров на различные газы-аналиты [2]. Помимо этого, широко ведутся исследования гибридных материалов на основе пленок фталоцианинов металлов и наночастиц благородных металлов (Pd, Au, Pt и др.). Известно, что можно оптимизировать и изменять свойства комплексов фталоцианинов металлов и их пленок введением различного типа заместителей, например галогенов, во фталоцианиновое кольцо, изменением их количества, а также варьированием центрального металла-комплексообразователя [3]. Предполагается, что вследствие взаимного влияния компонентов гибридных структур (пленки MPc и наночастицы) материалы будут обладать высокой чувствительностью, селективностью, низкими временами отклика и релаксации, гигростабильностью и воспроизводимостью результатов.

Основной целью данной работы являлось исследование структурных особенностей и сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов и гибридных материалов на их основе. Галогензамещенные фталоцианины металлов $MPcHal_x$ (x = 0, 4,16; Hal = Cl, Br; M = Co, Fe, Zn, VO) получали посредством темплатного синтеза при сплавлении соответствующих галогензамещенных фталонитрилов и солей металлов. Были выращены монокристаллы комплексов и определены их структуры. Пленки фталоцианинов металлов получены методом физического осаждения из газовой фазы (PVD), изучены их структурные особенности и морфология методами рентгенофазового анализа и микроскопии. Наночастицы благородных металлов осаждались методами PVD и MOCVD на поверхность MPc. Изучены адсорбционно-резистивные сенсорные свойства как пленок фталоцианинов $MPcHal_x$, так и гибридных материалов на их основе. Изучены такие сенсорные характеристики материалов как воспроизводимость, селективность, время отклика и др., установлены взаимосвязи между составом, структурой и сенсорными свойствами пленок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №21-73-10142.

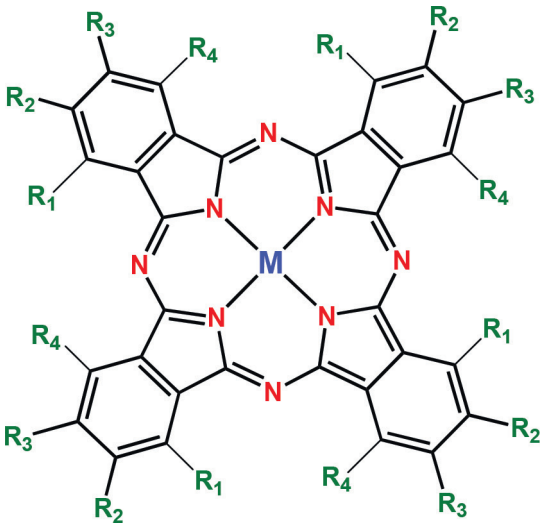


Рис. 1. *Схема молекулы фталоцианина $MPcR_x$ (x = 0, 4,16; M = Co, Fe, Zn, VO)*

Список литературы

1. *Konvalina G., Haick H. // Acc. Chem. Res., 2014. – V. 47. – № 1. – P. 66.*
2. *Gounden D., Nombona N., Zyl W. // Coord. Chem. Rev., 2020. – V. 420. – № 213359.*
3. *Klyamer D. D., Sukhikh A. S., Gromilov S. A., Krasnov P. O., Basova T. V. // Sensors, 2018. – V. 18. – № 2141.*

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА UiO-66 НА ПОВЕРХНОСТИ PET ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Д. А. Коголев, О. В. Семёнов, Е. В. Свиридова, О. А. Гусельникова, М. И. Фаткуллин

Научный руководитель – к.х.н., доцент П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В настоящее время по причине массового производства небиодеградируемого полиэтилентерефталата (PET) возникла серьёзная и глобальная экологическая проблема, привлёкшая огромное внимание со стороны научного сообщества. Именно поэтому вопросы использова-

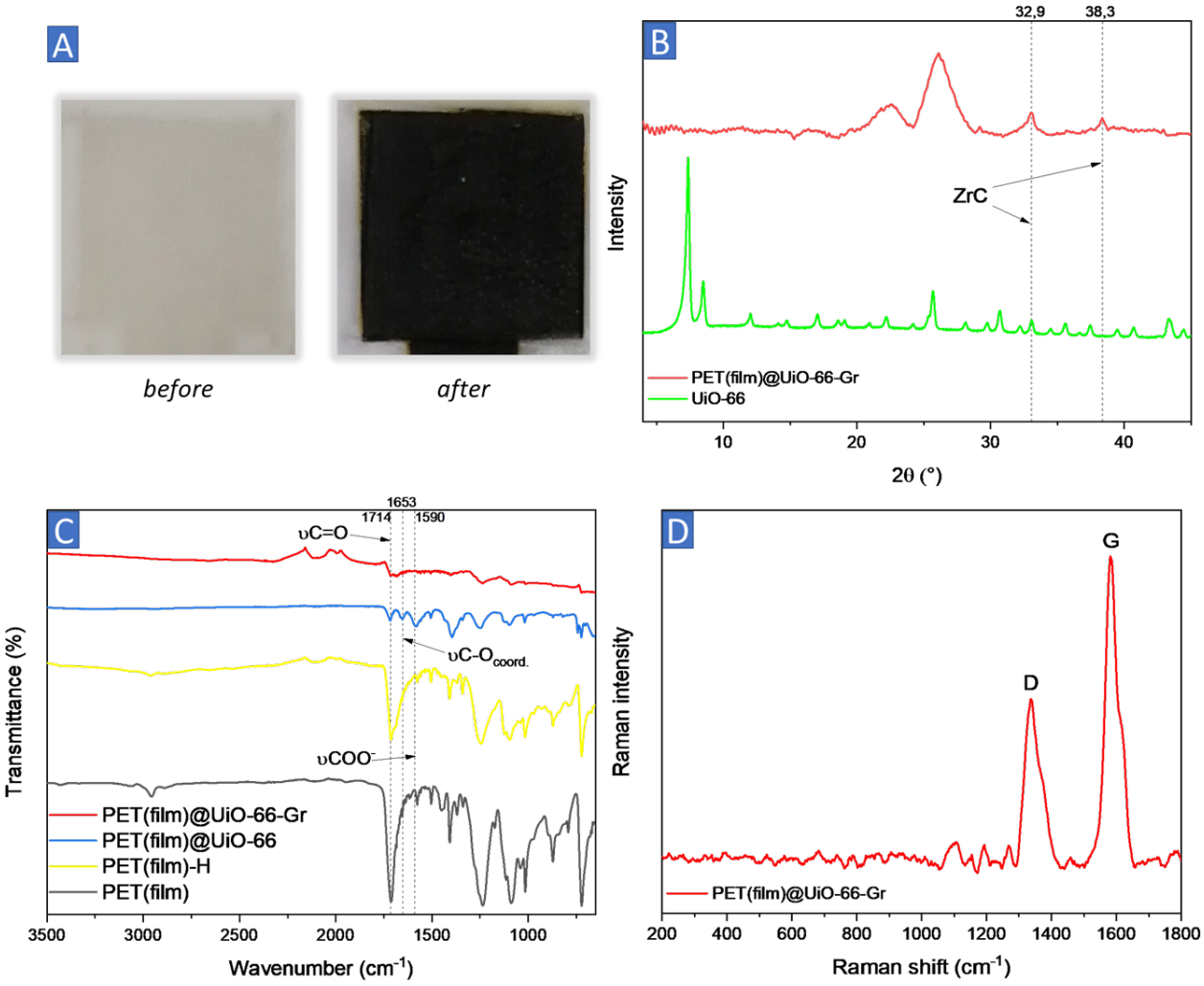


Рис. 1. *Изображение материала до и после лазерной обработки (A), XRD дифрактограмма UiO-66 и материала после лазерной обработки (B), FTIR спектр PET, гидролизованного PET, материала PET(film)@UiO-66 до и после лазерной обработки (C), спектр комбинационного рассеяния материала после лазерной обработки (D)*

ния PET как материала для получения композитных материалов на основе металлорганических каркасов (MOFs) являются актуальными [1]. В свою очередь, MOFs могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения высокопористых углеродных материалов, используемых как электроды для симметричных суперконденсаторов. Однако традиционный метод термообработки не подходит для изготовления микроустройств на основе MOFs, поскольку он требует выдержки образцов при высокой температуре около 1000 °C в течение нескольких часов в печи [2].

Техника лазерной печати может являться хорошей альтернативой вследствие её преимуществ, заключающихся в низкой стоимости, точности, скорости процесса, простоте пробоподготовки и хорошей масштабируемости. Тем не менее, большинство образцов, подвергаемых лазерной обработке на непроводящих подложках, непригодны для электрокатализа. Однако использование такого рода подложек позволяет получить материал, который можно использовать в качестве сверхпрочной гибкой электроники [3].

В данной работе нами был получен материал на основе MOFs (UiO-66), иммобилизованного на непроводящей подложке из PET, который, в дальнейшем был подвергнут лазерной обработке. Затем с использованием различных физико-химических методов анализа (XRD, FTIR, Raman, XPS, SEM-EDX,) была исследована структура полученного композитного материала (Рисунок 1).

После лазерной обработки композитного материала PET(film)@UiO-66 мы наблюдали процесс карбонизации (Рисунок 1A). На дифрактограмме присутствуют пики, связанные с появлением фазы карбида циркония ZrC (Рисунок 1B). Кроме того, на FTIR спектре композита наблюдается наличие малоинтенсивных пиков кристаллической фазы полиэтилентерефталата (Рисунок 1C). На спектре комбинационного рассеяния света наблюдаются пики D и G графена, что подтверждает лазерно-индуцируемую графитизацию MOFs (Рисунок 1D). Кроме того, измеренное удельное сопротивление образца после лазерной обработки составило приблизительно 30 Ом, в том время как до карбонизации образец являлся непроводящим.

Список литературы

1. *Semyonov O., Kogolev D., Mamontov G., Kolobova E., Trelin A., Yusubov M. S., Guselnikova O., Postnikov P. S. // Chemical Engineering Journal, 2022. – 431. – 4. – 133450.*
2. *Zhang W., Li R., Zheng H., Bao J., Tang Y., Zhou K // Advanced Functional Materials, 2021. – 31. – 14. – 2009057.*
3. *Rodriguez R. D., Khalelov A., Postnikov P. S., Lipovka A., Dorozhko E., Amin I., Murastov G. V., Chen J.-J., Sheng W., Trusova M. E., Chehimi M. M., Sheremet E. // Mater. Horiz., 2020. – 7. – 1030–1041.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ СЕГРЕГИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. А. Колодина[1,2], В. А. Кузнецов[1,2], М. В. Гудков[3], К. А. Шиянова[3]
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов[1,2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

[3]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4, kolodinalera85@gmail.com

Создание полимерных композитов сегрегированной сетчатой структуры является одной из активно развивающихся областей в рамках разработок новых электропроводящих полимерных композитов. Однако одновременное достижение высоких значений электропроводности с сохранением приемлемых физико-механических характеристик в рамках подхода по созданию композитов сегрегированной сетчатой структуры, в которых проводящая фаза образует непрерывные перколяционные сети в объеме композита, остается сложной задачей, поскольку механические свойства определяются только некоторым количеством спаек полимерных доменов, не содержащих в себе проводящую фазу. Фундаментальные исследования по исследованию механизмов электропроводности в таких композитах позволит получить информацию о характере распределения проводящей фазы, что будет иметь принципиальное значение для определения научных основ изготовления таких композитов для практических применений, например, для антистатических элементов в электронных устройствах или суперконденсаторах в энергетике.

Целью данной работы является фундаментальное исследование механизмов электронного транспорта и морфологии полимерных композиционных материалов сегрегированной сетчатой структуры на основе поливинилхлорида (ПВХ) с восстановленным оксидом графена в качестве электропроводящей фазы. Композиты получены методом горячего прессования с различным содержанием графена и температурами прессования. Концентрация графена в образцах составляет от 0,16 до 0,64 об. %. Подробности синтеза композитов приведены в работе [1]. Механизмы электронного транспорта исследованы методом измерения и анализа температурных зависимостей электросопротивления от комнатной температуры до 4,2 К. Экспериментальные образцы были получены путем вырезания из спрессованных таблеток композитов образцов сечением порядка 2 мм^2 и длиной около 7 мм. Температурные зависимости измерены на вставках в транспортном сосуде Дьюара с жидким гелием. Электросопротивление измерялось стандартным четырехконтактным методом с использованием источника постоянного напряжения и вольтметров высокого класса точности.

Установленные механизмы электронного транспорта в композитах с различной концентрацией графена и условиями формирования композитов в совокупности с другими физико-химическими методами характеризации, в частности сканирующей электронной микроскопии, позволят установить морфологию композитов, что, в свою очередь, в дальнейшем будет использовано для установления зависимости проявляемых физико-механических и электропроводящих свойств исследуемых композитов от условий их получения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-00224, https://rscf.ru/project/21-79-00224/.

Список литературы

1. *Shiyanova K. A., Gudkov M. V., Gorenberg A. Ya. [et al.] // ACS Omega, 2020. – Vol. 39. – № 5. – P. 25148–25155.*

СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА CuI-PPy

А. О. Конаков[1,2], М. В. Дмитриева[1]
Научный руководитель – г.н.с., д.х.н. Е. В. Золотухина[1,3]

[1]Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1

[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

[3]Московский физико-технический институт
141701, Московская обл. г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9., artjom7777@gmail.com

Получение наночастиц различных металлов и их соединений с антибактериальными свойствами является одной из актуальных научных и прикладных задач [1−3].

Наиболее изученным объектом с точки зрения механизмов антибактериальной активности являются наночастицы (НЧ) серебра. Однако НЧ Ag и его соединений, имеющие разную морфологию, полученные разными способами синтеза, с разными стабилизаторами имеют разный антимикробный эффект [1]. НЧ Ag с этой точки зрения не являются универсальным веществом, способным заменить другие соединения, кроме того серебро является драгоценным металлом. Поэтому актуально изучение антибактериальных свойств и у других соединений. Одним из таких соединений, обладающих близкой антибактериальной активностью, являются соли одновалентной меди [2]. В качестве таких соединений наиболее часто используется йодид меди [3]. Изучение механизмов воздействия на бактерии нано-микрочастиц йодида меди продолжается до сих пор [2−3].

Самым экономичным способом получения кристаллов CuI является химический редокс-синтез солей меди (II) с йодидами щелочных металлов. Однако при таком синтезе размер образующихся кристаллов йодида меди получается достаточно большим. Также встает вопрос о стабилизации размеров частиц без изменения их антибактериальных свойств. Решением данной проблемы может быть синтез гибридных органо-неорганических материалов (ОНГ), в которых дисперсная неорганическая фаза распределена в полимерной (обычно инертной к бактериям). В этом смысле ОНГ йодид меди-полипиррол, CuI-PPy, полученный в ходе одностадийного синтеза с использованием в качестве основных компонентов сульфата меди, йода (или йодида калия) и пиррола, описанного в [4], заслуживают внимания.

В данной работе проводили оценку антибактериальных свойств ОНГ CuI-PPy, полученного по методу, предложенному в [4]. Бактерии *Escherichia coli* выращивали в питательной среде LB, содержащей 1 % (в/о) пептона Bacto™ («BD», США), 0,5 % (в/о) дрожжевого экстракта Bacto™ («BD», США), 1 % (в/о) NaCl и 0,1 % (в/о) глюкозу. Ночную культуру (1 мл) вносили в 100 мл LB и выращивали при 37 °C при интенсивной аэрации на шейкере-инкубаторе GFL-3031. Автоматический онлайн мониторинг роста биомассы осуществляли спектрофотометрическим методом при длине волны 600 нм посредством счетчика роста клеток CGQ Aquila Biolabs.

На рисунке 1 представлены результаты эксперимента. Как видно из кривых роста ми-

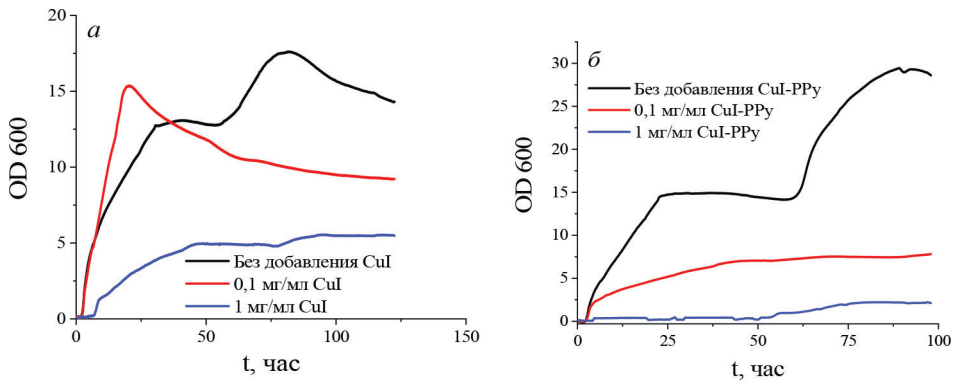


Рис. 1. *Кривые роста биомассы с течением времени для раствора, содержащего CuI (а) и CuI-PPy (б)*

кроорганизма кристаллы CuI обладают бактериостатическим эффектом, но эффект выражен довольно слабо. ОНГ CuI-PPy обладает заметным бактериостатическим эффектом, в частности, за счет более развитой морфологии, а также большей агрегативной устойчивости в растворе по сравнению с кристаллами чистого CuI, что позволяет сдерживать рост бактерий в течение 50 часов полностью и ограничить их рост на порядок в течение дальнейшего времени.

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Список литературы

1. *Slavin Y. N. [et al.] // Journal of nanobiotechnology, 2017. – V. 15. – № 1. – P. 1–20.*
2. *Золотухина Е. В. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. – Т. 10. – № 1. – С. 78–85.*
3. *Renné W. G. [et al.] // Clinical oral investigations, 2017. – V. 21. – № 1. – P. 369–379.*
4. *Konakov A. O. [et. al.] // Chemosensors, 2021. – V. 9. – P. 56.*

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $MnFe_2O_4$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Д. А. Копцев, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, А. Л. Холкин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

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

Введение. Рак является одной из основных причин смертности в мире. Проблема контролируемой адресной доставки противораковых препаратов является вызовом. Вследствие этого учёные всё чаще используют в качестве наноносителей магнитоэлектрические наночастицы (МЭН). МЭН состоят из пьезоэлектрической оболочки и магнитострикционного ядра, что позволяет осуществлять адресную доставку противораковых препаратов к клеткам с помощью приложения постоянного магнитного поля, а затем с помощью переменного магнитного поля высвобождать лекарство в клетке [1]. Однако, известно, что смачиваемость ядер и их агломерация напрямую влияют на формирование оболочки МЭ НЧ, вследствие чего изменяются их физические свойства, а также структура и морфология. Таким образом, цель работы – исследование влияния функционализации поверхности магнитных наночастиц на закономерности формирования сегнетоэлектрической оболочки.

Материалы и методы. В качестве ядер был использован биосовместимый магнитный $MnFe_2O_4$ (MFO), а также в качестве сегнетоэлектрической оболочки был использован биосовместимый $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ (BCZT) из-за высокого пьезоотклика. Ядро и затем оболочка МЭН были получены с помощью гидротермального метода при температуре 200 °C в течение 3 ч и 24 ч., соответственно. Перед синтезом оболочки, ядра MFO предварительно были функционализированны с помощью гидрофобной олеиновой кислоты (ОК) и гидрофильного поливинилпирролидона (ПВП). Сформированные МЭН подвергались лиофильной сушке в течение 24 ч после синтеза.

Морфология, структура и намагниченность полученных НЧ были изучены с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии(ПЭМ) и магнитометра.

Результаты. Результаты данного исследования показали, что функционализация поверхности ядер не оказывает значительного влияния на их намагниченность и их морфологию (рис. 1), однако, приводит к увеличению содержания фазы Fe_2O_3 и росту толщины оболочки BCZT на поверхности ядер и, как следствие, значительному снижению намагниченности ядер MFO в сравнении с исходными ядрами. В случае на-

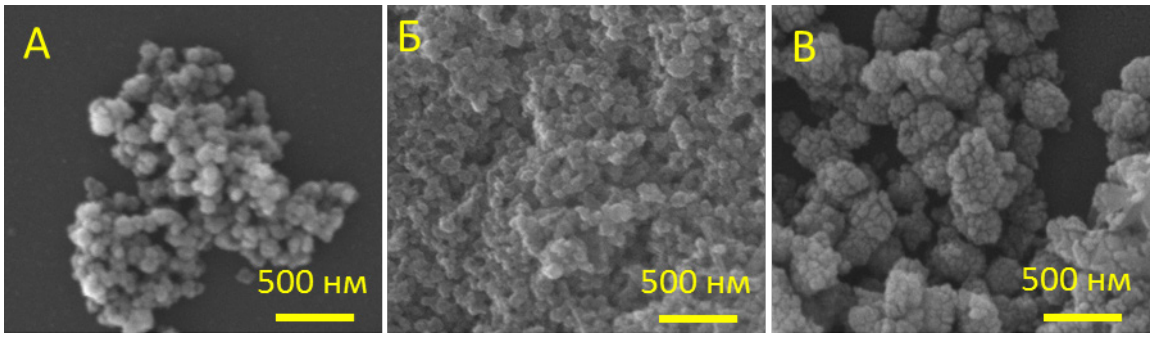


Рис. 1. *СЭМ-изображения: (А) НЧ MFO; (Б) НЧ MFO функционализированные ОК; (В) МЭ НЧ на основе ОК-функционализированных ядер*

несения ПВП на поверхность $MnFe_2O_4$, анализ ПЭМ-изображений позволил выявить формирование отдельных НЧ BCZT на поверхности МЭ НЧ по сравнению с ядрами, стабилизированными ОК.

Заключение. Исследование показало влияние функционализации ядер $MnFe_2O_4$ на закономерности формирования оболочки BCZT. Полученные данные позволят контролировать размер и структуру, а, следовательно, и свойства МЭ НЧ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021).

Список литературы

1. *Neda Akhlaghi et.al / Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. – Vol. 103. – P. 292–304.*
2. *Kun. Yang et al. / Applied Surface Science, 2010. – Vol. 256. – P. 3093–3097.*
3. *Jouyandeh M. / Progress in Organic Coatings, 2019. – 136. – P. 105227.*

НАНОЧАСТИЦЫ В КОНСТРУИРОВАНИИ ТЕСТ-СИСТЕМ

М. Д. Кропанева, П. В. Храмцов, М. Б. Раев

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, kropanevamasha@gmail.com

В нашей работе для создания колориметрических тест-систем мы использовали наночастицы (нанозимы) берлинской лазури, синтезированные методом восстановления солей трехвалентного железа перекисью водорода и проявляющих большую каталитическую активность, чем частицы, полученные традиционным способом. Нанозимы берлинской лазури в данном случае выступали в качестве более дешевой, стабильной и простой в получении альтернативы ферментной метке – пероксидазе хрена.

Цель работы – разработка колориметрических тест-систем для иммунодиганостики на основе нанозимов берлинской лазури.

Нанозимы берлинской лазури различных размеров синтезировали согласно методу, описанному в статье [1], с добавлением хелатирующих агентов (лимонная кислота, щавелевая кислота). Оценку каталитической активности полученных нанозимов проводили согласно протоколу, разработанному Jiang с соавт. [2]. Диагностические реагенты для колориметрических анализов на основе наночастиц берлинской лазури, функционализированных распознающими элементами, получали ковалентным присоединением при помощи глутарового альдегида. Функциональную активность полученных диагностикумов проводили методом колориметрического иммуноанализа в полистирольном 96-луночном планшете.

Нами было синтезированы три партии диагностических реагентов на основе высокоактивных наночастиц берлинской лазури (НЧБЛ), функционализированных моноклональными антителами против ПСА (1А6), G-белком и бычьим сывороточным альбумином (БСА, негативный контроль). Было показано, что наночастицы берлинской лазури в составе полученных диа-

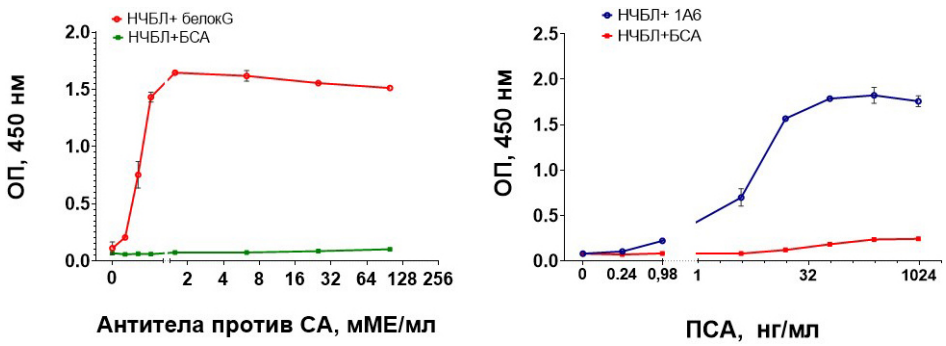


Рис. 1. *Результат колориметрических иммуноанализов с применением детектирующих реагентов на основе нанозимов берлинской лазури*

гностических реагентов не изменяют своего размера при хранении в течение 7 месяцев в H_2O, при +4 °С. При оценке функциональной активности полученных конъюгатов в колориметрических иммуноанализах для определения простатспецифического антигена (ПСА) и антител против столбнячного анатоксина (СА) были получены калибровочные кривые, представленные на рисунке 1. Контрольный диагностический реагент на основе наночастиц берлинской лазури, модифицированных молекулами БСА, функциональную активность в проводимых анализах не проявлял.

Таким образом, диагностические реагенты на основе наночастиц берлинской лазури, полученных методом восстановления, позволяют успешно детектировать модельные биомаркеры в колориметрических иммуноанализах, что демонстрирует их пригодность для реальных практических задач.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-75-00029).

Список литературы

1. *Komkova M. A., Karyakina E. E., Karyakin A. A. // Journal of the American Chemical Society, 2018. – V. 140. – № 36. – P. 11302–11307.*
2. *Jiang B et al. // Standardized assays for determining the catalytic activity and kinetics of peroxidase-like nanozymes. Nature protocol, 2018. – V. 13. – P. 1506–1520.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НЕИВАЗИВНЫМ МЕТОДОМ ТГЦ-СПЕКТРОСКОПИИ

Б. С. Кудряшов[1,2], А. Н. Пономарев[2], А. Е. Резванова[2], М. С. Барабашко[3]
Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. А. Н. Пономарёв[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bsk3@tpu.ru

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, Томск, Академический пр., 2/4, alex@ispms.ru, ranast@ispms.ru

[3]Физико-технический институт низких температур им. Веркина НАН Украины
61103, Украина, Харьков, пр. Науки, 47, msbarabashko@gmail.com

При создании композитов медико-биологического назначения используются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) в качестве упрочняющих добавок [1]. Биокерамика на основе гидроксиапатита (ГАП) [2] с добавками МУНТ может использоваться в медицине для покрытия металлических имплантатов, а также заполнения дефектов костей и пустот, при реконструкции костной ткани. Такая керамика на основе ГАП обладает превосходной биосовместимостью, биологической активностью, остеокондуктивностью и более длительным временем разрушения по сравнению с другими материалами для имплантатов в ортопедической и сто-

матологической медицине [3]. Однако создание такой керамики зависит от множества факторов, которые влияют на их физические и механические свойства, такие как: твёрдость, прочность, плотность, пористость, спекаемость.

Проводились исследования керамических таблеток с матрицей ГАП и добавками МУНТ в трех наборах образцов с концентрациями МУНТ 0, 0,1, 0,5 масс. %, соответственно. Пористость образцов варьировалась от 8 до 27,5 % [4].

Метод ТГц спектроскопии во временной области использовался для изучения пористой структуры керамических таблеток [5]. Данный метод основан на анализе прохождения терагерцового импульса сквозь матрицу материала.

Целью исследований в настоящей работе являлось изучение методом ТГц-спектроскопии взаимосвязи между временем задержки прохождения ТГц-сигнала и пористостью керамических композиционных материалов на основе ГАП с добавками МУНТ. Выполнен анализ полученных зависимостей амплитуды ТГц-сигнала от времени прохождения для эталона и образца, рисунок 1.

Определено время задержки прохождения импульса через образец по сравнению с эталоном. Установлена корреляция между временной задержкой ТГц-импульса и пористостью, а также содержанием МУНТ в керамических композиционных материалах на основе ГАП.

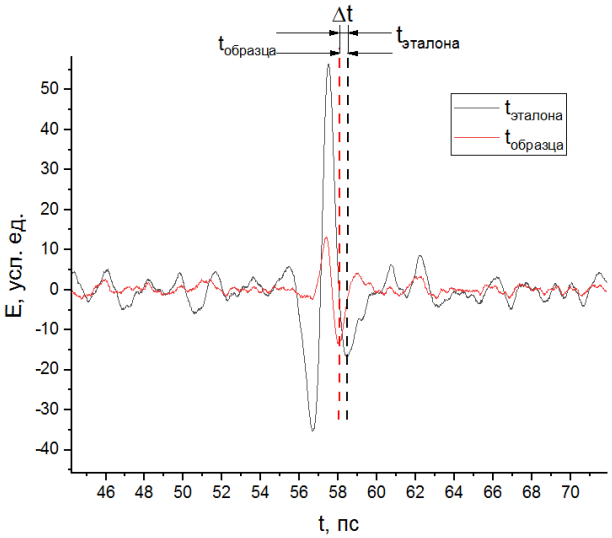


Рис. 1. *Зависимость амплитуды ТГц-сигнала от времени прохождения для эталона и образца*

На основе полученных результатов построена зависимость между временной задержкой ТГц-импульса, а также пористостью и содержанием МУНТ в матрице керамического биокомпозита. С увеличением концентрации МУНТ наблюдалось увеличение временной задержки импульса.

Список литературы

1. *White A. A. // Hydroxyapatite–carbon nanotube composites for biomedical applications: a review / International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. – V. 4. – № 1. – P. 1–13.*
2. *Padovani G. C. // Advances in dental materials through nanotechnology: facts, perspectives and toxicological aspects / Trends in biotechnology, 2015. – V. 33. – № 11. – P. 621–636.*
3. *Barabashko M. S. // Variation of Vickers microhardness and compression strength of the bioceramics based on hydroxyapatite by adding the multi-walled carbon nanotubes // Applied Nanoscience, 2020. – V. 10. – № 8. – P. 2601–2608.*
4. *Ponomarev A. N. // Influence of Porosity on Fracture Toughness of Hydroxyapatite/Multi-Walled Carbon Nanotubes Biocomposite Materials / Russian Physics Journal, 2021. – V. 63. – № 11. – P. 1885–1890.*
5. *Nikoghosyan A. S. // Optical properties of human jawbone and human bone substitute Cerabone® in the terahertz range / Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 2016. – V. 51. – № 3. – P. 256–264.*

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ – ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ И ПРИКЛАДНЫХ СВОЙСТВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

В. А. Кузнецов

Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

Разработка новых полимерных электропроводящих композиционных материалов, основанных на диэлектрических полимерных матрицах с электропроводящими наполнителями, является одним из стремительно развивающихся направлений в таких областях науки и техники, как сенсорная электроника, материалы для приложений в энергетике, конструкционные материалы, элементы корпусов различный электротехнических устройств и т. д.

Функциональные свойства таких материалов могут целиком и полностью определяться характером распределения проводящей фазы в объеме композитов. Так, например, в работе [1] было показано, что для образцов перколяционной сетки одностенных углеродных нанотрубок, впрессованной в приповерхностный слой полиэтилентерефталата, характерен отрицательный коэффициент тензочувствительности (отношение относительного изменения электросопротивления к деформации), хотя в большинстве случаев в подобных системах, но с другой морфологией нанотрубок наблюдается положительный коэффициент [2, 3].

Другой пример – это композиты на основе хитозана с малослойным графеном (МСГ), равномерно распределенным в матрице хитозана. Для этих систем характерно изменение тензочувствительности при изменении концентрации МСГ, что связывается, во-первых, с изменением площади перекрытия частиц МСГ в путях протекания тока через образец, а во-вторых – с характером таких контактов между соседними частицами МСГ. Исходя их электронных транспортных свойств сделаны выводы, что чем больше концентрация МСГ, тем более вероятной становится морфология, при которой частицы МСГ имеют непосредственный контакт, без диэлектрической прослойки.

В противопоставление такой системе можно привести композиты на основе полибензимидазола с МСГ, в которых значительные изменения концентрации проводящей фазы приводят к изменению удельного сопротивления композитов на несколько порядков, при этом тензочувствительность практически не изменяется [4], что свидетельствует о неизменной морфологии композитов – частицы МСГ при любой их концентрации остаются разделенными диэлектрическими прослойками [5].

Если с прикладными свойствами более или менее понятно, их нужно зачастую просто измерить, то с морфологией не всегда все так очевидно. Для того чтобы определить морфологию полимерных композитов, можно использовать методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, однако они не всегда могут давать однозначные ответы на то, контактируют ли частицы проводящей фазы, образуя перколяционную сетку, либо же между ними есть какие-то диэлектрические прослойки. В качестве наглядного примера можно привести систему, состоящую из плоских наночастиц, равномерно распределенных в полимере. На ПЭМ-изображениях можно будет наблюдать торцы частиц, отделенных друг от друга полимером. Однако это будет изображение лишь некоторого сечения образца, и соответственно можно сказать, что ПЭМ не дает картину пространственного распределения проводящей фазы, и часто можно лишь предполагать контактируют такие частицы в объеме или нет. Для ответов на такие вопросы существенный вклад дают методы исследования электронных транспортных свойств. Одним из таких методов является метод измерения и анализа температурных зависимостей электросопротивления.

В докладе будут представлены примеры работ последних лет, проводимых автором, в которых явно прослеживается взаимосвязь морфологии образцов, определенной из механизмов электронного транспорта в сопоставлении с данными, полученными методами электронной микроскопии, и их прикладных свойств для сенсорной электроники, в большинстве посвященной созданию новых полимерных композиционных тензорезисторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-00224, https://rscf.ru/project/21-79-00224/.

Список литературы

1. *Kuznetsov V. A., Berdinsky A. S., Romanenko A. I. [et al.] // Journal of Structural Chemistry, 2018. – Vol. 59. – № 4. – P. 905–912.*
2. *Hu N., Karube Y., Arai M. [et al.] // Carbon, 2010. – Vol. 48. – № 3. – P. 680–687.*
3. *Kanoun O., Müller C., Benchirouf A. [et al.] // Sensors, 2014. – Vol. 14. – P. 10042–10071.*
4. *Кузнецов В. А., Холхоев Б. Ч., Макотченко В. Г. [и др.] // Наноиндустрия. – Т. 12. – № 1. – С. 48–58.*
5. *Kuznetsov V. A., Lavrov A. N., Kholkhoev B. Ch. [et al.] // Journal of Contemporary Physics, 2020. – Vol. 55. – № 1. – P. 57–62.*

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, ДОПИРОВАННЫЕ SiO_2

Е. С. Кузнецова[1,2], С. К. Рамазанова[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 ул. Мира, 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, leno4kakuznetsova2019@gmail.com

Существует потребность в портативных источниках питания с высокой плотностью энергии для различных устройств, начиная от небольших устройств (электронные гаджеты) и заканчивая крупными системами (электромобили) [1]. В современных литий-ионных аккумуляторах в качестве электролита используются жидкости, что ограничивает их производительность, масштабирование (из-за воспламеняемости электролитов) и жизненный цикл, связанный с термической нестабильностью солей лития. Поэтому существует необходимость в разработке стабильного твердого электролита, обладающего высокой проводимостью (не ниже 10^{-4} См/см в области комнатных температур) [2]. Высокопроводящим твердым электролитом является проводник $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON [1–3]. Стеклокерамические электролиты $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ обладают более высокой проводимостью по сравнению с керамическими электролитами аналогичного состава благодаря низкому зернограничному сопротивлению [4]. Ранее в работе [5] было показано, что стеклокерамические электролиты $2[Li_{1+x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12}]–AlPO_4$ обладали рекордно высокой проводимостью при x = 0,4, которая составляла 1,5·10-3 См/см при комнатной температуре. Целью работы является исследование эффекта замещения ионов P^{5+} на ионы Si^{4+} на электрические свойства стеклокерамического электролита серии $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$.

Стеклокерамика $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$ была получена методом направленной кристаллизации стекла. Базовые стекла получали тра-

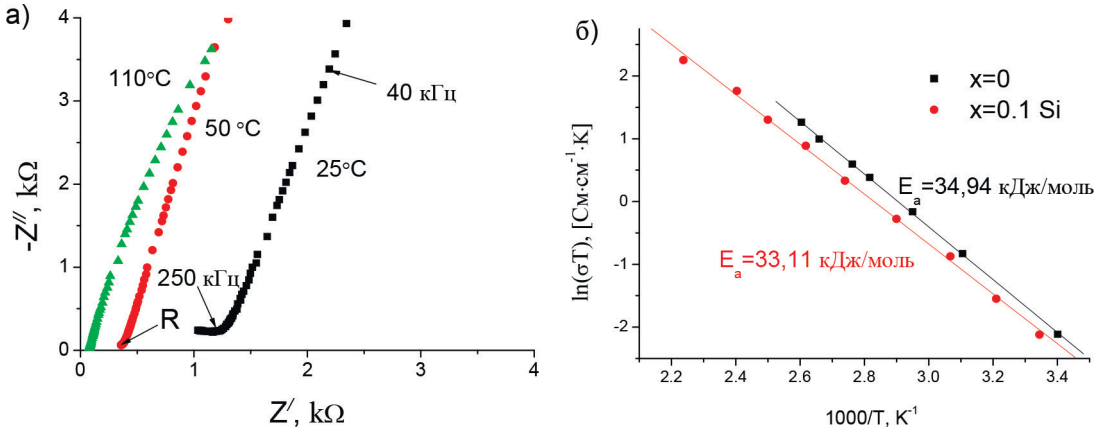


Рис. 1. *Электрические свойства стеклокерамики* $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$: спектры импеданса при x = 0,1 при разных температурах (а) и температурные зависимости проводимости (б).

дицонным методом закаливания расплава. Для этого исходные реактивы – Li_2CO_3 (х.ч.), Al_2O_3 (х.ч.), GeO_2 (х.ч.), SiO_2 (ч.д.а) и $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а) перетирали в агатовой ступке. Затем полученную шихту медленно нагревали до 500 °С с выдержкой в течение 1 ч, а после плавили в Pt тигле при 1250 °С, 1 ч. Условия кристаллизации всех образцов были идентичны: 820 °С, 3 °С/мин, 2 ч.

Электропроводность образцов была измерена с помощью импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате Elins P-5X в температурном диапазоне 25–170 °С в частотном диапазоне от 1 МГц до 25 Гц. Сопротивление измеряли на симметричных ячейках с Ga–Ag пастой, используемой в качестве электродов. На рис. 1а приведены спектры импеданса стеклокерамики, допированной SiO_2, по которым находили сопротивление и рассчитывали удельную проводимость. Электропроводность стеклокерамических образцов при различных температурах показана на рис. 1б.

Обнаружено, что электропроводность состава $Li_{1,6}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_{0,1}P_{2,9}O_{12}$ ниже проводимости недопированного твердого электролита, что вероятно связано с появлением примесных фаз, что будет установлено при дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-23-01099).

Список литературы

1. *Thokchom J. S., Kumar B. // J. Power Sourc., 2010. – V. 195. – P. 2870–2876.*
2. *Mariappan C. R., Yada C., Rosciano F., Roling B. // J. Power Sourc., 2011. – V. 196. – P. 6456–6464.*
3. *Fu J. // Solid State Ionics, 1997. – V. 104. – P. 191–194.*
4. *Pershina S. V., Antonov B. D., Farlenkov A. S., Vovkotrub E. G. // J. Alloys Compd., 2020. – V. 835. – № 155281.*
5. *Fu J., // J. Am. Ceram. Soc., 1997. – V. 80. – P. 1901–1903.*

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛА, УВЕЛИЧИВАЮЩЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТЕНИЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Е. Д. Кузьменко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, edk10@tpu.ru

Устойчивость растений к экстремальным средам означает способность растений выполнять жизненные функции при стрессах, обусловленных биотическими и абиотическими факторами внешней среды, а мера устойчивости растений к стрессам показывает количественную сторону данной способности [1].

В условиях современного потребления продуктов, требуются увеличение устойчивости растений искусственным путем. Для этого используется приобретенный иммунитет. Он заключается в обработке растений химикатами с целью улучшения их жизнеспособности, т. е. химической иммунизации.

Выделяют несколько видов химической иммунизации. В практике применяется обработка семян до высадки в почву; опрыскивание химическими веществами побегов растений; введение химических растворов в растение; внесение химикатов в почву. При этом данные химические вещества направлены на изменение обмена веществ у растений, с целью повысить их устойчивость. Такие вещества называются иммунизаторами, они действуют на растение непосредственно в период применения и в последующие временные промежутки, влияя на следующие поколения иммунизированного растения [2].

Данные методы приводят к загрязнению окружающей среды и нарушению естественных процессов у растений. Для того чтобы действовать на растения не загрязняя окружающей среды, можно использовать магнитные поля. Замечено, что растения улучшают свой рост в местах магнитных аномалий.

Найдем способы изготовить изделия, не загрязняющие окружающую среду, с магнитными примесями, способными создавать достаточное магнитное поле для улучшения роста растений,

и сделать данные изделия экономически выгодными.

Данное изделие должно состоять из экологически чистого материала. В работе рассматривается глина с магнитными примесями. В ходе возвращения в естественную среду глина не нарушит баланса экосистемы, в которую она, была введена, так как глина является горной породой входящей в большинство типов почв.

При изготовлении материала используем заранее подготовленную гончарную глину. Формируем из глины стержень. Напильником получаем магнитную стружку и вносим её в глину. Полученные изделия необходимо просушить, оставив их на некоторое время, на воздухе при комнатной температуре. После производится обжиг при температуре ниже температуры Кюри, выбранного магнита.

Для того чтобы проверить увеличивает ли разработанный материал устойчивость растений в экстремальных средах произведем посадку экспериментальных растений. Выберем растение – овёс обыкновенный (лат. *Avéna satíva*) – растение семейства Злаки. Выбор растения определялся его неприхотливостью к почве, быстрой всхожестью семян [3]. Высадим два образца: первый образец контрольный; второй образец с установкой изделия. Контрольный образец выращивается в обычных условиях. В почву второго образца установим изготовленный стержень. Выращивание образцов нужно производить в течение трёх недель, при поливе два раза в неделю.

Для определения эффективности изделия два раза в неделю после появления зеленых листьев в посевах, проведем измерение длины побегов растений для каждого образца, а также фотоколориметрическим способом определим содержание хлорофилла в листьях растений.

Проанализируем полученные данные. В первую неделю проведения измерений данные для контрольного и исследуемого образца отличались незначительно. Это связано с тем, что растению требуется определенное количество времени для увеличения выработки хлорофилла. После прохождения данного процесса у растений в контрольном посеве начал наблюдаться ускоренный рост по сравнению с контрольным образцом. Ускорение в росте растений контрольного посева наблюдалось на второй и третьей неделе эксперимента, сопровождающееся. Для определения эффективности материала, сравним точки последнего измерения. Из полученного результата видно, данные растений в посеве с установленным изделием превысили значения контрольного посева, с общей разницей в 11 %. Таким образом, в проведенном эксперименте эффективность изделия составила 11 %, а значит и устойчивость растений исследуемого посева увеличилась на 11 %.

Список литературы

1. *Федулов Ю. П. Методы определения устойчивости растений. – Краснодар: КубГАУ, 2015. – 39 с.*
2. *Медведев С. С. Физиология растений. – Спб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2004. – 336 с.*
3. *Якушкина Н. И. Физиология растений / Н. И. Якушкина, Е. Ю. Бахтенко. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2005. – 463 с.*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ *push-pull* МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХ

А. Е. Курцевич, Р. М. Гадиров
Научный руководитель – д.ф.-м.н., заведующий кафедрой В. Н. Черепанов

Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 56, koall1996@yandex.ru

В последнее время широкое распространение получила технология органических светоизлучающих диодов, (англ. OLED). Данная технология применяется при создании дисплеев для различных устройств – мобильных телефонов, телевизоров, бортовые компьютеры в автомобилях. Причиной популярности OLED являются ее преимущества перед аналогичными технологи-

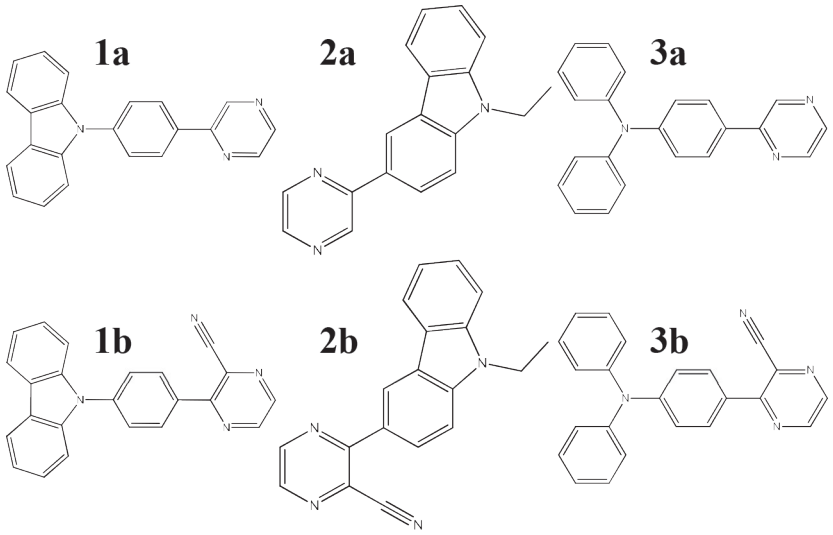


Рис. 1. *Структурные формулы изученных push-pull соединений*

ями – жидкими кристаллами и неорганическими светодиодами. Органические светодиоды не требуют подсветки, что обеспечивает высокую контрастность и большую экономию энергии. К другим преимуществам технологии относительно аналогов можно отнести малый вес, более дешевое производство, широкую цветовую гамму, динамическую регулировку яркости, возможность делать гибкие и прозрачные устройства, что важно для создания устройств носимой электроники [1–4].

В данной работе проводилось теоретическое прогнозирование электронной структуры серии новых *push-pull* систем на основе пиразина. Проведено моделирование электронных спектров поглощения и флуоресценции, сделана оценка положения энергетических уровней.

Оптимизация геометрии соединений 1a, 2a и 3a, а также их аналогов с цианогруппой 1b, 2b и 3b в основном (S0) и в первом возбужденном состоянии (S1), а также определение энергии основного и первых пяти возбужденных синглетных и триплетных состояний были проведены при помощи теории функционала плотности (DFT) и ее динамической модификации (TD-DFT) с использованием гибридного функционала CAM-B3LYP и базисного набора 6-31G (d, p). Все расчеты проводились в программном пакете GAUSSIAN 09. Визуализация геометрий молекул и молекулярных орбиталей проводилось с помощью программы Chemcraft.

Основным переходом, в большинстве случаев, является переход между «фронтирными» орбиталями: нижней свободной и верхней занятой молекулярными орбиталями (HOMO и LUMO). Усиление электронакцепторных свойств пиразинового цикла приводит к сближению S0 и S1 состояний. Это выражается в смещении длины волны перехода в красную область спектра.

В ходе работы было проведено моделирование электронных спектров поглощения и флуоресценции ряда пиразиновых красителей. Показана природа состояний, формирующих электронные переходы, отраженные в спектрах. Схема энергетических уровней и большая сила осциллятора говорят о перспективности использования соединения 3b в качестве излучающего слоя органических светодиодов, использующих принцип термически активированной замедленной флуоресценции.

Список литературы

1. *Müller C. D. et al. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing // Nature, 2003. – V. 421. – № 6925. – P. 829–833.*
2. *Kulkarni A. P. et al. Electron transport materials for organic light-emitting diodes // Chemistry of materials, 2004. – V. 16. – № 23. – P. 4556–4573.*
3. *Zhou L. et al. Inkjet-printed small-molecule organic light-emitting diodes: halogen-free inks, printing optimization, and large-area patterning // ACS applied materials & interfaces, 2017. – V. 9. – № 46. – P. 40533–40540.*
4. *Pashaei B. et al. Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices // Chemical Society Reviews, 2019. – V. 48. – № 19. – P. 5033–5139.*

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$

О. А. Кучеров[1,2,3], В. В. Дубов[1,2], С. В. Чижевская[3], А. В. Жуков[3]
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Г. А. Досовицкий

[1]НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА
107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский Вал, 3

[2]НИЦ «Курчатовский институт»
123098, Россия, г. Москва, площадь Академика Курчатова, 1

[3]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ostapkuchierov@yandex.ru

Благодаря сочетанию высокого светового выхода (более 40000 фотонов/МэВ) и малого времени высвечивания (менее 100 нс) материалы на основе сложных оксидов Gd–Al–Ga со структурой граната, активированные церием (GAGG:Ce), могут расширить известные области их использования в качестве сцинтилляторов: гамма-спектроскопия, неразрушающие методы контроля, медицинская диагностика.

Для установления состава материала, который обладал бы наибольшим световыходом и наименьшим временем высвечивания необходимо подобрать оптимальную концентрацию активатора. Кроме того, на свойства керамики в значительной степени влияют свойства прекурсора, т. е. метод его синтеза, и последующей термообработки порошков.

Целью настоящей работы являлось изучение зависимости люминесцентных и сцинтилляционных свойств керамики на основе GAGG:Ce, полученной из прекурсора, синтезированного методом совместного осаждения компонентов азотнокислого раствора раствором гидрокарбоната аммония, от содержания в ней Ce (III).

Синтез порошков состава $Gd_{3-x}Ce_xAl_2Ga_3O_{12}$, где x = 0,005–0,060 ф. е., осуществляли методом совместного осаждения компонентов азотнокислого раствора (нитратов соответствующих элементов) раствором гидрокарбоната аммония. Полученные после промывки и сушки порошки подвергали термообработке на воздухе при 850 °C, механообработке в планетарной мельнице Retsch PM-100 и компактировали методом одноосного прессования. Спекание образцов проводили в воздушной среде при температу-

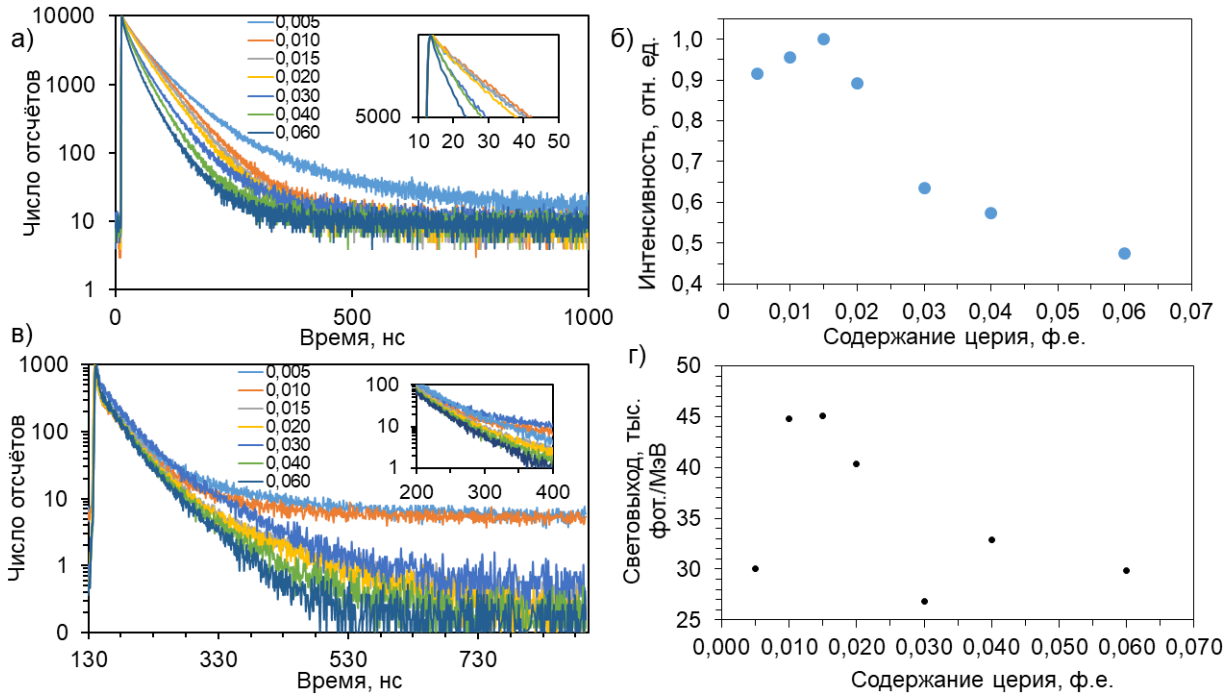


Рис. 1. *Кинетика затухания ФЛ (а) и интенсивность люминесценции (б), кинетика затухания сцинтилляций (в), световой выход (г) в зависимости от количества церия в образцах керамики*

ре 1600 °С (скорость нагрева – 5 °С/мин; длительность изотермической выдержки, $\tau_{ИВ}$ = 2 ч) в печи Nabertherm LHT 02/17 LB/P310.

Структуру и фазовый состав полученной керамики изучали методом СЭМ (микроскоп Jeol JSM 7100) и РФА (дифрактометр Bruker D2 Phaser), люминесцентные свойства (интенсивность фотолюминесценции, ФЛ и кинетику затухания) – с помощью спектрофлуориметра PicoQuant FluoTime 250. Сцинтилляционные характеристики керамики (световыход и кинетику затухания) оценивали с помощью специализированного стенда на основе ФЭУ Hamamatsu R1828-01 и электроники для питания ФЭУ и обработки сигнала (ORTEC).

Результаты экспериментов, представленные на рис. 1,б, свидетельствуют о том, что с увеличением содержания Ce (III) сначала наблюдается рост интенсивности ФЛ, а затем её уменьшение, обусловленное концентрационным тушением, наличие которого подтверждается снижением времени высвечивания (рис. 1,а). Максимальная яркость люминесценции наблюдается при x = 0,015.

Величина максимального световыхода – 45 тыс. фотонов/МэВ (рис. 1,г) при добавках Ce (III) 0,010–0,015 ф. е. превышает световыход для граната YAG : Ce, синтезированного твердофазным синтезом [1] и коммерческой керамики LuAG : Ce неизвестного происхождения [2] (30 и 15 тыс. фотонов/МэВ; Ce (III) 0,030 и 0,010 ф. е. соответственно).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод совместного осаждения компонентов азотнокислого раствора гидрокарбонатом аммония является перспективным для получения прекурсора керамики GAGG : Ce с высоким световыходом и малым временем высвечивания.

Список литературы

1. *Song Hu, Chunhua Lu, Guohong Zhou et al. // Ceramics international, 2016. – V. 42. – P. 6935–6941.*
2. *Takayuki Yanagida, Takayuki Yanagida, Masanori Koshimizu et al. // Optical Materials, 2014. – V. 36. – P. 2016–2019.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ДОПИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОМ, ТАНТАЛОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ, И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

В. В. Ларина, Е. А. Дерябина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. Г. Чупахин

ФГАОУ ВО Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
236041, Россия, Калининград, ул. А. Невского, 14, surinac@mail.ru

Создание оболочки на магнитных наночастицах магнетита позволяет повысить их устойчивость к окислению и агрегации [1]. Кроме того, оболочки, содержащие каталитически активные компоненты, позволяют использовать магнитные наночастицы в качестве гетерогенных катализаторов с возможностью к рециклизации, которые можно эффективно извлекать простыми способами [2].

Одной из важных реакций органического синтеза является реакция Михаэля между ненасыщенными диазокарбонильными соединениями и меркаптопроизводными, позволяющими получить продукт за счет образования новой связи C–S.

В данной работе частицы магнетита были получены способом, описанным в работе [3]. Оболочки были созданы двумя методами:

1) механотермохимический метод (150 °С) с использованием наночастиц янтаря и соединений переходных металлов (оксида молибдена (VI), хлорида тантала (V), хлорида ванадия (III) и хлорида ниобия (V));

2) золь-гель-синтез [4] с использованием этоксидов молибдена, тантала, ванадия и ниобия и органических кислот в качестве лигандов (яблочной, янтарной и фумаровой).

Наноразмерность всех полученных частиц подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии. Методом энергодисперсион-

ной рентгеновской спектроскопии установлено присутствие допирующих металлов во всех полученных образцах.

Кроме того, частицы сохраняли свои магнитные свойства. Наблюдались узкие петли гистерезиса, характерные для «мягких» магнитов. Соотношение величины коэрцитивной силы и размера наночастиц говорило об однодоменной структуре полученных образцов и их суперпарамагнитности.

Каталитические свойства полученных частиц исследовали на реакции 1H-бензоимидазол-2-тиола (меркаптобензимидазола) и (E)-1-бензил-3-диазо-4-(пиридин-2-илметилен) пирролидин-2,5-диона (рис. 1) методом MALDI-TOF (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация – времяпролетная масс-спектрометрия). Данный метод был выбран в качестве быстрого скрининга для отбора образцов, проявляющих каталитические свойства.

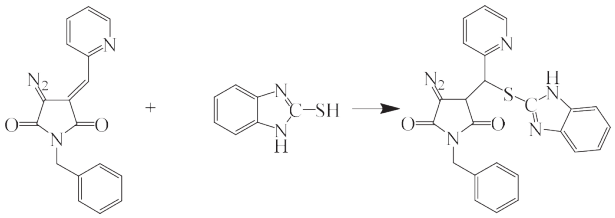


Рис. 1. *Реакция C–S присоединения Михаэля*

При проведении реакций в присутствии всех полученных образцов наночастиц наблюдалось образование продукта реакции с m/z = 453,1 ± 0,5 Да (соответствует пику продукта $[M–H]^+$), однако в течение 6 часов реакции без катализатора или в присутствии частиц, полученных механотермохимическим методом, наблюдались также пики исходных веществ. При проведении реакции с использованием в качестве катализаторов частиц, полученных методом золь-гель-синтеза пики меркаптобензимидазола спустя 5,5 часов имели низкую интенсивность или практически не наблюдались, что свидетельствует о более полном протекании реакции. При проведении реакции в присутствии частиц, полученных золь-гель-методом с использованием этоксида молибдена (VI), наблюдались пики с другими значениями m/z, что может свидетельствовать о ином механизме протекания реакций и образовании других продуктов.

Таким образом, механотермохимический метод создания оболочек на наночастицах магнетита отличается простотой и воспроизводимостью. Однако бóльшую каталитическую активность в реакции C–S присоединения Михаэля показали частицы, полученные золь-гель-методом с использованием этоксидов тантала, ванадия и ниобия.

Список литературы

1. *Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков, Г. Ю. // Успехи химии, 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539–574.*
2. *MacGillivray L. R., Lukehart C. M. Metal-organic framework materials. John Wiley & Sons, 2014. – 592 p.*
3. *Jovanović S., Spreitzer M., Otoničar M., Jeon J. H., Suvorov D. // Journal of alloys and compounds, 2014. – V. 589. – P. 271–277.*
4. *Bogdanov E. A., Chupakhin E. G., Sotnikov E. B., Vasilyeva E. S., Bulanov S. S., Patrushev M. V., Shusharina N. N., Goikhman A. Y. // Материаловедение. Энергетика, 2016. – Т. 249. – № 3. – С. 97–104.*

ФОСФАТ ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ ИОНАМИ Ho^{3+} И Er^{3+}

Д. А. Ласточкин[1], Е. С. Худякова[1], П. Д. Васильева[1], С. А. Мальцев[1]

Научный руководитель – д.х.н., доцент Е. В. Томина[1,2]

[1]Воронежский государственный университет
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1

[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова
394087, Россия, г. Воронеж, ул. Тимирязева, д. 8, lastochkin.d1998@mail.ru, katay.hudaykova23@mail.ru

Недопированный фосфат иттрия относится к классу так называемых фосфатных люминофоров и при температуре 300 К имеет в спектре люминесценции две широкие полосы невысокой интенсивности: более интенсивный пик при 240 нм и менее интенсивный при 400 нм [1].

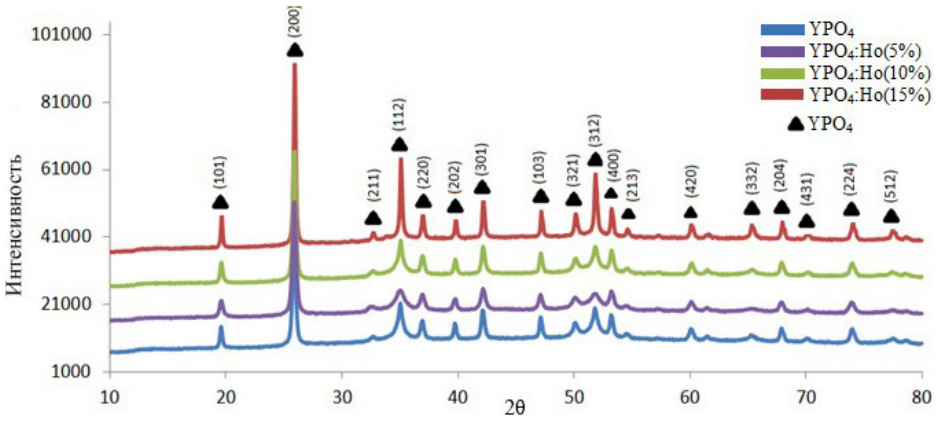


Рис. 1. *Рентгеновская дифрактограмма образцов: YPO_4; $Y_{0,95}Ho_{0,05}PO_4$; $Y_{0,9}Ho_{0,1}PO_4$; $Y_{0,85}Ho_{0,15}PO_4$*

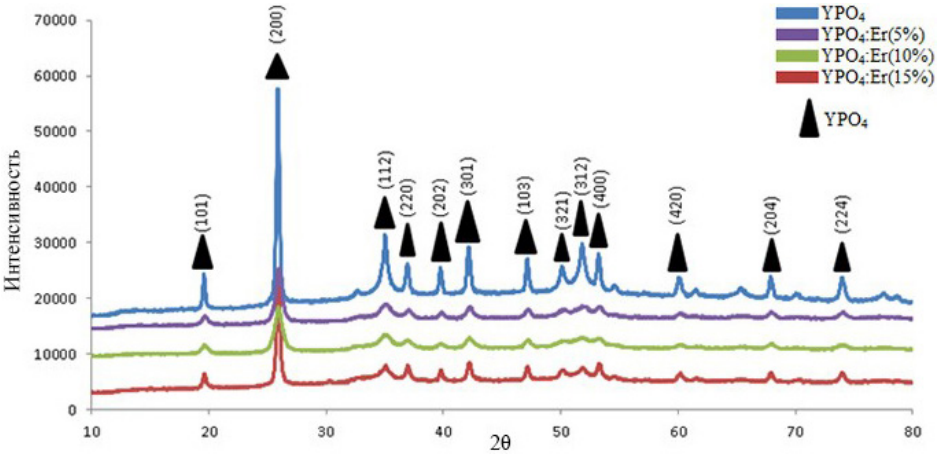


Рис. 2. *Рентгеновская дифрактограмма образцов: YPO_4; $Y_{0,95}Er_{0,05}PO_4$; $Y_{0,9}Er_{0,1}PO_4$; $Y_{0,85}Er_{0,15}PO_4$*

Допирование фосфата иттрия ионами различных металлов- лантаноидов позволяет расширить цветовые границы люминофора, увеличить интенсивность люминесценции и квантовый выход, а, следовательно, сформировать более широкий спектр практических приложений, в частности, при изготовлении электронно-лучевых трубок различного назначения, люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов и т.д.

В представляемой работе нанопорошки YPO_4, допированные ионами Ho^{3+} и Er^{3+}, синтезировали методом спрей-пиролиза. Этот метод в сравнении с другими методами синтеза наночастиц позволяет получать нанопорошки с достаточно узкой дисперсией частиц по размеру и более равномерным распределением ионов допантов в решетке матрицы [2].

Характеризацию нанопорошков осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Empyrean, тип анода − Cu (λ = 0,154060 нм)). Съёмку осуществляли в интервале углов 2θ = 10–80° с шагом 0,0200. Согласно данным РФА порошки серий $Y_{1-x}PO_4:Ho_x$ и $Y_{1-x}PO_4:Er_x$ (x = 5, 10, 15 %, где x – номинальная степень допирования) представлены только YPO_4. Вследствие практически одинаковых радиусов ионов иттрия (0,0893 нм) и гольмия (0,0894 нм) при допировании фосфата иттрия ионами Ho^{3+} не фиксируется смещение углов дифракции или изменения межплоскостных расстояний (рис. 1). Для образцов $Y_{1-x}PO_4:Er_x$ характерно увеличение значения углов 2θ с ростом концентрации допанта (рис. 2). Вследствие встраивания ионов с меньшим радиусом ($r(Er^{3+}) = 0,0881$ нм) в решётку YPO_4 в позиции ионов с большим радиусом ($r(Y^{3+}) = 0,0893$ нм).

Список литературы

1. *Da-Wei W., Shi-Hua H., Fang-Tian Y., Ye. T. // Chinese Phys., 2009. – Vol. 33. – № 11. – P. 1019–1022.*
2. *Томина Е. В., Ласточкин Д. А., Мальцев С. А. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2020. – Т. 22. – С. 496–503.*

ДОПИРОВАНИЕ КАТИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ni^{2+} И Cd^{2+} НАНОКРИСТАЛЛОВ ФЕРРИТОВ $Y(La)FeO_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Е. И. Лисунова (Копейченко)

Научный руководитель – д.х.н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет

394018, Воронеж, Университетская пл., 1, kopejchenko00@mail.ru

Нанокристаллические порошки ферритов иттрия и лантана проявляют уникальные магнитные свойства, что делает их перспективными материалами в современной промышленности. Введение допантов изменяет состав, вызывает искажение кристаллической решетки, изменение размера кристаллитов и т.д., что позволяет управлять магнитными характеристиками таких материалов [1].

Резко выраженным парамагнетизмом (ферромагнетизмом) обладают железо, кобальт и никель. В точке Кюри ферромагнетизм исчезает из-за перехода металла из одной аллотропной формы в другую) [2]. Комплексы, в которых двухзарядный ион Ni^{2+} имеет электронную структуру первого типа, обладают магнитным моментом, что ведет к парамагнетизму, а ион, имеющий структуру второго типа, обладает нулевым магнитным моментом [2].

К ферримагнетикам относят вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Ферримагнетизм возникает, когда в подрешётках расположены ионы с различным числом неспаренных электронов или ионы одного элемента, но с различной степенью окисления [3]. Эти явления имеют место при допировании [4, 5]. В силу близости атомных характеристик и кристаллохимических параметров никель должен встраиваться в решетку феррита иттрия в положение железа. Этому должны способствовать и более близкие радиусы ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} (по данным ионных радиусов (по Шеннону) [6] – 0,69 Å для Ni^{2+} и 0,645 Å для Fe^{3+}) по сравнению с радиусом иона Y^{3+} (0,9 Å). Кадмий диамагнитен, при допировании аналога феррита иттрия – феррита лантана катионами кадмия допант как по своим физико-химическим характеристикам, так и в соответствии с ионным радиусом по Шеннону может встраиваться на место лантана (0,95 Å для Cd^{2+} и 1,032 Å для La^{3+}) [6]. Нанокристаллы $LaFeO_3$ и $YFeO_3$, допированные двухзарядными катионами кадмия и никеля соответственно, синтезировали методом совместного осаждения с использованием водного раствора гидроксида калия [2]. В первом случае установленный методом локального рентгеноспектрального микроанализа предел допирования феррита лантана кадмием – $x_{реал} = 0{,}09$, во втором, для феррита иттрия с никелем, –0,3. Установленные методом просвечивающей электронной микроскопии размеры допированных частиц в первом случае составляют 5–60 нм, уменьшаясь с ростом содержания допанта. Такие нанокристаллы являются ферримагнетиками. Введение допанта приводит к увеличению намагниченности $LaFeO_3$. Для $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ с ростом количества вводимого допанта Ni^{2+} средний размер кристаллитов (расчет ОКР по данным рентгенофазового анализа) увеличивается от с 20 до 22 нм. По данным ПЭМ нанопорошки $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ характеризуются сферической формой частиц с размером около 30–50 нм. Образцы $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ в поле 15,000 Э магнитного насыщения не достигают, что позволяет их использовать в сильном магнитном поле. Воздействие допантов на свойства исследованных нанокристаллов объясняется, в первую очередь, размерным эффектом и зарядовой компенсацией, хотя могут иметь место и более сложные явления [7, 8].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90048 Аспиранты.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. *Rajendran M. // J. Eur. Ceram. Soc., 2006. – V. 26. – P. 3675–3679.*
2. *Yumei G., Ren C., Li L. // Russ. J. Phys. Chem., 2020. – V. 94. – P. 2614–2621.*
3. *Shen H., Xu J., Jin M., Jiang G. // Ceram. Int., 2012. – V. 38. – P. 1473–1477.*
4. *Кнурова М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. // ЖНХ, 2017. – Т. 62. – № 3. ю С. 275−282.*
5. *Бережная М. В., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Дружинина Л. В., Алехина Ю. А. // ЖОХ, 2019. – Т. 89. – № 3. – С. 458–463.*
6. *Shannon R. D. // Acta Cryst., 1976. – A32. – P. 751–767.*
7. *Бережная М. В., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. // ЖОХ, 2018. – Т. 88. – № 4. – С. 539−544.*
8. *Бережная М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. // ЖНХ, 2018. – Т. 63. – № 6. – С. 706−711.*

ГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ТЕСТ-СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Я. Лю, Х. Ли, О. В. Дубинина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Дубинина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dubininaov@tpu.ru

На сегодняшний день имплантаты из медицинских сплавов очень часто используют для замены поврежденных частей костной ткани. Безусловно, перед применением таких изделий необходимо испытать их ключевые характеристики. Одна из них – коррозионная устойчивость сплавов при контакте с внутренней средой организма.

Существует большое количество различных методов оценки устойчивости медицинских сплавов к агрессивным коррозионным средам [1]. Чтобы воспроизвести внутреннюю среду живого организма зачастую применяют 0,9 % раствор хлорида натрия, растворы Хьюита, Рингера и Хэнка. В реальных эксплуатационных условиях медицинские имплантаты взаимодействуют не только с жидкой средой, но и с твердыми компонентами живого организма.

Вследствие чего нашей научной группой была предложена идея создания полимерного геля, как системы для оценки коррозионной устойчивости медицинских сплавов в живом организме. Такая полимерная матрица представляет собой твердый каркас с равномерно распределенным жидким компонентом внутри. Звенья полимерной матрицы участвуют в образовании агрегатов по всему объему и формируют уникальную наноструктуру геля.

Цель работы – оценка возможности применения полимерного геля на основе пектина, как тест-системы для оценки коррозионной устойчивости медицинских сплавов.

Полимерные гели были синтезированы из яблочного пектина ($(C_5H_7O_4COOH)_n$), лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$) и сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Полимерные гели использовали в виде пленок толщиной 2 мм ± 0,2 мм и 10 % раствора. В качестве объектов исследования выступали: биоинертный титан ВТ1-0, высоколегированная сталь 440С и низколегированная сталь У8А.

Чтобы оценить влияние коррозионной среды с применением геля и без него на морфологию поверхности металла, использовали растровую электронную микроскопию (рис. 1). В среде, содержащей Cl-ионы, на поверхности стали У8А могут образовываться аморфная фаза и фазы состава γ-FeOOH, α-FeOOH (рис. 1а). Вероятно, гель при контакте со сталью стравливает поверхностный, защитный слой. Вследствие чего на поверхности стали У8А образуется фаза α-FeOOH, на что указывает структура оксидного слоя по типу «cotton-ball» (рис. 1б) [2].

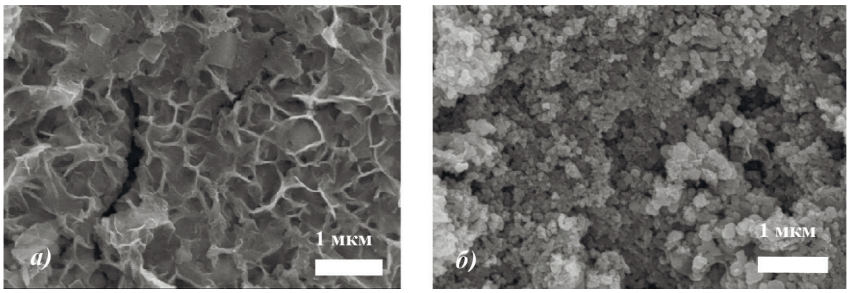


Рис. 1. *Микрофотографии стали У8А после выдержки в растворе Рингера 1 сутки (а) и контакт с гелем 4 часа и выдержка в растворе Рингера 1 сутки (б)*

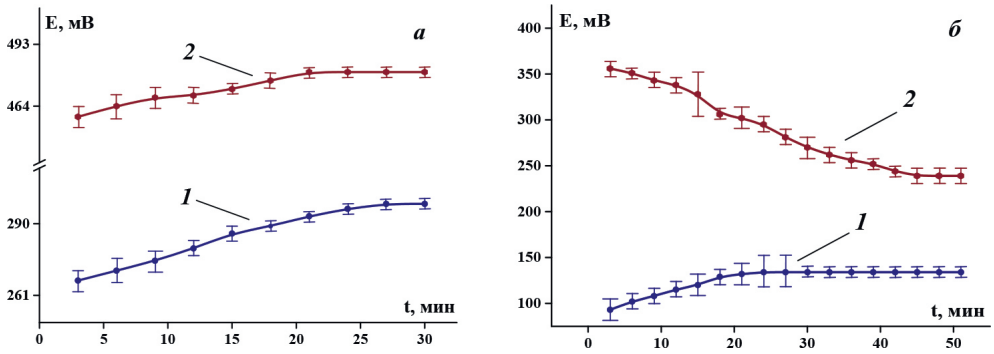


Рис. 2. *Потенциометрические измерения для стали У8А (а) и 440С (б), фоновые электролиты: раствор Рингера (1) и полимерный гель (2)*

Чтобы оценить коррозионную стойкость сплавов в среде геля и раствора применяли метод потенциометрии. Для стали У8А значения потенциалов в геле значительно выше по сравнению с раствором Рингера, что указывает на снижение скорости процесса растворения металла (рис. 2а, кривая 2). Для стали 440С и титана в геле значения потенциалов выше по сравнению с раствором, но при этом происходит их постепенное снижение (рис. 2б, кривая 2). Вероятно, на поверхности стали 440С и титана образование пассивной пленки происходит медленнее, чем для стали У8А, благодаря присутствию легирующих компонентов в их составе.

Список литературы

1. *Davis B. K. // Proc. Nad. Acad. Sci. USA, 1974. – V. 78. – № 84. – P. 1320–1323.*
2. *May Y. // Mater. Chem. Phys., 2008. – V. 112. – P. 844–852.*

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ АСФАЛЬТЕНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

А. М. Минзагирова[1,2], Ю. Ю. Борисова[1], Д. Н. Борисов[1], М. Ф. Галиханов[2]

[1]Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г.Казань, ул. Академика Арбузова, 8

[2]ФГБОУВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, alsu.minzagirova@mail.ru

Большинство полимеров являются диэлектриками, но для них есть возможность создания электретного состояния, когда материал может длительное время генерировать постоянное относительно сильное электрическое поле без дополнительных источников питания и высоковольтных преобразователей. Диапазон использования таких материалов достаточно широк - от

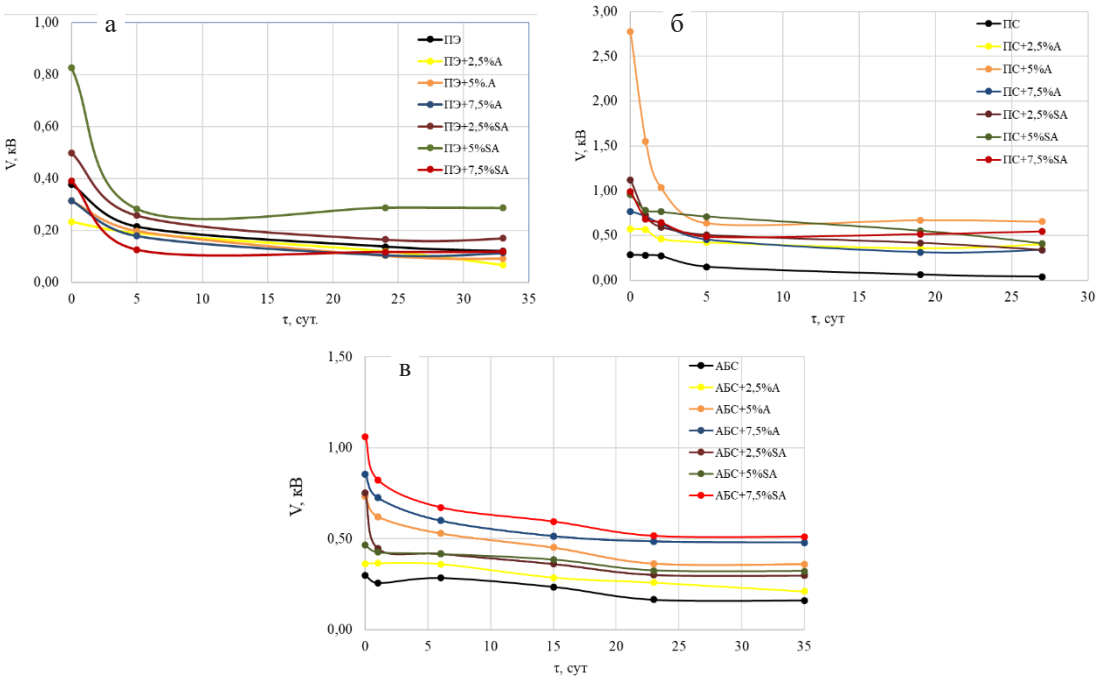


Рис. 1. *Показатель потенциала поверхности при введении наполнителя в полиэтилен (а), полистирол (б), акрилонитрил-бутадиен-стирол (в)*

аккумуляторов электрической энергии в преобразующих устройствах (дозиметры, электретные микрофоны и т. п.) до техники специального назначения (фильтры для очистки воздуха и газов, имплантаты различного назначения для стимулирования позитивных биологических процессов в организме человека и т. п.). Но часто электретное состояние полимеров-диэлектриков характеризуются низкой стабильностью, повысить которую можно путем введения в материал дисперсного наполнителя. Считается, что стабильность заряда при введении наполнителя повышается за счет образования новых структурных отклонений, которые служат энергетическими ловушками носителей заряда. По другой гипотезе, введение электропроводящих наполнителей приводит к повышению электретных свойств из-за эффекта Максвелла-Вагнера – поляризация на границе раздела фаз системы, обусловленная разностью электропроводности компонентов системы.

Весьма актуально исследование электретных свойств полимерных композиций с нефтяными асфальтенами, которые имеют широкий диапазон электропроводящих и донорно-акцепторных свойств [1, 2]. В рамках работы были исследованы полимерные композиции полиэтилена PE5118QM (ПЭ), полистирола ПСОН 402 (ПС) и акрилонитрил-бутадиен-стирола ABS2332 (АБС), наполненные асфальтенами (выделенные из гудрона АО «Танеко») и их производными (SA – полученные при воздействии серной кислоты в течение 4 часов при 80 °С [3]).

Электретирование образцов осуществлялось в поле коронного разряда. Наполнение полимеров асфальтенами и их производными SA привело к значительному увеличению электретных свойств, выраженных на графиках показателем поверхностного потенциала (V). Наибольшее увеличение V (рис. 1) и сохранение в течение 27–35 суток наблюдаются для композиции ПЭ с 5 % масс. SA (в 2,5 раз), ПС с 5 % масс. A (в 11 раз), АБС с 7,5 % масс. SA (в 3,1 раз).

Таким образом, наполнение полимерной матрицы асфальтенами и их производными SA приводит к увеличению электретных свойств полимерных материалов, при этом степень увеличения и стабильность их в значительной степени зависит от применяемой матрицы.

Список литературы

1. *Dolomatov M. Y. Petrov, A. M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017. – V. 195. – № 1. – P. 012005.*
2. *Deemer E. M., Chianelli R. R. // Modified Asphalt, 2018. – V. 3. – P. 41.*
3. *Foss L. E., Shabalin K. V., (2020). Petroleum Chemistry, 2020. – V. 60. – № 6. – P. 709.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

С. М. Морозова[1,2], Т. Г. Стаценко[1,2], Г. А. Ермолаев[3], Д. С. Гец[1], В. А. Полежаев[2], И. Е. Елисеев[4], В. А. Уклеев[5], С. В. Макаров[1], В. С. Волков[3]
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. А. В. Полежаев[2]

[1]Мегафакультет нанофотоники и метаматериалов
Университет ИТМО
197101, Россия, Санкт-Петербург

[2]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1

[3]Центр фотоники и 2D материалов
Московский Физико-технический институт
141700, Россия, Долгопрудный

[4]Академический университет им. Ж. И. Алфёрова
194021, Россия, Санкт-Петербург

[5]Paul Scherrer Institute
5232 Villigen PSI, Switzerland, sofia.morozova@utoronto.ca

Использование материалов с градиентом показателя преломления (ПП) вместо высокорефрактивных материлов является биовдохновленной стратегией улучшения качества изображения в оптических линзах [1, 2]. Ранее нашей группой было обнаружено, что ионный полимер на основе поли(диметил диаллил аммония) хлорида, обладает градиентом ПП в тонких пленках в зависимости от природы противоиона. Целью данной работы является уставновление природы формирования градиента ПП и зависимости его величины от температуры и толщины пленки.

На рисунке 1а изображена структура исследуемого полимера, поли(диметил диаллил аммония) нитрата (pil-NO_3). Полимер был получен реакцией ионного обмена коммерчески доступного поли(диметил диаллил аммония) хлорида с нитратом серебра.

Методом спин-коутинга на кремниевой подложке и на кварцевом стекле были получены

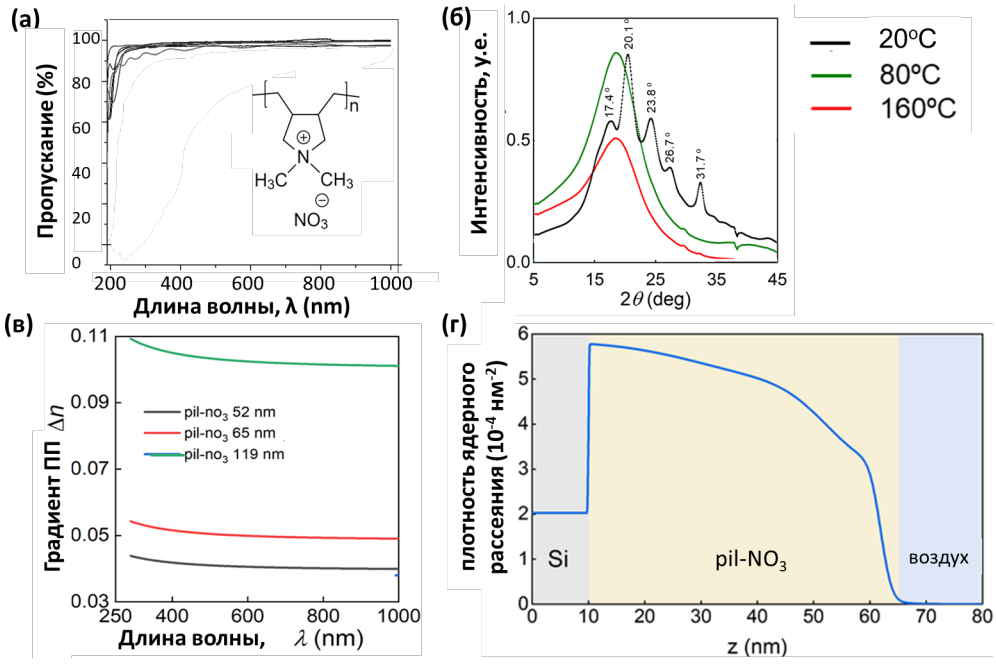


Рис. 1. *а) Схема синтеза поли(диметил диаллил аммония) нитрата и пропускание пленок различной толщины на его основе при различных длинах волн; б) данные рентгеновской дифракции для ионного полимера при температуре ниже и выше температуры кристаллизации; в) градиент показателя преломления для пленок различной толщины; г) профиль ядерной плотности пленки pil-NO_3 на кремниевой подложке (Si)*

пленки с толщиной от 52 до 436 нм на основе водного раствора синтезированного полимера. Для пленок, полученных на стекле, продемонстрирована полная прозрачность в видимом диапазоне (рис. 1а). Согласно нашей гипотезе, градиент ПП связан с кристалличностью полимера, которая при комнатной температуре составляет ~40 % и снижается до значений менее 2 % при 160 °С (рис. 1б). Пленки были подвегнуты отжигу при температуре 130 °С, что выше температуры кристаллизации (Тк) полимера согласно дифференциально сканирующей калориметрии (Тк=60 °С), что позволяет сформировать кристалличную структуру при их охлаждении.

Исследование показателя преломления полученных пленок показало, что градиент ПП растет при увеличении толщины пленки от 52 до 120 нм и не наблюдается при толщине пленки более 436 нм (рис. 1в).

Наличие градиента в пленках помимо эллипсометрических исследований было подтверждено методом нейтронной рефлектометрии (рис. 1г).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-5116.2021.4).

Список литературы

1. *Lepkowicz R. et al. High Value, High Impact, High Volume: The Emergence of Nanolayered GRIN Optics // Imaging Systems and Applications. – Optical Society of America, 2020. – P. ITh4E. 1.*
2. *Dylla-Spears R. et al. 3D printed gradient index glass optics // Science advances, 2020. – V. 6. – № 47. – P. eabc7429.*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ СМЕСЕЙ С НЕОБЛУЧЁННЫМ И СВЧ – ОБЛУЧЁННЫМ НАНОПОРОШКАМИ АЛЮМИНИЯ

А. В. Мостовщиков, Л. О. Роот, О. В. Семченко
Научный руководитель – д.т.н., профессор НИ ТПУ А. В. Мостовщиков

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

СВЧ-облучённый нанопорошок алюминия характеризуется повышенным количеством запасённой энергии по сравнению с необлучённым нанопорошком алюминия, и по сравнению с более крупнодисперсными материалами алюминия [3]. Таким образом, применение СВЧ-облучённого нанопорошка алюминия, как компонента термитных смесей, вместо традиционных алюминиевых опилок и пудры позволит повысить энергетику процесса сварки, температуру в зоне горения, что, предположительно, способно повысить качество сварного шва, его износоустойчивость [2], а также позволит паять тугоплавкие соединения и получать однородные слитки металлов малой массы [4].

Для выявления перспективы применения СВЧ-облучённого нанопорошка алюминия в составе термитных смесей были смоделированы наиболее распространённые стандартные составы термитных смесей на основе оксидов железа и оксидов меди, сожжены при нормальных условиях, продукты сжигания проанализированы методом рентгенофазового анализа (Дифрактометр «Дифрей 401») на предмет фазового состава. Смеси приготовлены механическим смешиванием исходных компонентов. Поджигание смесей выполнено при помощи лазерной указки. Состав смесей для сжигания: **1Т**: Fe_2O_3: НП AL=3:1, **2Т**: FeO: НП AL=3:1, **3Т**: Cu_2O: НП AL=3:1, **4Т**: CuO: НП AL=3:1; **1Т обл**: Fe_2O_3: НП AL обл=3:1, **2Т обл**: FeO изм: НП AL обл=3:1, **3Т обл**: Cu_2O: НП AL обл=3:1, **4Т обл**: CuO: НП AL обл=3:1.

В результате сжигания образцов, состоящих из оксида железа (III) и оксида железа (II) с СВЧ-облучённым и необлучённым нанопорошками алюминия ключевым продуктом стал сложный оксид герцинит (алюминат железа

Таблица 1. Фазы продуктов сгорания смесей с необлучённым и СВЧ-облучённым нанопорошками алюминия

Образец	Выход фазы, %						
	$FeAl_2O_4$	Fe_2O_3	Al_2O_3	$AlCu_4$	Cu_9Al_4	Cu	Cu_2O
1Т	100						
2Т	52		48				
3Т			20		66	9	5
4Т			16	16		16	52
1Т обл	100						
2Т обл	77,5	22,5					
3Т обл					58	18	24
4Т обл			14			14	72

(II)). Герцинит является одним из промежуточных продуктов алюмотермической реакции [6]. В практическом отношении он обладает огнеупорными свойствами, низкой теплопроводностью, высокой коррозионной стойкостью, что ценно для создания онгеупорной керамики и антикоррозионных покрытий на поверхности стальных материалов [5]. Восстановленное железо не обнаружено. В результате сжигания образцов, состоящих из оксида меди (I) и оксида меди (II) с СВЧ-облучённым и необлучённым нанопорошками алюминия обнаружена восстановленная медь и два интерметаллида. $AlCu_4$ является основой дюралюминиевого сплава, пластичный и прочный; Cu_9Al_4 является γ_1-фазой в системе Cu–Al, в массе имеет слоистую структуру. Небольшое количество интерметаллидов в объёме сплава повышает его прочность, однако чрезмерное их количество снижает прочность и коррозионную устойчивость участка [1].

С точки зрения перспективы применения СВЧ-облучённого нанопорошка алюминия в составе термитных смесей, наиболее эффективными выглядят образцы оксида меди (I) с СВЧ-облучённым и необлучённым нанопорошками алюминия по суммарному содержанию металлических фаз: 76 % и 75 % сооответственно. При этом максимальное количество восстановленной меди обнаружено в образце 3Т обл с СВЧ-облучённым нанопорошком алюминия.

Список литературы

1. *Иванов В. В. // Вектор высоких технологий, 2021. – Т. 51. – № 1. – С. 26–34.*
2. *Крушенко Г. Г., Назаров В. П., Резанова М. В. // Вестник СибАГУ, 2015. – Т. 16. – № 1. – С. 233–240.*
3. *Мостовщиков А. В. Дисс. … д.т.н. – Томск: НИ ТПУ, 2021. – 277.*
4. *Яценко В. В. Автореф. дисс. … канд. техн. наук. – Самара: СГТУ, 2011. – 19.*
5. *Enhessari M. // High temperature materials and processes, 2017. – V. 36. – № 8. – P. 789–793.*
6. *Mei J., Halldern R. D., Xiao P. // Scripta materiala, 1999. – Т. 41. – № 5. – P. 541–548.*

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗИРОВАННОГО МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА

А. К. Мухамеджанова, Я. А. Висурханова, Е. А. Соболева
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией Н. М. Иванова

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, aijan_08@mail.ru

Медно-углеродные композиты широко применяются в науке и технике, включая, катализ и электрокатализ. Материалы Cu/C обладают высокой прочностью, теплопроводностью, электропроводностью и другими практически важными свойствами. Для улучшения взаимодей-

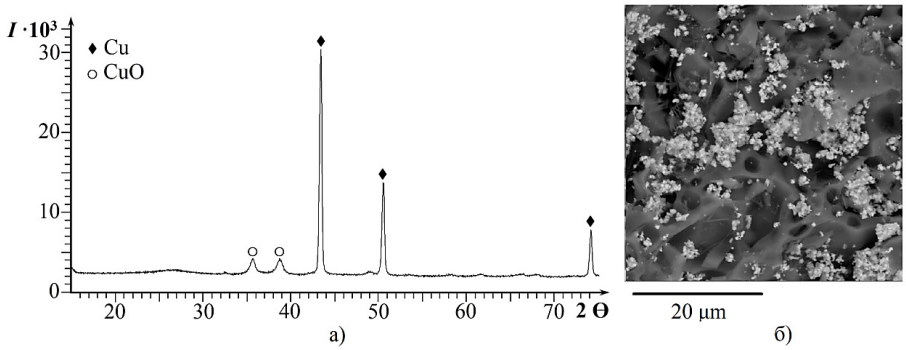


Рис. 1. *Рентгенограмма композита Cu (1) + МФС (1) (а) и его микроснимок (б)*

ствия частиц меди с углеродной матрицей в её состав вводят гетероатомы и, в частности, азот. Одним из способов получения N-допированных углеродных материалов является карбонизация полимера, структурно обогащённого азотом.

Целью данной работы является синтез медно-углеродных композитов на основе карбонизированного меламиноформальдегидного полимера (МФП) и изучение их строения и электрокаталитических свойств в электрогидрировании ацетофенона (АФ).

Медно-углеродные композиты были получены химическим восстановлением катионов меди из её нитрата в водно-этанольной среде гидразингидратом в присутствии меламиноформальдегидной сажи (МФС). МФ-сажа была приготовлена карбонизацией МФ-полимера, методика синтеза которого описана в работе [1], при 500 °C в течение 2 часов в условиях с ограниченным доступом кис-лорода. Соотношения медь/МФС были выбраны 1:1, 1:2, 1:3 и 2:1 по массе. Кроме этого, были получены композиты Cu+МФС с добавлением водно-этанольного раствора поливинилового спирта (ПВС), а также с проведением предварительной ультразвуковой обработки в течение 30 минут. Фазовый состав полученных Cu/C–N композитов был определён на дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием CuKα-излучения в диапазоне углов (2θ) 15–90°. Их морфологические особенности были изучены методом электронной микроскопии на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU.

Согласно рентгенофазовым анализам (РФА), в составе композитов Cu+МФС присутствуют, в основном, кристаллические фазы меди, восстановленной из её нитрата гидразингидратом, в небольшом количестве оксида меди CuO и в виде аморфной фазы сажистый углерод (рисунок 1, а). Средние размеры медных кристаллитов составляют ~30 нм. Подобный фазовый состав имеют и композиты Cu+МФС после проведения электрохимических экспериментов.

Из микроскопических исследований (рисунок 1, б) следует, что в композитах Cu+МФС частицы меди распределены неравномерно по пористой поверхности довольно крупных сажистых образований из МФ-полимера, сохраняющих его форму. При этом частицы меди в виде почти прозрачных пластинок собраны в округлые кристаллиты для формирования, по-видимому, более крупных кристаллических структур.

Электрокаталитические свойства приготовленных медно-углеродных композитов были исследованы в электрогидрировании АФ. Предварительное насыщение композитов водородом показало его поглощение почти всеми исследованными композитами, что указывает на прохождение дополнительного восстановления катионов меди в электрохимической ячейке. Электрокаталитическое гидрирование АФ на композитах Cu+МФС проходит с высокой скоро-стью (6,6–8,2 мл H_2/мин) и конверсией 95–98 %. В то время как электрохимическое восстановление АФ на медном катоде осуществляется со скоростью 2,0 мл H_2/мин и образованием побочных продуктов. Важно отметить, что при активации катода частицами меди, синтезированными без МФ-сажи, скорость гидрирования составляет 7,3 мл H_2/мин. Установлено, что увеличение содержания МФ-сажи в композитах приводит к незначительному снижению скорости гидрирования АФ и почти не влияет на степень превращения АФ с образованием метилфенилкарбинола.

Список литературы

1. *Visurkhanova Ya. A., Ivanova N. M., Tusupbekova G. K., Izbastenova D. S. // Adv. Mater. Res., 2014. – Vol. 1040. – P. 393–398.*

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА СО СОЕВЫМ МАСЛОМ И ЭФИРНЫМ МАСЛОМ КУРКУМЫ

Х. Т. Нгуен
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. М. Мурашова
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, ng.huutung27@gmail.com

Лецитин представляет собой фосфолипид, который является природным поверхностно-активным веществом (ПАВ). Среди наноструктурированных систем микроэмульсии на основе лецитина являются одними из наиболее эффекивных носителей для трансдермальной доставки лекарств.

Микроэмульсия (МЭ) – это дисперсия из воды, масла и ПАВ, представляющая собой изотропную и термодинамически стабильную систему с диаметром капель приблизительно от 1 до 100 нм. Преимущества МЭ заключаются в простоте изготовления и способности включать широкий спектр как органических, так и неорганических веществ. Ранее предложили обратные МЭ лецитина, которые характеризуются медленным высвобождением водорастворимых веществ с постоянной скоростью. Образцы в этом исследовании содержали 30–40 % жирных и эфирных растительных масел (авокадо и чайного дерева) [1].

Цель работы – изучение возможности образования МЭ лецитина в системах с растительными жирными и эфирными маслами из Вьетнама (тропическая зона). Для получения микроэмульсий были выбраны соевое масло и эфирное масло куркумы. Преимущества выбранных растительных масел – содержание витаминов, антибактериальные и антиоксидантные свойства, способность защищать кожу от вредного воздействия внешней среды.

Этапы изготовления образцов микроэмульсии следующие:

1) растворение лецитина в смеси вазелинового масла и соевого масла в течение 1–2 часов при 50 °С и механическом перемешивании;

2) охлаждение полученного раствора до комнатной температуры и введение масла куркумы при механическом перемешивании;

3) солюбилизация воды под действием ультразвука с частотой 22 кГц и мощностью 26,2 Вт при комнатной температуре до полной солюбилизации воды.

Образцы МЭ контролируются поляризационным оптическим микроскопом Axiostar plus (Zeiss, Германия), чтобы подтвердить, что они не содержат частиц жидкокристаллической фазы.

Для доказательства того, что полученные МЭ являются термодинамически стабильными системами, был изучен гидродинамический диаметр капель после нагревания и охлаждения и после замораживания и оттаивания. Для определения этого диаметра использовали метод динамического светорассеяния с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Результаты определения диаметра капель для образца состава, мас. %: лецитин + олеиновая кислота – 23,9; вазелиновое масло + соевое масло – 69,2; масло куркумы – 4,4; вода – 2,4, представлены в таблице ниже.

Таким образом, микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – соевое масло – масло куркумы – вода устойчивы к нагреванию до 60 °С и последующему охлаждению, а также к замораживанию-оттаиванию, размер капель при диапазоне 25–60 °С остается в диапазоне 10–15 нм.

Наибольшая солюбилизационная емкость по воде в образцах, содержащих 20 % лецитина, составила 5,9 % воды при мольном отношении олеиновой кислоты и лецитина, равном 0,62; а в образцах с 10 % лецитина – 3,4 % воды при 0,86. По сравнению с образцами с аналогичным составом и такими условиями исследования, содержащим 10 % лецитина, масло авокадо и масло чайного дерева, наибольшая солюбилизационная емкость по воде составила около 3 %.

Таблица 1.

Температура, °С	25	30	40	60	После нагревания и охлаждения	После замораживания и оттаивания
Гидродинамич. диаметр капель, нм	11	13	11	8	10	15

Вязкость МЭ состава, мас. %: лецитин – 19,5 %; олеиновая кислота – 4,4; вазелиновое масло + соевое масло – 69,2; масло куркумы – 4,4; вода – 2,4, в интервале скоростей сдвига 10–1000 $с^{-1}$ при 25 °С и 37 °С составляет 0,11 и 0,07 Па•с соответственно.

Таким образом, была показана возможность получения МЭ лецитина с размером капель порядка 20 нм и вязкостью порядка 0,1 Па•с в системах с соевым маслом и эфирным маслом куркумы. Такие микроэмульсии могут содержать до 5,9 мас. % воды. Это позволяет использовать разработанные МЭ в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарств.

Список литературы

1. *Мурашова Н. М., Трофимова Е. С., Костюченко М. Ю., Мезина Е. Д., Юртов Е. В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии, 2019. – Т. 14. – № 1–2. – С. 69–75.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИТРИДА БОРА И ДИОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А. В. Никитина, А. П. Васильев
Научный руководитель – д.т.н., профессор, г.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова»
677000, Россия, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Белинского, д. 58, nikitina.aigylaana@mail.ru

Введение. Одной из актуальных проблем материаловедения в настоящее время является эксплуатация композитных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) в узлах трения машин, работающих в условиях Арктики [1]. Введение наполнителей-модификаторов, т. е. создание полимерных композиционных материалов (ПКМ), позволяет повысить множество исходных свойств [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния нитрида бора и диоксида титана с ультразвуковой активацией на свойства ПТФЭ.

Объекты и методы исследования

- ПТФЭ марки ПН (ГалоПолимер, Россия) со средним размером частиц 90 мкм;
- нитрид бора гексагональный (h-BN) (Симплекс, Россия) со средним размером частиц 100 нм;
- диоксид титана TiO_2 марки Р-02 (ЛенРеактив, Россия) с содержанием основного вещества не менее 93 мас. %.

Ультразвуковую обработку (у/з) проводили в УЗ диспергаторе ИЛ100-6/4 (ИН-ЛАБ-Ультразвук, Россия) в течение 5 мин.

На разрывной машине Autograf (Shimadzu, Япония) определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве ПТФЭ и ПКМ по ГОСТ 11262-2017. Триботехнические характеристики материала, интенсивность изнашивания и коэффициент трения, ПТФЭ и ПКМ исследовали на машине трения UMT-3 (CETR,

Таблица 1. Физико-механические и триботехнические характеристики ПТФЭ и ПКМ

№	Содержание, мас. %			$\sigma_{рм}$, МПа	$\varepsilon_{рр}$, %	ρ, г/см^3	К•10^5, мм^3/Н•м	f
	ПТФЭ	BN	TiO_2					
1	100	0	0	32	554	2,16	47,8	0,2
2	95	5	0	21	369	2,17	0,5	0,22
3	94	5	1	16	279	2,2	0,5	0,21
4	92,5	5	2,5	13	229	2,2	0,4	0,2
5	90	5	5	13	222	2,22	0,3	0,21

Примечание: $\sigma_{рм}$ – прочность при растяжении, $\varepsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве, ρ – плотность, К – интенсивность изнашивания, f - коэффициент трения.

США). Схема трения «палец-диск». По ГОСТ 15139-69 определяли плотность образцов.

Обсуждение результатов. В табл. 1 представлены результаты испытаний физико-механических и триботехнических характеристик ПТФЭ и ПКМ.

Как видно из табл. 1, при введении наполнителей и увеличении содержания диоксида титана в рецептуре наблюдается снижение прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и увеличение плотности материала.

Интенсивность изнашивания ПКМ снижается в 159 раз относительно исходного полимера. В исследовании [3] был выдвинут механизм образования защитного слоя на поверхности трения за счет взаимодействия перфторкарбоновых кислот с частицами TiO_2, что предохраняет материал и позволяет частицам оксида закрепится на поверхности.

Коэффициент трения остается на уровне ПТФЭ.

На основании вышеизложенного формируется следующий вывод: в ПКМ на основе ПТФЭ с нитридом бора и диоксидом титана с ультразвуковой активацией идет повышение износостойкости при увеличении содержания TiO_2. Наиболее оптимальным комплексом свойств из рассмотренных ПКМ обладает образец с 5 % BN и 5 % TiO_2.

Список литературы

1. *Стручкова Т. С. Исследование влияния оксида алюминия на структуру и свойства ПТФЭ / Т. С. Стручкова, А. П. Васильев // Новые материалы и технологии в условиях Арктики / Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова. – Якутск: Центр научного знания «Логос», 2014. – С. 439–445.*
2. *Машков Ю. Конструкционные пластмассы и полимерные композиционные материалы: Учеб. пособие. – Омск: ОмГТУ, 2002.*
3. *Федоров А. Л., Дьяконов А. А., Лугинова У. Р. Особенности структуры поверхности трения композитов на основе политетрафторэтилена с диоксидом титана // Вопросы материаловедения, 2017. – Vol. 3. – № 91. – P. 101–109.*

МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОЛЕНТЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ TiO_2(B) В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д. П. Опра, А. А. Соколов, А. Б. Подгорбунский

Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, д. 159, dp.opra@gmail.com

В последнее время в качестве источников электропитания разнообразных технических устройств все больше применяются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), включающие анод из углеродного материала и катод на основе литированного оксида металла. К недостаткам такого рода электрохимических систем относят ограничения (определяемые свойствами углеродного анода) при работе в условиях ускоренного (форсированного) заряда и отрицательных температурах. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) функционируют по принципам аналогичным ЛИА. При этом, натрийсодержащее сырье значительно дешевле литийсодержащего и повсеместно распространено. В ближайшей перспективе следует ожидать использования таких аккумуляторов взамен литиевых, по крайней мере, в ряде областей. Коммерциализацию НИА сдерживает отсутствие материалов электродов, способных при сохранении конкурентных преимуществ, обеспечить необходимые показатели энергоемкости, удельной мощности и циклируемости.

В настоящей работе гидротермальным методом синтезированы мезопористые (по крайней мере 70 % всех пор имеют диаметр 4,2 нм) лентообразные наночастицы (ширина 40–160 нм, толщина 3–7 нм, длина несколько микрометров) допированного никелем (атомное отношение Ni/Ti = 0,02; 0,05; 0,08) TiO_2(B) с удельной площадью поверхности до ~110 $м^2/г$ и объемом пор до ~0,5 $см^3/г$. По данным рентгеновской

дифракции для легированого никелем TiO_2(B) зафиксировано увеличение объема элементарной ячейки на 4 % (Ni/Ti = 0,05), что указывает на встраивание ионов Ni^{2+} в позиции Ti^{4+} и образование твердых растворов замещения. Радиус иона Ni^{2+} (0,69 Å) больше, чем у Ti^{4+} (0,605 Å), следовательно, при замещении возникает искажение в решетке. Образование локализованных дефектных состояний Ni 3*d* в запрещенной зоне TiO_2(B) подтверждено данными спектрофотометрических исследований, демонстрирующих уменьшение E_g с 3,28 до 2,7 эВ после допирования. Результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии отражают дефицит кислородных атомов в составе TiO_2(B), содержащего примесь никеля. А из данных электронного парамагнитного резонанса следует, что допирование TiO_2(B) никелем приводит к возникновению парамагнитных дефектов: *F*-центров (анионных вакансий, захвативших электрон). Методом электрохимической импедансной спектроскопии выявлено, что проводимость никельсодержащего TiO_2(B) достигает $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ См/см (Ni/Ti = 0,05), что выше, чем для немодифицированного продукта ($1{,}05 \cdot 10^{-10}$ См/см). По результатам тестирования материалов в литиевых ячейках обнаружен положительный эффект от модифицирования TiO_2(B) никелем, проявляющийся на показателях удельной емкости и циклической стабильности. Наилучшими характеристиками из изученного ряда образцов, как обнаружено, обладает никельсодержащий TiO_2(B) с атомным отношением Ni/Ti = 0,05. А именно, после 100 циклов заряда/разряда при 50 мА/г обратимая емкость модифицированного никелем TiO_2(B) составляет 175 мА•ч/г, тогда как для недопированного диоксида титана получено 140 мА•ч/г. Более того, допирование никелем улучшает мощностные показатели электрода из нанолент TiO_2(B). Относительно работоспособности в натриевых ячейках тестирование показало, что никельсодержащий TiO_2(B) демонстрирует устойчивое циклирование с обратимой емкостью около 95 мА•ч/г после 50 циклов заряда/разряда при токовой нагрузке 35 мА/г. Согласно расчетам коэффициент диффузии ионов Na^+ в никельсодержащем (Ni/Ti = 0,05) TiO_2(B) равен $6{,}8 \cdot 10^{-13}$ см^2/с. Основными причинами, определяющими такое поведение допированного никелем TiO_2(B) являются: а) улучшенная устойчивость структуры материала к деформациям вызванным интеркаляцией/деинтеркаляцией лития и натрия; б) облегченная диффузия катионов Li^+/Na^+; в) увеличенная проводимость.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН за помощь в проведении исследований, а именно, чл.-корр. РАН С. В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С. Л. Синебрюхову, д.ф.-м.н., профессору А. Ю. Устинову, к.х.н. В. Ю. Майорову, к.х.н. В. Г. Курявому, к.х.н. А. В. Герасименко и д.ф.-м.н. А. М. Зиатдинову.

Работа выполнена в рамках проекта №19-73-10017, поддержанного Российским научным фондом. Часть экспериментальных данных получена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОРОШКА НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Y_3Al_5O_{12}$

В. Д. Пайгин, Д. Е. Деулина, Т. Р. Алишин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОМ ИШНПТ О. Л. Хасанов

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

Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) – перспективный оптический материал. Он характеризуется высокой механической прочностью, хорошей химической стабильностью, превосходными термическими и оптическими характеристиками, отсутствием полиморфных превращений. Керамические изделия на основе YAG используются в лазерной технике и оптическом приборостроении [1].

Технологическая схема получения оптической керамики состоит из нескольких стадий: синтез порошка, компактирование и спекание [1, 2]. Стадия синтеза порошка является одной из наиболее важных, поскольку для получения качественной оптической керамики необходимо

использовать порошки, отвечающие ряду известных требований [1]. Для получения таких порошков целесообразно использовать распылительную сушку, а для их консолидации - электроимпульсное плазменное спекание, который позволяет сохранить структуру и чистоту консолидируемого материала и получить готовое изделие за короткий промежуток времени [2, 3].

В настоящей работе исследовано влияние способа выделения порошка на процесс электроимпульсного плазменного спекания керамики на основе иттрий-алюминиевого граната.

Исходные порошки были синтезированы методом обратного осаждения из водных растворов $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией 1 моль/л с последующей термической обработкой на воздухе. В качестве осадителя был использован аммиак. Для выделения порошка использовали два способа: фильтрацию (ХО) и распылительную сушку (РС).

Консолидацию порошков осуществляли методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515S (SPS SyntexInc., Япония). Спекание проводили при температуре 1700 °С, давлении 80 МПа в течении 60 минут. Изменение линейных размеров керамического материала в процессе спекания регистрировалось встроенными средствами технологического оборудования.

На рисунке 1 представлена кривая изменения линейных размеров керамики на основе иттрий-алюминиевого граната в процессе электроимпульсного плазменного спекания до температуры 1700 °С.

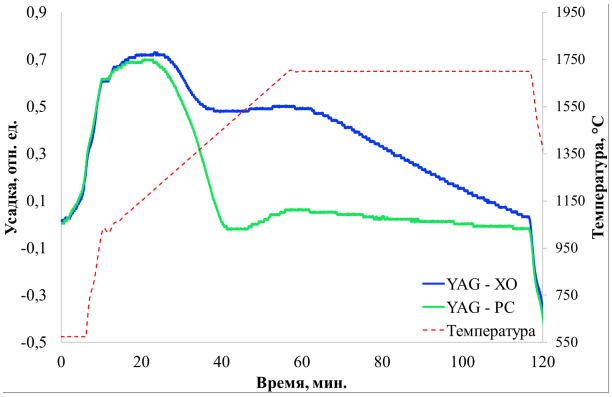


Рис. 1. *Динамика линейной усадки YAG-керамики при нагреве до температуры 1700 °С*

Порошок полученный распылительной сушкой (YAG – PC) имеет меньшую температуру начала спекания в сравнение с порошком полученным фильтрацией (YAG – XO), а спекание порошка протекает с большей интенсивностью.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №21-71-10100 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России №075-15-2021-710.

Список литературы

1. *Федоров П. П. // Вестник МГТУ имени Н. Э. Баумана. Серия «Приборостроение», 2012. – С. 28–34.*
2. *Xiao Z. // Materials Science & Engineering R., 2020. – V. 139. – P. 100518.*
3. *Пайгин В. Д. // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 27–30 апреля 2021 г. Т. 2: Химия, 2021. – Т. 2. – С. 196–198.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА НА МОРФОЛОГИЮ, СТРУКТУРУ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ (L-ЛАКТИДА)

И. Парий, Р. В. Чернозем, П. В. Чернозем, Ю. Р. Мухортова, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор, директор НИЦ ФМКМ ИШХБМТ Р. А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Томская обл., Томск, пр. Ленина, 43, iop4@tpu.ru

Поли (l-молочная кислота) (PLLA) - это широко известный биоразлагаемый и биосовместимый синтетический полиэфир, который может быть произведен из возобновляемых источников, таких как кукуруза или сахар, и имеет низкую температуру обработки [1, 2]. Кроме того, PLLA является пьезоактивным полимером с пьезоэлектрическим коэффициентом $d_{14} \sim 10$ пКл/Н [3], что, однако, меньше, чем у PVDF, и это ограничивает широкое применение данного полимера [4, 5]. Этот недостаток можно преодолеть, используя восстановленный оксид графена (ВОГ), вызывающий большой интерес ученых в области тканевой инженерии благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, гибкости и биосовместимости [6]. Таким образом, настоящая работа посвящена изучению влияния содержания ВОГ на морфологию, термическую стабильность, степень кристалличности, кристаллическую и молекулярную структуру гибридных скэффолдов на основе PLLA для различных ТИРМ приложений.

Результаты СЭМ показывают беспорядочно ориентированные и бездефектные гибридные волокна PLLA-ВОГ. Результаты РФЭС подтверждают присутствие ВОГ в поверхностных слоях микроволокон PLLA. В свою очередь, спектроскопия комбинационного рассеяния показывает,

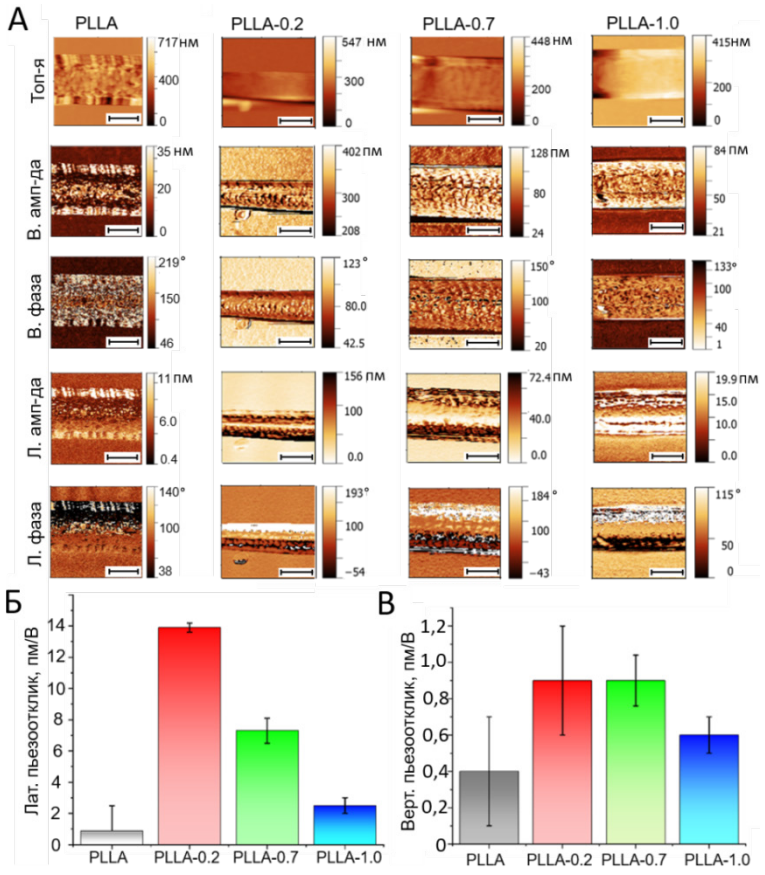


Рис. 1. *(А) ПСМ-изображения топографии, амплитуды и фазы композитных волокон PLLA и PLLA – ВОГ. Эффективные (Б) вертикальный и (В) латеральный отклики волокон. Масштаб составляет 2 мкм*

что в случае гибридных скэффолдов полоса C=O группы в PLLA-0.2 сдвинута на 3 $см^{-1}$ по сравнению с чистым PLLA, что позволяет сделать вывод о возможном молекулярном взаимодействии полимерной матрицы и наполнителя. Несмотря на обнаруженную нанокристаллическую структуру для всех композитных волокон, PLLA-1.0 демонстрирует самую низкую температуру стеклования (61 °C) и самую большую степень кристалличности (22 %). В свою очередь, PLLA-0.2 демонстрирует лучшее термическое поведение по сравнению с чистым PLLA и другими гибридными скэффолдами, что указывает на более однородное распределение ВОГ в PLLA матрице. В результате эффективные пьезоотклики волокон PLLA увеличиваются в 2,3 и 15,4 раза соответственно при добавлении 0,2 мас. % ВОГ по сравнению с чистыми волокнами PLLA (рис. 1).

Настоящее исследование обеспечивает фундаментальные результаты для более глубокого понимания пьезоотклика PLLA, который зависит не только от кристалличности полимера, но и от молекулярной структуры. Более того, разработанные гибридные скэффолды PLLA-ВОГ имеют перспективы для их использования в области тканевой инженерии.

Список литературы

1. *D. Garlotta, Journal of Polymers and the Environment, 9 (2001) 63–84.*
2. *A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, Macromolecules, 25 (1992) 6419–6424.*
3. *T. Ochiai, E. Fukada, Japanese Journal of Applied Physics, 37 (1998) 3374–3376.*
4. *W. Weng, S. Song, L. Cao, X. Chen, Y. Cai, H. Li, Q. Zhou, J. Zhang, J. Su, Journal of Nanomaterials, 2014 (2014) 1–7.*
5. *Y. Hu, W. Kang, Y. Fang, L. Xie, L. Qiu, T. Jin, Applied Sciences, 8 (2018) 836.*
6. *S. R. Shin, Y.-C. Li, H. L. Jang, P. Khoshakhlagh, M. Akbari, A. Nasajpour, Y. S. Zhang, A. Tamayol, A. Khademhosseini, Advanced Drug Delivery Reviews, 105 (2016) 255–274.*

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ ИЗ АГЛОПАРИТА

М. О. Патз
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
matheus_osmar@hotmail.com

Цеолиты представляют собой пористые алюмосиликатные материалы, обладающие ценными свойствами для промышленности, и используются в основном в адсорбционных и каталитических целях. Синтез цеолитов осуществляется с использованием источников алюминия (Al) и кремния (Si) в контакте с сильным основанием, например гидроксидом натрия (NaOH). Реакция извлекает минералы Si и Al из раствора, и происходит реорганизация с катионами натрия (Na+). Уравнение для компонентов цеолита может быть выражено как [1–3]

$$M_{\frac{x}{n}} = \{[AlO_3]_x[SiO_2]_y\} \bullet mH_2O$$

где, *M* представляет собой обменный катион или катион компенсации валентности *n*; *m* – количество молекул воды; *x* и *y* – количество тетраэдров в элементарной ячейке соответствующего оксида; *x*/*y* = соотношение Si/Al, которое может варьироваться от 1 до бесконечности (правило Левенштейна, объясняющее, что кристаллическая решетка не может содержать связи типа Al–O–Al). [2, 3].

Как видно, соотношение Si/Al является одним из наиболее важных параметров в синтезе, поскольку каждый цеолит имеет определенный диапазон, в котором возможно его образование [2]. Сегодня многие материалы становятся отходами и усугубляют экологические проблемы для промышленности. Некоторые из них имеют высокую концентрацию Si и Al и могут использоваться, например, в синтезе цеолитов. Среди них ценными источниками полезных ископаемых являются зола от процессов сжигания для производства энергии, например, рисовая шелуха и угольная летучая зола [1, 3].

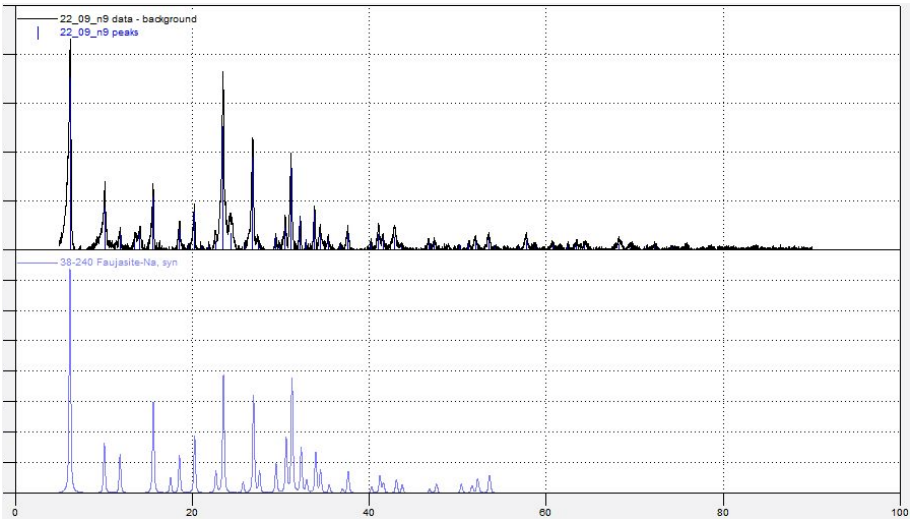


Рис. 1. *Образец с фожазитовой составляющей*

Зола-унос, состоящая из 47–65 % SiO_2 и 16–29 % Al_2O_3 по массе, широко используется для синтеза [1–3].

Таким образом, по полученным результатам удалось определить идеальные концентрации компонентов в аглопаритовой смеси для проведения синтеза цеолита Y, что видно по результату РСА, рис. 1.

Таким образом, было разработано исследование модели синтеза с использованием органических компонентов для получения нанометрических цеолитов и удалось наблюдать соответствующий состав для его синтеза.

Список литературы

1. *Юрьев И. Ю. Стеновые керамические изделия с использованием микродисперсных алюмосиликатных отходов ТЭС. – Томск: Наука, 2013. – 23 с.*
2. *ZEN, Barbara Potrich. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. – 111 f.*
3. *IZIDORO J. d. C. Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013. – 148 f.*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА

В. А. Петров, С. Ж. Озкан, Г. П. Карпачева
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. С. Ж. Озкан

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)
119991 Москва, Ленинский проспект, 29, petrov@ips.ac.ru

Гибридные нанокомпозиты, проявляющие электромагнитные свойства, на основе полисопряжённых полимеров являются материалами нового поколения с большим научным потенциалом, благодаря широкому спектру функциональных характеристик.

В этой работе исследованы свойства нанокомпозитов, полученных из полидифениламина (ПДФА) [1], биметаллических частиц Co–Fe (МЧ) в отсутствии и присутствии одностенных углеродных нанотрубок (НТ). В процессе ИК-нагрева прекурсоров из ПДФА, солей кобальта (II) уксуснокислого и железа (III) хло-

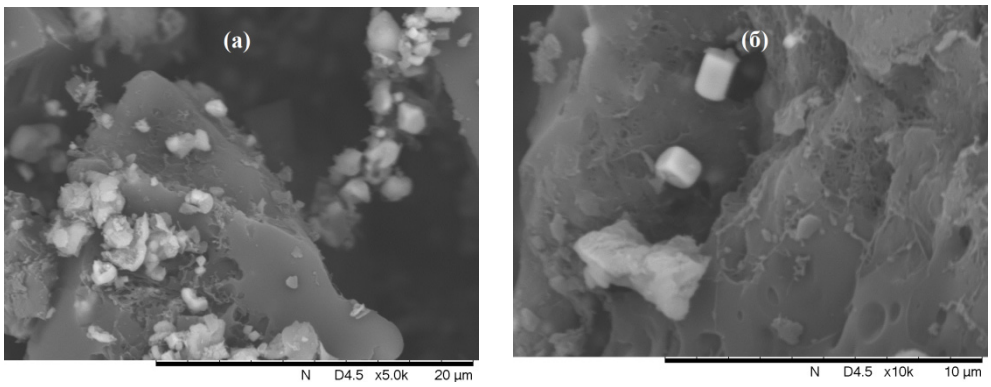


Рис. 1. *СЭМ изображения МЧ/ПДФА (а) и МЧ/НТ/ПДФА (б)*

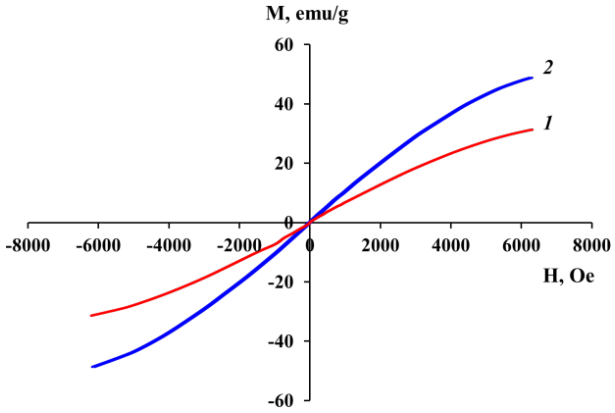


Рис. 2. *Намагниченность МЧ/ПДФА (1) и МЧ/НТ/ПДФА (2)*

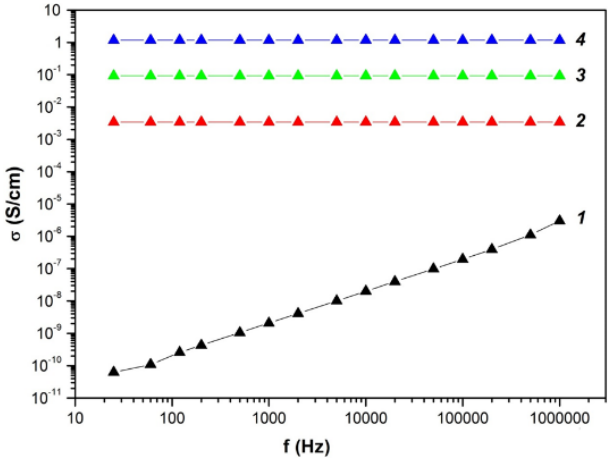


Рис. 3. *Электропроводность ПДФА (1), МЧ/ПДФА (2) и МЧ/НТ/ПДФА при [НТ] = 3 (3) и 10 % масс. (4)*

рида в отсутствии и присутствии НТ в аргоне при 450–600 °С совместно протекают реакции: роста полимерной цепи ПДФА за счет поликонденсации олигомеров дифениламина, дегидрирования фениленаминовых звеньев и восстановления металлов под действием выделяющегося водорода с образованием МЧ.

Восстановление металлов до Co–Fe подтверждено методом РФА. На дифрактограммах нанокомпозитов идентифицируются пики отражения частиц Co–Fe, соответствующие твердому раствору [2].

По данным СЭМ в нанокомпозитах МЧ/ПДФА и МЧ/НТ/ПДФА образуются частицы как прямоугольной, так и сферической формы (рис. 1) с размерами 400–900 нм для МЧ/ПДФА и 450–1600 нм для МЧ/НТ/ПДФА. Согласно результатам ПЭМ в нанокомпозитах также образуется смесь частиц с размерами 8–30 нм (МЧ/ПДФА) и 23–50 нм (МЧ/НТ/ПДФА).

Намагниченность насыщения наноматериалов растёт с увеличением концентрации металлов и в зависимости от условий синтеза достигает значений 14,99–31,32 emu/g для МЧ/ПДФА и 29,48–48,84 emu/g для МЧ/НТ/ПДФА. Константа прямоугольности петли гистерезиса составляет $\kappa_п$ = 0,003–0,011 (МЧ/ПДФА) и $\kappa_п$ = 0,011–0,018 (МЧ/НТ/ПДФА) (рис. 2).

Наноматериалы имеют слабую зависимость электропроводности от приложенной частоты, что объясняется достижением порога перколяции. Электропроводность нанокомпозитов растёт за счёт присутствия как МЧ, так и НТ и достигает $3{,}42 \cdot 10^{-3}$ См/см для МЧ/ПДФА и 1,16 См/см для МЧ/НТ/ПДФА (рис. 3).

Полученные нанокомпозиты МЧ/ПДФА и МЧ/НТ/ПДФА являются термостабильными: на воздухе 50 %-ая потеря массы наноматериалов происходит при 660 и 580 °С соответственно, а при 1000 °С остаток составляет 20 и 18 % соответственно. В аргоне в нанокомпозитах происходит постепенная потеря массы и при 1000 °С остаток составляет 77 % для МЧ/ПДФА и 71 % для МЧ/НТ/ПДФА.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. *Orlov A. V., Ozkan S. Zh., Bondarenko G. N., Karpacheva G. P. // Polym. Sci. B., 2006. – V. 48. – № 1–2. P. 5–10.*
2. *Ozkan S. Zh., Karpacheva G. P., Dzidziguri E. L., Chernavskii P. A., Bondarenko G. N., Efimov M. N., Pankina G. V. // Polym. Bull., 2017. – V. 74. – № 8. – P. 3043–3060.*

МЕЗОПОРИСТНЫЕ НАНОТРУБКИ ДОПИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ $Na_2Ti_3O_7$: СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Б. Подгорбунский, Д. П. Опра

Институт химии ДВО РАН

690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159, defrag_2008@mail.ru

Тройные оксиды из систем $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (где A=Li, Na, K; n=2–9) находятся в центре внимания исследователей в силу потенциальных технологических применений в различных областях. В частности, соединения трититаната натрия $Na_{2-x}M_xTi_3O_7$ (M=H, Li, Cu, Fe) могут быть использованы при разработке ионообменников, фотокатализаторов, электродов для натрий-ионных аккумуляторов, биоактивной керамики и сенсоров. Структура данных титанантов, состоящая из слоев $(Ti_3O_7)^{2-}$, удерживаемых вместе ионами Na^+ обеспечивает хорошую химическую стабильность даже в сильных щелочных или кислых условиях. Работы по исследованию ионнозамещенного титаната натрия указывают на значительную взаимосвязь между стабильностью структуры получаемого титаната натрия (в т. ч. в виде нанотрубок) и свойствами химической связи. При этом вопросы синтеза наноструктур титанатов и подходы, требующие улучшения электрофизических свойств по-прежнему остаются актуальными. В частности, следует уделять внимание размеру и форме их частиц, пористости и удельной площади поверхности. В настоящей работе было изучено влияние легирования никелем на структурные и электрофизические свойства слоистой керамики $Na_2Ti_3O_7$, полученной в виде мезопористых нанотрубок с помощью импедансной спектроскопии и ЭПР-исследований.

Трититанат натрия, допированный никелем (1,2–6,9 ат. %), был получен путем гидротермальной обработки хлорида титана (IV) и хлорида никеля (II) в щелочной среде в присутствии перекиси водорода. Реакция протекала в герметичном реакторе-автоклаве с тефлоновой ячейкой при температуре 180 °C в течение 18 ч. Сравнение физико-химических свойств материалов проводили относительно исходного трититаната натрия, синтезированного в тех же условиях, но в отсутствие хлорида никеля (II). С использованием комплекса физико-химических методов исследования (СЭМ, ПЭМ, БЭТ/БДХ, РФЭС, ЭИС, ЭПР) установлено, что полученный материал представляет собой нанотрубки диаметром 30–50 нм, длиной несколько сотен нанометров и толщиной стенок 3–10 нм. Нанотубулярный состав представлен кристаллитами размером 14–12 нм, при этом никель успешно встраивается в решетку трититаната натрия. При внедрении ионов Ni^{2+} в межслоевое пространство в низких концентрациях, слои $(Ti_3O_7)^{2-}$ проявляют тенденцию к изгибу, сворачиваясь в нанотрубки; введение значительного количества никеля приводит к «упрощению» структуры и «разворачиванию» нанотрубок. Показано, что легирование трититаната натрия никелем приводит к подавлению роста кристаллитов при термообработке за счет образования связей Ni–O–Ti. Материалы характеризуется высокой удельной площадью поверхности ~120 $м^2/г$ и мезопористостью (объем пор ~0,2 $см^3/г$, средний диаметр пор – 5,1 нм). Спектры ЭПР никелевых смешанных трититанатов натрия подтверждают наличие кислородный вакансий, образование которых вызвано необходимостью сохранения зарядового баланса в решетке после частичного замещения ионов Ti^{4+} на Ni^{2+}. Внедрение ионов никеля в кристаллическую решетку $Na_2Ti_3O_7$ приводит к повышению электропроводности до 6 раз ($4{,}9 \cdot 10^{-4}$ См/см при внедрении 4,6 ат. % Ni^+) по сравнению с исходным материалом ($7{,}9 \cdot 10^{-5}$ См/см).

Таким образом, в работе представлены результаты синтеза и исследования мезопористых материалов с трубчатой наноструктурой на основе трититаната натрия, допированного нике-

лем. Установлено, что легирование улучшает проводящие свойства материала, что связано с образованием кислородных вакансий, возникающих в результате зарядовой компенсации неизовалентного замещения ионов Ti^{4+} ионами никеля. При этом никель, находящийся в избытке, встраивается в межслоевое пространство. К перспективным следует отнести дельнейшее исследование в качестве электродного материала для химических источников тока, в том числе, в условиях повышенной токовой нагрузки.

За помощь в обсуждении результатов и проведении исследований авторы выражают благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН, а именно, чл.-корр. РАН С. В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С. Л. Синебрюхову, д.х.н. В. В. Железнову, д.ф.-м.н., профессору А. Ю. Устинову, к.х.н. В. Ю. Майорову, к.х.н. В. Г. Курявому.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-73-10017). Часть экспериментальных данных получена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» Института химии ДВО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ $BaTiO_3$, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

А. А. Прач, Д. С. Дабаева, А. А. Волов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dsd12@tpu.ru

Титанат бария ($BaTiO_3$) уже более 60 лет вызывает практический интерес благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам при температурах вплоть до 120 °C [1], а также химической и механической стабильности. Керамика на основе титаната бария используется в качестве основного сегнетоэлектрического материала в конденсаторах [1, 3], преобразователях, термисторах и приводах [1–3], а также для производства устройств памяти [2].

Наиболее распространенными способами получения $BaTiO_3$ являются реакции оксидов или карбонатов в твердой фазе. Однако порошки, полученные этим методам, имеют большой разброс по размерам частиц, что ограничивает их использование при получении устройств, так как диэлектрические свойства снижаются.

Как правило, технология синтеза порошков оказывает значительное влияние на свойства керамики. Методы «мокрой» химии обладают такими преимуществами по сравнению с традиционным синтезом, как высокая чистота при низких температурах, возможность регулирования размера и формы, однородность частиц. Для синтеза фазово-чистого титаната бария используют такие методы, как золь-гель, со-осаждение, гидротермальный синтез и метод полимерных прекурсоров. Среди них метод Печини [2] или метод полимерных прекурсоров наиболее привлекателен своей простотой и возможностью поддержания начальной стехиометрии раствора.

Размер зерна и высокая чистота порошков играют важную роль в определении фазы, размера кристаллитов и диэлектрических свойств керамики $BaTiO_3$. Метод Печини используется для получения нано- или субмикрочастиц различных оксидов металлов. Он позволяет получить $BaTiO_3$ с высокой концентрацией кристаллической фазы, тогда как при твердофазном синтезе часто происходит формирование аморфной фазы. В зависимости от температуры прокаливания (>1000 °C) полиэфирной смолы может сильно разниться содержание тетрагональной фазы [3].

Таким образом, целью данной работы является синтез нанопорошка титаната бария методом Печини и исследование электрофизических свойств керамики на его основе.

Для получения титаната бария в раствор солей металлов добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Раствор упаривали до образования прозрачной смолы. Обжиг смолы при 300 °C в течение 2 ч привел к получению твердой резиноподобной массы черного цвета, которую прокаливали при 900 °C в течение 8 часов.

После отжига к порошку добавляли связующее (12 мас. %) и прессовали при давлении

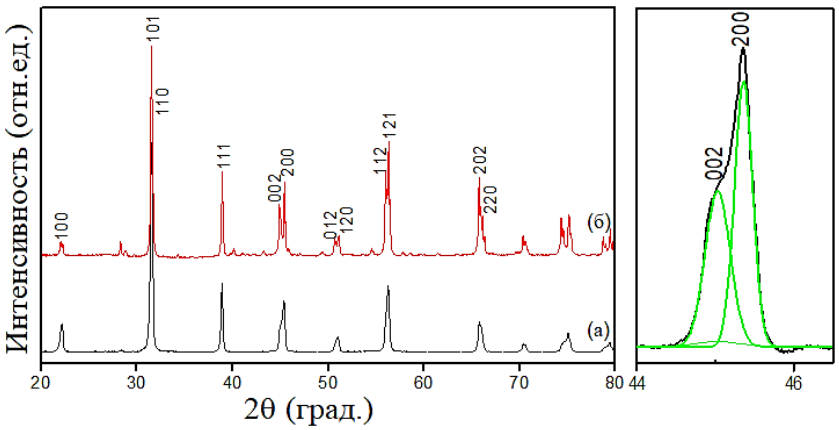


Рис. 1. *Рентгенограммы (а) порошка, (б) керамики $BaTiO_3$ и характеристичный участок с расщепленными рефлексами (002)/(200)*

3 МПа в форме таблеток. Образцы отжигали на воздухе при 1350 °С в течение 3 ч.

Средний размер частиц порошка находится в диапазоне от 100 до 350 нм, а зерен керамики – в пределах от 5 до 10 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 1) свидетельствуют о преимущественном образовании тетрагональной фазы $BaTiO_3$.

Поляризацию проводили при 6 кВ/мм в силиконовом масле при температуре 115 °С в течение 30 мин. Значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} были измерены спустя стуки после поляризации при комнатной температуре.

Среднее значение пьезомодуля d_{33}, полученной керамики составляет 140±3 пКл/Н при комнатной температуре. Значение относительной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре достигает значения ε=4991. Петля диэлектрического гистерезиса не достигает насыщения при напряженности электрического поля 13,53 кВ/см из-за большого влияния токов утечки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021).

Список литературы

1. *Markovska I., Georgiev D., Yovkova F. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2021. – V. 56. – № 1. – P. 161–166.*
2. *Fernández, C., Rivera, E., Rodríguez-Páez J. E. // Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, 2010. – V. 49. – № 6. – P. 399–404.*
3. *Wu Y. T., Wang X. F., Yu C. L., Li E. Y. // Materials and Manufacturing Processes, 2011. – V. 27. № 12. P. 1329–1333.*

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТАХ $MnFe_2O_4/(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$

А. А. Прач, А. Ю. Рыбаченко, А. А. Волов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

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

При помещении слоистой структуры, состоящей из пьезоэлектрического и магнитострикционного слоя, в переменное магнитное поле Н наблюдается прямой магнитоэлектрический эффект (МЭ) за счет деформации магнитного слоя (эффект магнитострикции), которая вследствие микронапряжений в сегнетоэлектрическом слое приводит к формированию зарядов и возникновению электрического поля на поверхности композита [1]. Механическое взаимодействие между пьезоэлектрическими и магнитострикционными слоями, сильно зависит от выбора материала

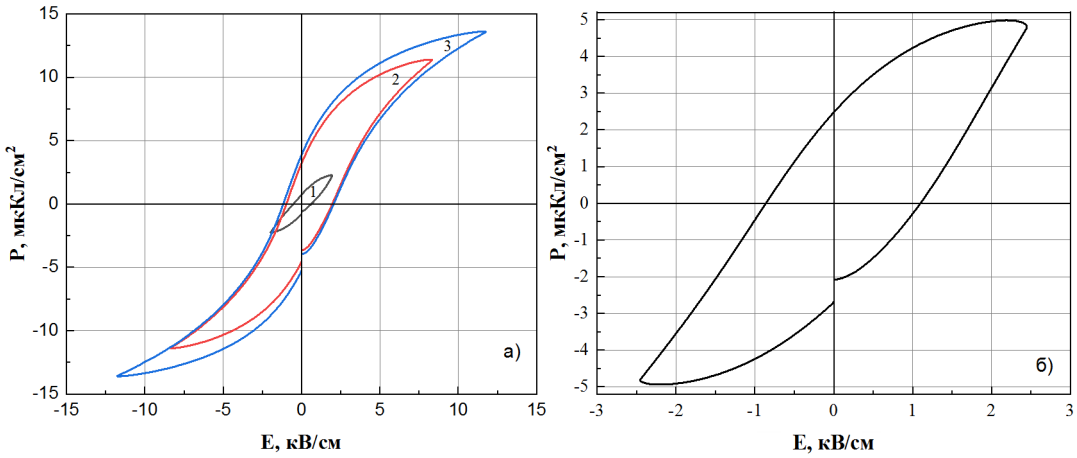


Рис. 1. *Петля гистерезиса (а) поляризованной керамики при напряжении 1) 0,4, 2) 1,7, 3) 2,4 кВ, (б) керамики до поляризации*

композита. В качестве магнитострикционного материала с большими значениями магнитострикции и низкими значениями магнитной анизотропии распространены металлические сплавы (пермендюр, пермаллой) и различные виды ферритов ($CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$).

Целью данной работы является исследование магнитоэлектрического эффекта в слоистой структуре магнитострикционного материала феррита марганца и пьезоэлектрического цирконата-титанта бария-кальция (BCZT).

Наноразмерный порошок феррита марганца (MFO) был получен гидротермальным синтезом с использованием хлоридов железа и марганца при 200 °C в течение 3 ч. Конечный продукт промывали деионизированной водой и этанолом до нейтрального pH, смешивали со связующим, прессовали и отжигали при 1000 °C в течение 2 ч.

Порошок BCZT получали механохимическим синтезом в планерной шаровой мельнице. Помол осуществлялся в течение 12 ч. при скорости 250 об/мин. Полученную смесь прокаливали при 1100 °C в течение 5 часов и смешивали со связующим, прессовали и отжигали при температуре 1450 °C в течение 3 часов.

После поляризации пьезокерамический слой BCTZ склеивали с MFO при помощи проводящего серебряного клея.

Распределение частиц порошка BCZT по размеру является бимодальным с максимумами по размерам частиц в диапазонах 200 и 800 нм. Средний размер зерен керамики находится в диапазоне от 10 до 12 мкм. Полученные наночастицы MFO имели сферическую форму и средний диаметр 74 ± 16 нм.

Среднее значение пьезомодуля d_{33} при комнатной температуре, полученной керамики, составляет 342 ± 11 пКл/Н. Петля диэлектрического гистерезиса керамики BCZT выходит на насыщение при напряженности электрического поля (E) 11,82 кВ/см, со значением коэрцитивной силы 2,06 кВ/см. Поляризация насыщения ($P_{нас}$) изменяется от 2,24 до 13,61 мкКл/см^2, остаточная поляризация ($P_{ост}$) от 0,72 до 3,87 мкКл/см^2. Производилось измерение относительной диэлектрической проницаемости в диапазоне температур от 30 до 120 °C, максимальное значение $\varepsilon_м = 15451$ установлено при температуре 110 °C. Значение максимальной запасенной электрической энергии равно $J_{запас} = 115{,}13$ мДж/см^3 при КПД = 72 %.

Значения магнитоэлектрического коэффициента (α) в плоскости образца и по нормали к плоскости образца соответственно равны 0,05 и 0,07 В/Э • см.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021).

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований директору НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» МИРЭА за помощь в проведении исследований Фетисову Ю. К.

Список литературы

1. *Носов А. П. и др. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Магнитоэлектрический эффект в ламинатных структурах с композитными магнитострикционными слоями на основе структур аморфная лента/тонкая пленка Fe–Co–Ga //. – 2016. № 4 часть 5. – С. 880–883.*

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

А. Прядко

Научный руководитель – д.т.н., доцент Р. А. Сурменев

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

Магниточувствительные биоматериалы представляют собой класс материалов, позволяющих проводить неинвазивную целенаправленную и контролируемую стимуляцию клеток и тканей после имплантации с помощью внешнего магнитного поля. Магниточувствительные биоматериалы, представляют собой биосовместимые материалы, называемые матриксами, связанные физически и/или химически с магнитными частицами (МЧ), внедренными в материал или осажденными на него. Среди различных МЧ широко используются суперпарамагнитный магнетит (Fe_3O_4) и маггемит (γ-Fe_2O_3) благодаря их сильному магнетизму, химической стабильности в физиологических условиях и биосовместимости [1]. В качестве матриксов для внедрения МЧ используются природные и синтетические биосовместимы полимеры. Полиоксибутират (ПОБ) представляет собой пьезоэлектрический, термопластичный, биосовместимый и биоразлагаемый полимер, продуцируемый различными видами бактерий. Электроформование является эффективным методом синтеза изделий из полимеров с подходящими для биомедицинского применения свойствами, такими как высокое отношение площади поверхности к объему, малый размер межволоконных пор с высокой пористостью. Целью работы является получение магнитоактивных композитных скэффолдов на основе ПОБ с добавлением частиц магнетита (ЧМ) различного размера и химией

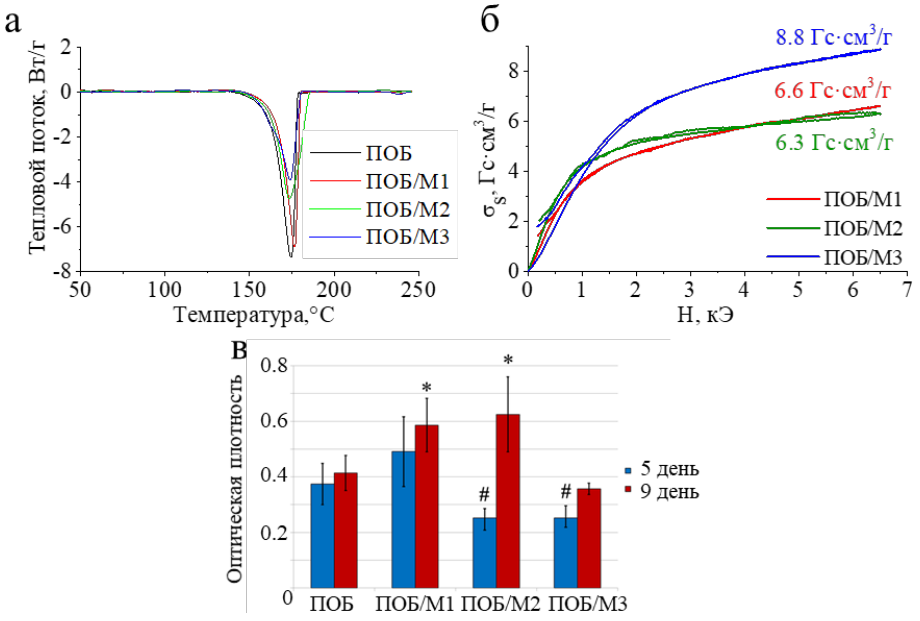


Рис. 1. *ДСК-кривые (а), кривые намагниченности насыщения (б) и результаты цитотоксичности (в) композитных скэффолдов*

Таблица 1. Значения кристалличности, намагниченности насыщения и цитокоцсичности композитных скэффолдов

Обозначение	Образец	X_c, %	σ_s, Гс•см^3/г
ПОБ	Скэффолды на основе ПОБ	56	
ПОБ/М1	Композитные скэффолды ПОБ с наночастицами Fe_3O_4, покрытыми лимонной кислотой	48	6.6±0.3
ПОБ/М2	Композитные скэффолды ПОБ с наночастицами Fe_3O_4	53	6.3±0.3
ПОБ/М3	Композитные скэффолды ПОБ с субмикрочастицами Fe_3O_4	38	8.8±0.5

поверхности и исследование влияния ЧМ на физико-химические свойства полимера.

ЧМ были получены методом соосаждения. Композитные скэффолды на основе ПОБ были получены методом электроформования. Типы, обозначения образцов, а также результаты расчета кристалличности и намагниченности насыщения сведены в таблицу 1.

Таким образом, композитные скэффолды с наночастицами магнетита являются наиболее перспективными, т. к. обладают высокой намагниченностью насыщения и не оказывают токсического воздействия на мезенхимальные стволовые клетки крыс.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю. Р. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект №20-63-47096).

Список литературы

1. *Ito A. et al. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles // Journal of bioscience and bioengineering, 2005. – V. 100. – № 1. – P. 1–11.*

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР $(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2/InP$ И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ

Н. Д. Пряхин, А. С. Ковалева, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет
394018, Россия, Воронежская обл., Воронеж, Университетская пл., 1, revan19_91@mail.ru

Исследования полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ и гетероструктур (ГС) на их основе в текущий момент обусловлены потребностями микроэлектронной промышленности, медицины и альтернативной энергетики. Процесс термообработки полупроводников в окислительной атмосфере является одним из наиболее экономичных и перспективных методов формирования тонкопленочных ГС с участием $A^{III}B^{V}$. Предварительное нанесение путём магнетронного напыления или центрифугирования наноразмерных слоев хемостимуляторов-модификаторов на поверхность $A^{III}B^{V}$ обеспечивает ускоренное окисидирование полупроводников и формирование пленок с заданными составом и свойствами [1].

Большой интерес вызывает влияние композитного хемостимулятора-модификатора $(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2$ [2, 3] на скорость процесса термооксидирования (ТО) InP.

В ходе эксперимента были сформированы образцы ГС $(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2/InP$. Наноразмерный слой TiO_2 (толщина порядка 30 нм) на поверхность InP (марки ФИЭ-1А) наносили методом магнетронного распыления (Angstrom engineering Covap II, кислородно-аргоновая атмосфера O_2+Ar). По методике соосаждения из раствора с последующим центрифугированием

Таблица 1. Толщина пленок (ЛЭ), сформированных на поверхности InP и ГС TiO_2/InP, $(Y_2O_3+Fe_2O_3)$/InP, $(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2$/InP и относительное ускорение роста пленок

Образец	Способ обработки	Начальная толщина слоя, нм	Толщина сформированной пленки, нм	Относительное ускорение, раз
TiO_2/InP	№ 2	35	53	0,50
$(Y_2O_3+Fe_2O_3)$/InP	№ 1	23	73	1,39
$(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2$/InP	№ 1	45	105	1,67
InP (эталон)	№ 2	5	41	–

(Centrifuge type MPW-31) [3] формировали на поверхности ГС TiO2/InP (толщина 16 нм) и чистого InP наноразмерный слой (толщина 25 нм) системы $(Y_2O_3+Fe_2O_3)$. Вследствие отжига в муфельной печи (SNOL 8.2/1100; режим 200 °C, 60 мин) толщина слоя уменьшилась на 2–3 нм вследствие испарения жидкого компонента, исходя из данных лазерной эллипсометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754, λ=632,8 нм) (табл. 1). Затем образцы подвергались ТО (МТП-2М-50-500; режим 530 °C, 60 мин) в атмосфере кислорода (скорость потока 30 л/ч). Так же в режиме № 1 (отжиг (200 °C, 60 мин) + ТО (530 °C, 60 мин)) прошли обработку образцы ГС $(Y_2O_3+Fe_2O_3)$/InP, и в режиме № 2 (ТО (530 °C, 60 мин)) – образцы ГС TiO_2/InP и чистый InP (эталон).

Для определения эффективности воздействия $(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2$ и других хемостимуляторов-модификаторов на процесс термооксидирования InP был произведен расчет относительного ускорения роста оксидных пленок по формуле (1) [1]:

$$b=\frac{\Delta d_{Me_xO_y/A^3B^5}}{\Delta d_{A^3B^5}} \quad (1)$$

Исходя из данных (табл. 1) очевидно, что совместное действие слоев феррита иттрия и диоксида титана оказывает больший эффект на скорость процесса ТО InP, по сравнению с их раздельным воздействием (разница ~ в 1,2 раза для $(Y_2O_3+Fe_2O_3)$ и в 3 раза для TiO_2).

Таким образом можно сделать вывод об эффективности использования слоев композитного хемостимулятора-модификатора $(Y_2O_3+Fe_2O_3)/TiO_2$ для ускорения процесса ТО InP. Относительное ускорение составило порядка 60 %, чего не наблюдалось для ГС TiO_2/InP, подвергнутой предварительной ИФО и ТО в аналогичном режиме (ускорение составляло 24 % [2]).

Список литературы

1. *Миттова И. Я., Барков К. А., Терехов В. А., Сладкопевцев Б. В., Самсонов А. А., Томина Е. В., Лукин А. Н. // Неорганические материалы, 2021. – Т. 57. – № 12. – С.1330–1336.*
2. *Ковалева А. С. [и др.] // IV Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань, 8–10 ноября 2021 г. – С. 245.*
3. *Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Миттова В. О., Tien Nguyen Anh, Копейченко Е. И., Хороших Н. В., Варначкина И. А. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 406–418.*

ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ СОЛЯМИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Е. А. Пунтусевичус, В. Н. Фомин, Д. Е. Айтбекова, А. Тусипхан, З. Б. Аканова,
В. В. Винник, И. Ф. Герелишин, Р. Р. Курбанов, Е. А. Фёдорова
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедры
химической технологии и нефтехимии М. И. Байкенов

Карагандинский Университет имени академика Е. А. Букетова
Казахстан, Караганда, ул. Университетская 28, office@ksu.kz

В нефтехимической промышленности пористые минералы, такие как силикатный хризотил-асбест, применяются в качестве носителей для катализаторов. Губчатая структура асбеста, состоящего из тончайших эластичных волокон, позволяет адсорбировать и крепко задерживать атомы внутри пор, а большая площадь поверхности гарантирует высокую активность данных атомов в химических реакциях [1].

Несложным и зарекомендовавшим себя методом нанесения катализатора на носитель является пропитка растворимыми солями. Катализаторы, изготовленные таким образом, содержат металл, находящийся внутри пор, а также диспергированный на поверхности носителя в виде маленьких кристаллов, разнообразного размера, которые очень стабильны и высоко активны [2].

При использовании соляной кислоты для данного метода происходят сопутствующие реакции вымывания магния (для замещения его металлами) и отмывки от всевозможных примесей хорошо сказываются на качестве получаемого катализатора.

Металлы практически полностью адсорбируются на поверхности, как показало фотоспектрометрического изучение фильтрата, после пропитки катализатора 83–98 % металла адсорбировалось.

Достоверный состав катализатора не может быть определен, поэтому чтобы получить катализатор заданного состава имеет смысл использовать математическое планирование эксперимента.

Одним из способов математического планирования является вероятностно детерминированное планирование эксперимента, основанное на применении латинских квадратов. использование латинских квадратов позволяет достигнуть сочетания каждого из уровней каждого из факторов с остальными только один раз [3].

Применяя ВДПЭ получены уравнения, описывающие влияние варьируемых факторов на состав катализатора:

$$Y=\frac{0{,}9164e^{0{,}002313X_2}(0{,}9711+0{,}04131\,\mathrm{Ln}X_1)(1{,}02+0{,}03398\,\mathrm{Ln}X_3)}{0{,}8864}$$

- описывает эксперимент для кобальта, с коэффициентами R = 0,9305 и tR = 15,507

$$Y=(1{,}121e^{-0{,}1449X_1}X_1^{\,0{,}07625}+ +0{,}9887e^{-0{,}001438X_2}X_2^{\,0{,}0008079}+ +0{,}8678e^{-0{,}004384X_3}X_3^{\,0{,}07234})-1{,}9482$$

- описывает эксперимент для никеля, с коэффициентами R = 0,831 и tR = 6,005

Фактор 1 – концентрация HCl, фактор 2 – концентрация никеля, фактор 3 – концентрация кобальта.

С полученными катализаторами была проведена реакция гидрирования бензотиофена в автоклавном реакции. Далее был проведен статистический анализ по результатам хроматографического исследования продуктов. Целевым продуктом считали этилбензол, а промежуточным 1, 2(2, 3; 1, 3)-дигидробезнотиофен. Построенные графики для концентрации кислоты и концентрации никеля показали возрастающую тенденцию, когда как для кобальта график проходил через минимум.

Общее уравнение по влиянию всех факторов на активность катализатора (с коэффициентами R = 0,9884 и tR = 95,82):

$$Y=\frac{0{,}6308e^{-0{,}8051X_1}X_1^{\,0{,}878}\;\dfrac{1}{3{,}722+0{,}09364X_2}\;0{,}04815e^{-0{,}1228X_3}X_3^{\,1{,}261}}{0{,}04376}$$

Для подтверждения статистических данных и повторяемости эксперимента были проведены контрольные опыты с катализаторами полученными по оптимальным параметрам согласно полученным результатам.

Список литературы

1. *Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. – 390 с.*
2. *Synthesis of Solid Catalysts / Ed. K. P. de Jong. – Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, 2009.*
3. *Берикашвили В. Ш. Статистическая обработка данных, планирование эксперимента и случайные процессы В. Ш. Берикашвили, С. П. Оськин. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 164 с.*

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИЙ ХИТОЗАН-НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

К. Р. Рожнова, К. В. Апрятина
Научный руководитель – к.х.н., доцент К. В. Апрятина

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022, Россия, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23, kara.den.00@mail.ru

На протяжении многих лет использование антибиотиков в животноводстве распространенная практика. Негативным последствием является возникновение устойчивых к антибиотикам бактерий и генов резистентности как у животных, так и у людей. Самой ожидаемой альтернативой антибиотикам могут выступать бактерицидные элементы. Одним из таких элементов с антибактериальными свойствами является медь. Медь является эссенциальным элементом, принимает активное участие в построении многих жизненно важных белков, ферментов; участвует в процессах роста и развития клеток; помогает работе иммунной системы и обладает бактерицидными свойствами. Введение меди в виде наночастиц (НЧ) из-за их высокой физиологической активности может стать альтернативой антибиотикам, фактором стимуляции роста, и оказать иммуномодулирующее действие на организм.

Актуальной остается проблема стабилизации и проникновения НЧ меди из полости кишечника в кровь, доставка к различным органам и пролонгированное выделение в организме. Одним из путей решения этой проблемы является создание биологически активного препарата на основе хитозана – нетоксичного полимера с полифункциональными биологическими свойствами, способного выступать эффективной полимерной матрицей-стабилизатором НЧ и доставлять их в русло крови [1].

Целью данной работы являлось получение НЧ меди, стабилизированных хитозаном, микроволновым методом и исследование влияния различных конформаций макромолекул хитозана на размерные характеристики НЧ и стабильность их дисперсий.

НЧ меди синтезировали микроволновым методом в водно-кислотной среде с использованием восстановителя – аскорбиновой кислоты и хитозана, как стабилизатора. Прекурсором НЧ выступил дигидрат хлорида меди. Известно, что при концентрации pH среды ~3,6, макромолекулы хитозана находятся в конформации клубка, а при pH~4,8 – жесткого стержня [2]. Кинетику образования НЧ меди в растворах хитозана с разной конформацией контролировали спектрофотометрически по появлению и нарастанию интенсивности полос поглощения, соответствующих плазмонному резонансу НЧ меди (λ~585–600 нм) [3]. Сравнение полос плазмонного поглощения НЧ в данных растворах показало, что максимум полосы плазмонного поглощения НЧ, стабилизированных макромолекулами в конформации клубка (pH~3,6) смещается в наиболее коротковолновую область (рис. 1), по сравнению с НЧ меди, полученными в растворах с конформацией макромолекул – стержень. Известно, что чем больше максимум полосы плазмонного по-

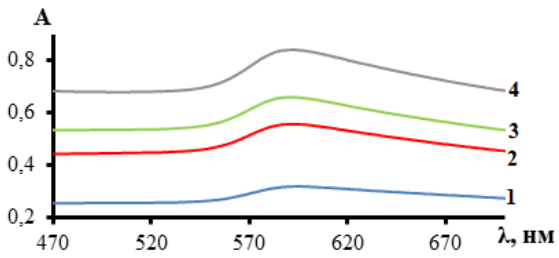


Рис. 1. *Полосы плазмонного поглощения НЧ меди, полученных в растворах хитозана с конформацией макромолекул – клубок* (pH~3,6): 1 – 30 с, 2 – 60 с, 3 – 90 с, 4 – 120 с; λ_{max} = 591 нм

глощения смещен в коротковолновую область, тем меньше размер НЧ.

По результатам рентгенофазового анализа образцов порошка композиции НЧ меди характеризуются средним размером ~30 нм. Электрофоретическим методом был определен дзета-потенциал исследуемых растворов, он составил ~60 мВ, что свидетельствует об агрегативной устойчивости полученных дисперсий НЧ.

Список литературы

1. *Камская В. Е. // Научное обозрение. Биологические науки, 2016. – № 6. – С. 36–42.*
2. *Apryatina K. V., Tkachuk E. K., Smirnova L. A. // Carbohydrate Polymers, 2020. – V. 235. – 115954.*
3. *Воробьев С. А. Дисс. ... канд. хим. наук. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2013. – 129 с.*

КОМПОЗИТНЫЙ ЭФФЕКТ В СУСПЕНЗИЯХ СМЕСИ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Д. С. Русакова[1], И. А. Павлова[1], Е. В. Макаров[1], Е. Ю. Пикалова[1,2], Е. Г. Калинина[1]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. Г. Калинина

[1]Институт электрофизики УрО РАН

620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, r.dasha.ds@yandex.ru

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

Материалы на основе допированного самарием диоксида церия $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9-\delta}$ (SDC) обладают высокой кислород-ионной проводимостью и перспективны для применения в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах [1]. Для формирования тонкопленочных слоев SDC электролита перспективным является применение метода электрофоретического осаждения (ЭФО) из суспензий порошкового материала [2]. Актуальным является исследование влияние добавки наночастиц в суспензию микроразмерных частиц вследствие возникновения эффектов многочастичного взаимодействия в условиях, когда толщина двойного электрического слоя (ДЭС) превосходит среднее расстояние между частицами, что может оказывать влияние на стабильность суспензии и значение ζ-потенциала [3]. Цель настоящей работы заключалась в изучении свойств композитной суспензии на основе смеси электролитных материалов различного дисперсного состава – микроразмерного порошка SDC_микро и нанопорошка SDC_нано, при варьировании содержания последнего. Были проведены исследования ζ-потенциала и pH в композитных суспензиях на основе смеси порошков электролитов и определено влияние режимов ЭФО на характер формирования покрытий.

Синтез порошка SDC_микро проводили глицин-нитратным методом. Удельная поверхность порошка SDC_микро, определенная методом БЭТ (СОРБИ N 4,1, Meta, Россия), составила 12 м^2/г. Согласно данным РФА (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Япония), образец порошка SDC_микро был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой Fm-3m (225) с параметром решетки a = 5,4305 (1) Å. Порошок SDC_нано (83 м^2/г) был получен методом лазерного испарения с последующей конденсацией. По данным РФА, нанопорошок электролита являлся однофазным и характеризовался кубической структурой (Fm-3m (225)) и параметром решетки a = 5,429 (3) Å (ОКР = 18 (2) нм). Композитные суспензии концентрацией 10 г/л на основе смеси порошков SDC_микро и SDC_нано, при варьировании доли SDC_нано в диапазоне от 0 до 50 масс. %, готовили по точной навеске порошков в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) с последующей ультразвуковой обработкой (УЗО, ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Россия). Измерение ζ-потенциала и pH в суспен-

зиях проводили с помощью анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США).

Обнаружена тенденция повышения ζ-потенциала при увеличении содержания порошка SDC_нано от исходного значения +6 мВ (0 масс. % SDC_нано) до +25…+28 мВ (30–50 масс. % SDC_нано), при этом суспензии характеризовались кислой средой (pH = 2,5–4,8). Электрофоретическое осаждение из композитных суспензий SDC_микро/SDC_нано проводили при постоянном напряжении (10–100 В) в течение фиксированного времени (1 мин) в ячейке с вертикально расположенными электродами из никелевой фольги. Покрытия, полученные из суспензии на основе SDC_микро (0 масс. % SDC_нано), характеризовались неоднородностью и образованием несплошных участков. Установлено, что введение добавки порошка SDC_нано не только увеличивает ζ-потенциал, но и улучшает однородность и сплошность получаемых слоев. Толщина покрытий, полученных из композитных суспензий, характеризовалась нелинейной зависимостью от приложенного напряжения при проведении ЭФО. Установлено, что при увеличении содержания добавки порошка SDC_нано развитие трещин в образцах происходит при меньшем напряжении ЭФО. Показано, что введение добавки SDC_нано в состав композитной суспензии позволяет осуществлять стабильный процесс ЭФО и получать сплошные покрытия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-00066, https://rscf.ru/project/22-23-00066/.

Список литературы

1. *Pikalova E. Yu., Murashkina A. A., Maragou V. I., Demin A. K., Strekalovsky V. N., Tsiakaras P. E. // International Journal of Hydrogen Energy, 2011. – V. 36. – P. 6175–6183.*
2. *Калинина Е. Г., Пикалова Е. Ю. // Успехи химии, 2019. – Т. 88. – № 12. – С. 1179–1219.*
3. *Kovalchuk N. M., Johnson D., Sobolev V., Hilal N., Starov V. // Advances in Colloid and Interface Science, 2019. – V. 272. – P. 102020.*

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПРОВОДАХ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЛИНИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРОННОГО РАЗРЯДА

А. Е. Рябиков, Ю. И. Долгова, А. И. Мамаев
Научный руководитель – д.х.н., директор НИОЦ «Микроплазменные технологии» А. И. Мамаев
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

Воздушные линии электропередач (ВЛЭП) являются наиболее распространенным способом передачи электроэнергии. С ростом потребления растет потребность в создании электрических линий высоких и сверхвысоких напряжений, эксплуатация которых сопровождается явлением коронного разряда.

В электроэнергетике коронный разряд – негативный фактор. Это явление является причиной возникновения значительных потерь электроэнергии при передаче. Накопленный опыт по наблюдению за состоянием ВЛЭП в ходе эксплуатации позволяет говорить о том, что на возникновение коронного разряда оказывают такие факторы, как погодные условия, геометрические характеристики линии, состояние поверхности проводов. При этом потери значительно возрастают при неблагоприятных погодных условиях (дождь) и изменении поверхности проводов (изморозь, загрязнения, дефекты). Это привело к появлению большего числа работ, связанных с модифицированием структуры поверхности проводящих конструкций. Удобным для применения в этом плане становится метод микроплазменного оксидирования. Он позволяет менять поверхность алюминиевых проводов ВЛЭП, создавая керамикоподобные пленки с высокой электрической прочностью, высокой стойкостью к атмосферным воздействиям. Кроме того, наличие открытой пористости позволяет атмосферным осадкам не оседать на поверхности покрытия, а проникать к границе с

проводом и участвовать в электрохимических превращениях, образуя непроводящие электрический ток продукты.

Покрытия наносились с использованием импульсного источника питания BOY-1, на модельные образцы из алюминиевых стержней диаметром 5,5 мм и длиной 120 см. На коронирование данные образцы испытывали на установке с максимальным рабочим напряжением 100 кВ на базе инженерной школы энергетиков ТПУ. Каждый из пяти образцов получен при одинаковом напряжении (U) и длительности импульса (τ), но разном времени обработки (t).

Из результатов испытаний видно, что покрытие способно значительно уменьшать потери электроэнергии в условиях коронирования на влажной поверхности провода (рисунок 1). При этом в зависимости от режима ведения процесса (в данном случае, времени нанесения) характеристики могут изменяться. Варьирование режима процесса приводит к изменению количества и структуры пор. Увеличение доли сквозных пор приводит к тому, что капли жидкости на покрытии попадают внутрь пор до границы с проводом и участвуют в электрохимических превращениях без образования проводящих ток продуктов. Таким образом, использование метода микроплазменного оксидирования позволяет формировать защищающие от коронного разряда покрытия, характеристиками которых можно управлять, изменяя состав электролита для обработки и режимы ведения процесса.

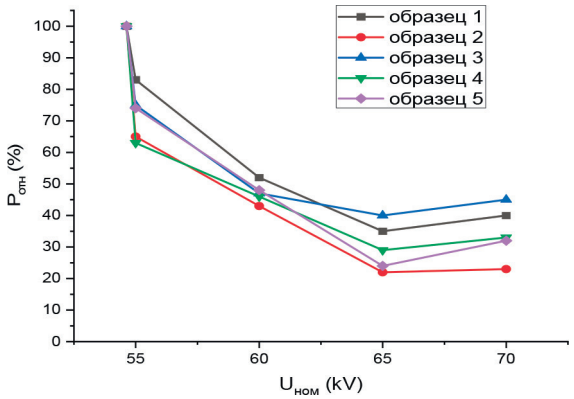


Рис. 1. *Зависимость относительных потерь мощности (P, %) от номинального напряжения ($U_{ном}$, кВ) высоковольтной испытательной установки при испытании проводов с покрытием (влажный провод)*

Благодарим профессора Важова В. Ф. и старшего преподавателя Старцеву Е. В. инженерной школы энергетики ТПУ за помощь при проведении измерений и предоставлении оборудования для испытаний.

Список литературы

1. *Мамаев А. И., Мамаева В. А., Бориков В. Н., Дорофеева Т. И. // Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Изд. Томского университета, 2010. – 360 с.*
2. *Мамаев А. И., Мамаева В. А., Коленчин Н. Ф. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2015. – Т. 58. – № 8. – С. 17–23.*
3. *Мамаев А. И., Мамаева В. А., Долгова Ю. Н., Рябиков А. Е. // «Известия вузов. Физика», 2022. – № 1. – Т. 65.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЕН, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ МУНТ

Д. И. Рябова, Р. Р. Власов, О. В. Краснов
Научный руководитель – к.х.н., доцент С. А. Рябов

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603057, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, dasha.ryabova2017@yandex.ru

Проблема разработки модифицированных крупнотоннажных полимерных материалов сегодня актуальна как никогда ввиду непрерывного возрастания требований, предъявляемых к функциональным свойствам подобных продуктов.

Одним из наиболее перспективных путей разрешения данного вопроса является получе-

ние полимерных материалов, модифицированных наноразмерными наполнителями.

Исходя из широко представленных в литературе данных, существует множество различных нанонаполнителей, большинство на данный момент еще не находят широкого промышленного применения.

Многостенные углеродные нанотрубки являются цилиндрическим наноразмерным наполнителем, обладающим крайне низкой плотностью, а также высокой удельной поверхностью, прочностью на разрыв и очень высоким значением модуля Юнга [1].

Принимая во внимание уникальные свойства нанонаполнителей данного типа, можно предположить, что полученные с добавлением определенного количества МУНТ композиционные материалы будут обладать повышенными теплофизическими, физико-механическими и иными крайне важными для подобных продуктов функциональными свойствами [2].

В ходе выполнения данного исследования была получена серия жестких композиционных пен типа полиуретан-фМУНТ. В качестве химически функционализированных многостенных углеродных нанотрубок использовались МУНТ, модифицированные карбоксильными группами (кМУНТ). Подобная химическая модификация углеродных нанотрубок позволяет в значительной степени улучшить свойства итогового материала, предотвращая агрегацию наночастиц [3].

Увеличение термической устойчивости полученных композиционных пен было доказано при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Изменение упорядоченности структуры ячеек пены и равномерность распределения кМУНТ в полимерной матрице были оценены с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Улучшение прочностных характеристик полученных материалов было доказано посредством проведения испытаний на сжатие.

Установлено, что равномерное распределение МУНТ по всему объему композиции, используемой для получения пен, приводит к уменьшению среднего размера ячеек получаемого пенопласта.

На основании полученных данных можно утверждать, что улучшение физико-механических и теплофизических свойств полученных композиционных материалов обусловлено в первую очередь улучшением морфологии ячеистой структуры вспененных нанокомпозитов.

Исходя из полученных результатов, жесткие полиуретановые нанокомпозиционные пены, модифицированные карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками, при условии их равномерного распределения по всему объему композиции, обладают значительно улучшенными теплофизическими и физико-механическими свойствами, что обеспечивает им широкий диапазон возможных областей применения.

Список литературы

1. *Ciecierska E., Jurczyk-Kowalska M., Bazarnik P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim, 2016. – Vol. 123. – Issue 1. – P. 283–291.*
2. *Burgaz E. Polymer nanocomposites. Springer International Publishing, 2016. – 351 p.*
3. *M. Bandarian, A. Shojaei, A. M. Rashidi // Polym. Int., 2011. – Vol. 60. – Issue 3. – P. 475–482.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АЗОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГРАФЕНЕ

Т. А. Сапежинская
Научный руководитель – н.с. Н. Г. Бобенко

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

Институт Физики Прочности и Материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, litanyaalex@gmail.com

Графен представляет собой материал, структура которого может настраиваться путем облучения, отжига, функционализации, легирования и др. [1]. Среди различных методов модификации структуры материала особое место занимает азотирование, так как внедрение азота в графеновую матрицу может привести к изменению типа проводимости с металлического на полупроводниковый, повышению электрокаталитической активности и другим изменениям электрофизических свойств [2, 3].

При облучении и отжиге азотированного графена происходит перераспределение азотных дефектов в структуре материала. Целью настоящей работы является определение энергетической выгоды перехода одних конфигураций азота в другие и определение наиболее устойчивой конфигурации. Исследования проводились с использованием метода функционала электронной плотности.

Был исследован графен с различными типами азотных дефектов: замещение, пиридиновый и пиррольный (Рисунок 1). Для рассмотрения была выбрана ячейка 5×5 (50 атомов углерода), обеспечивающая адекватные результаты для адсорбции азота на поверхность графена [4, 5]. Расчёты были выполнены с использованием открытого ПО Quantum Espresso в рамках приближений LDA и GGA с использованием соответствующих псевдопотенциалов. Для анализа использовалась сетка из $7 \times 7 \times 1$ числа k-точек. Энергия обрезания составила $1{,}19 \cdot 10^{-16}$ Дж. Получены равновесные параметры решетки, проведена релаксация структуры азотированного графена, рассчитаны полные энергии системы и энергии связи азот-углерод для разных типов дефектных комплексов (Таблица 1).

Результаты расчетов показали, что все энергии связи отрицательны, что подтверждает стабильность всех 3 типов азотных дефектов. Минимальное значение энергии связи для азота замещения свидетельствует о том, что он наиболее устойчив из всех рассмотренных азотных комплексов. Максимальная энергия связи пиррольного азота указывает на то, что данный тип дефекта может удаляться с поверхности графена или переходить в другие, более стабильные, конфигурации при различных постобработках (отжиг, облучение и др.). Данные результаты подтверждаются экспериментальными данными [6], где исследовано влияние отжига и облучения на перераспределение азотных дефектов в графеновой поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002.

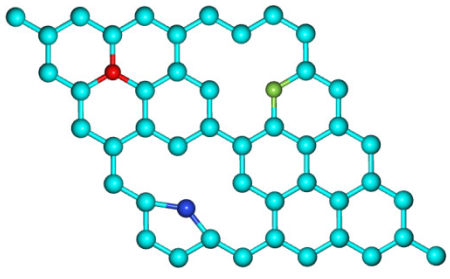


Рис. 1. *Фрагмент графеновой плоскости с азотом замещения (красный), пиридиновым (зеленый) и пиррольным (синий)*

Таблица 1. Результаты расчётов энергии связи отрелаксированных структур азотированного графена

Тип дефекта	Замещение	Пиридиновый	Пиррольный
$E_{св}$, 10^{-18} Дж	–2,415	–1,783	–0,682

Список литературы

1. *Kumar S., Dr. Tripathi A., Singh F. [et al.] // Nano Lett., 2014. – V. 9. – № 126.*
2. *Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J. // Science, 2008. – V. 321. – № 5887. – P. 385–388.*
3. *Zhao L., He R., Rim K. T. [et al.] // Science, 2011. – V. 333. – № 6045. – P. 999–1003.*
4. *Skowron S. T., Lebedeva I. V., Popov A. M. [et al.] // Chem. Soc. Rev., 2015. – V. 44. – P. 3143–3176.*
5. *El-Barbary A. A., Telling R. H., Ewels C. P [et al.] // Phys. Rev. B., 2003. – V. 68. – № 14.*
6. *Bobenko N. G., Bolotov V. V., V. E. Egorushkin [et al.] // Carbon, 2019. – V. 153. – P. 40–51.*

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИТРУСОВОГО ПЕКТИНА И ИОНОВ МЕДИ

А. Сарр, Э. И. Мамедов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. Н. Калмыкова

Липецкий государственный технический университет
398055, Липецкая область, г. Липецк, Московская ул., д. 30, veter1407@rambler.ru

Комплексы полисахаридов с неорганическими веществами, анионами и катионами привлекают внимание исследователей для создания медицинских препаратов с контролируемым высвобождением, более низкой токсичностью и сохранением антимикробных свойств [1].

На основе пектиновых полисахаридов все более активно синтезируются модифицированные макромолекулы, наночастицы, нанокомпозитные биосовместимые материалы различного состава, создаются эмульсии, гели, липосомы, пленки, капсулы и прочие комплексы на их основе для более широкого практического использования.

Одним из перспективных полисахаридов, применяемых в качестве полимера-носителя является пектин, обладающий целым рядом уникальных свойств: высокой совместимостью с тканями живых организмов, отсутствием токсичности, способностью к комплексообразованию. К числу наиболее характерных свойств пектинов относится их способность к комплексообразованию с ионами s-, p- и d-металлов [2]. Взаимодействие с d-металлами мало изучено, поэтому в качестве металлической составляющей целесообразнее использовать биогенные металлы – микроэлементы, играющие важную роль в балансе важнейших процессов в живых организмах.

Целью настоящего исследования являлось получение цитрусового пектинового металлокомплекса с ионами меди и его предварительная характеристика методом оптической микроскопии.

Синтез полисахаридного металлокомплекса с Cu^{2+} осуществлен по методике, описанной в работе [3]. Оптическую микроскопию полученных комплексов выполняли с использованием микроскопа «Альтами МЕТ 1Т».

В качестве исходного лиганда для получения комплексов использована натриевая соль деэтерифицированного пектина – пектат натрия со 100 % степенью солеобразования [3].

По данным оптической микроскопии (рис. 1) можно отметить различия металлокомплексов натрия и меди с пектиновыми молекулами.

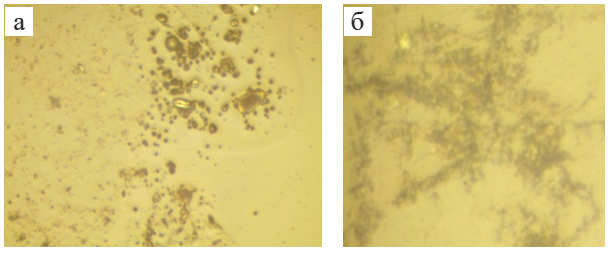


Рис. 1. *Микрофотографии пектата натрия (а) и пектинового металлокомплекса с ионами меди (б)*

Пектат натрия (а) имеет более аморфный характер полученных комплексов, а композит с медью (б) характеризуется более упорядоченными линейными структурами с вкраплениями зон голубого цвета вдоль макромолекул, что указывает на присутствие ионов меди.

Отдельную благодарность выражаем к.т.н., доценту кафедры нанотехнологий Липецкого государственного технического университета Тарасовой Наталье Владимировне за любезно предоставленный оптический микроскоп.

Список литературы

1. *Мударисова Р. Х., Куковинец О. С., Сагитова А. Ф. // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность, 2019. – С. 1097–1103.*
2. *Миронов В. Ф. Карасева А. Н., Цепаева О. В., Выштакалюк А. Б., Минзанова С. Т., Морозов В. И., Карлин В. В., Юнусов Э. Р., Миндубаев А. З. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, 2003. – № 3. – С. 45–50.*
3. *Дойникова А. И. ВКР Выделение свекловичного пектина. Получение пектиновых металлокомплексов с ионами железа. – Казань: ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2020. – 122 с.*

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ ИЛИ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА

Д. В. Семенов[1], Е. В. Саломатина[1], А. В. Пикулин[2], Л. А. Смирнова[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Саломатина

[1]Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, d.semenov_52@mail.ru

[2]Институт прикладной физики РАН
603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46, pikulin@ufp.appl.sci-nnov.ru

Получение и изучение свойств полимерных нанокомпозитов, содержащих наночастицы (НЧ) металлов (в частности Au, Ag), в настоящее время являются одной из интенсивно развивающихся областей науки о материалах. Нанокомпозиты в зависимости от размера НЧ в них находят широкий спектр применения – от биомедицинских приложений, каталитических систем до устройств оптической записи информации. В связи с этим контроль над размерами и формой НЧ является одной из главных задач при создании нанокомпозиционных материалов. Особое внимание в этом отношении привлекают амфифильные блок-сополимеры благодаря, с одной стороны, концентрации прекурсора для формирования НЧ лишь в гидрофильной части макромолекул, а с другой – способности последних к самоорганизации в селективных растворителях и в пленках в микроструктуры различной архитектуры.

В данной работе предложен новый способ получения амфифильных блок-сополимеров полистирола с гидрофильными мономерами – 4-винилпиридином (4ВП) или N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) методом радикальной полимеризации с использованием бифункциональных агентов передачи цепи – трихлорсилана и диметилхлорсилана, реакционная способность активных групп которых существенно отличается. Последовательно было проведено два процесса – на первой стадии гомополимеризация одного из мономеров в присутствии указанных агентов передачи цепи с образованием макромолекул, содержащих на конце реакционноспособные Si–Cl группы, которые на второй стадии при введении второго мономера противоположной полярности выступают как макропередатчики с образованием блок-сополимеров. Формирование блок-сополимеров доказано результатами гель-проникающей хроматографии (рис. 1(а)) и ИК-спектроскопии. Различная реакционная способность макрорадикалов в реакциях передачи цепи позволяет, варьируя последовательность стадий полимеризации полярного и неполярного мономеров, контролировать молекулярную массу блоков в сополимерах. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что природа гидрофильного блока и его молекулярной массы в блок-сополимерах со стиролом обуславливает особенности их структурной самоорганизации в пленках. Для сополимеров с 4ВП характерно образование шарообразных мицелл и везикул (Рис. 1 (б)), а в случае ДМАЭМ – вертикально ориентированная укладка ламелей канального типа.

Синтезированные блок-сополимеры с различной молекулярной массой и природой блоков были использованы в качестве стабилизаторов при формировании наночастиц (НЧ) Au в растворах и пленках при УФ-восстановлении

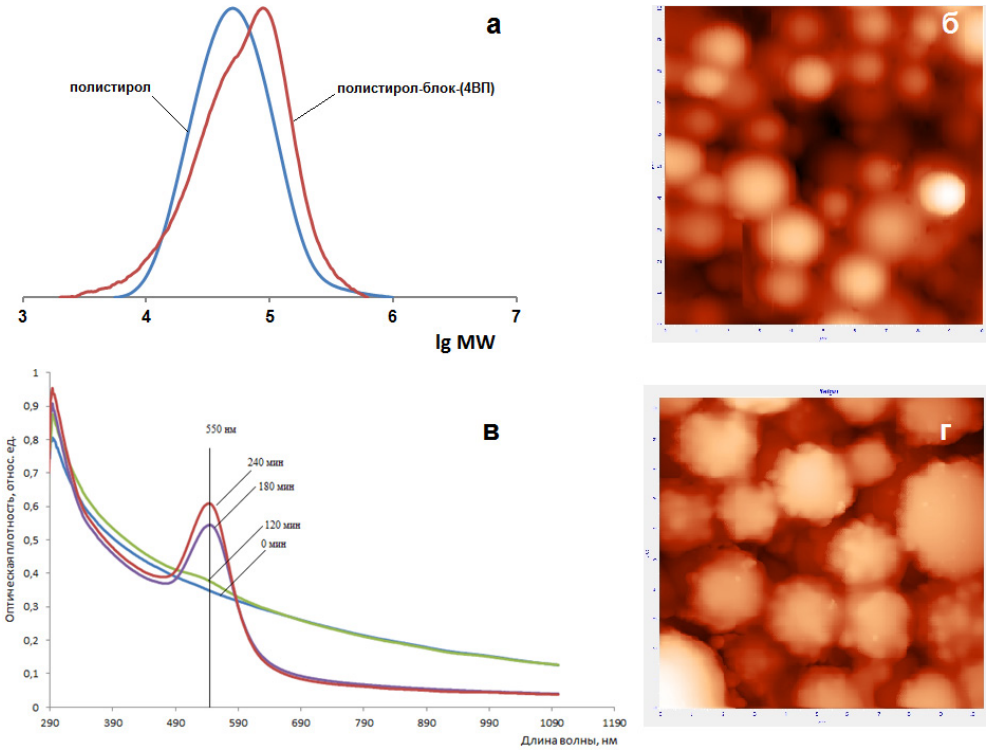


Рис. 1. *(а) Молекулярно-массовое распределение полистирола и его блок-сополимера с 4ВП; (в) изменение спектра плазмонного поглощения НЧ Au в пленке полистирол-блок-ДМАЭМ при УФ-воздействии на нее; (б) и (г) АСМ-изображения поверхности полистирол-блок-4ВП и композита на его основе с НЧ Au, соответственно*

Au^{3+} *in situ* из $HAuCl_4$. Спектрофотометрическим методом исследован процесс образования НЧ Au по появлению и нарастанию полосы плазмонного резонанса в области 500–550 нм (Рис. 1(в)). Установлено, что в сополимерах с 4ВП наночастицы Au имеют размер ~2 нм, с ДМАЭМ ~30 нм. Существенное влияние на размер и структуру наночастиц оказывает природа растворителя блок-сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 18-79-10262.

АНОРТИТСОДЕРЖАЩАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

М. А. Семеновых, О. А. Кунц
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н. К. Скрипникова
Томский государственный архитектурно-строительный университет
г. Томск, пл. Соляная, д. 2, semenovykhmark@gmail.com

Использование керамической продукции в области строительной индустрии является одним из актуальных и перспективных направлений на сегодняшний день. Керамический кирпич является декоративно выразительным, технологичным и экологичным строительным материалом [1]. В связи с этим актуальной областью научных исследований является модифицирование керамических материалов различными способами. Одним из таких способов является введение различных добавок и сырьевых компонентов в состав шихты [2, 3]. Добавление сырья, содержащего оксиды железа, позволяют несколько снизить температуру образования анортитовой фазы [4]. Введение в керамические образцы талька и дальнейший обжиг композиции при температуре 1100 °C способствовало образованию фазы анортита [5]. Таким образом, получение анортитсодержащих керамических материалов возможно при использовании кальций- и железосодержащих компонентов техногенного происхождения.

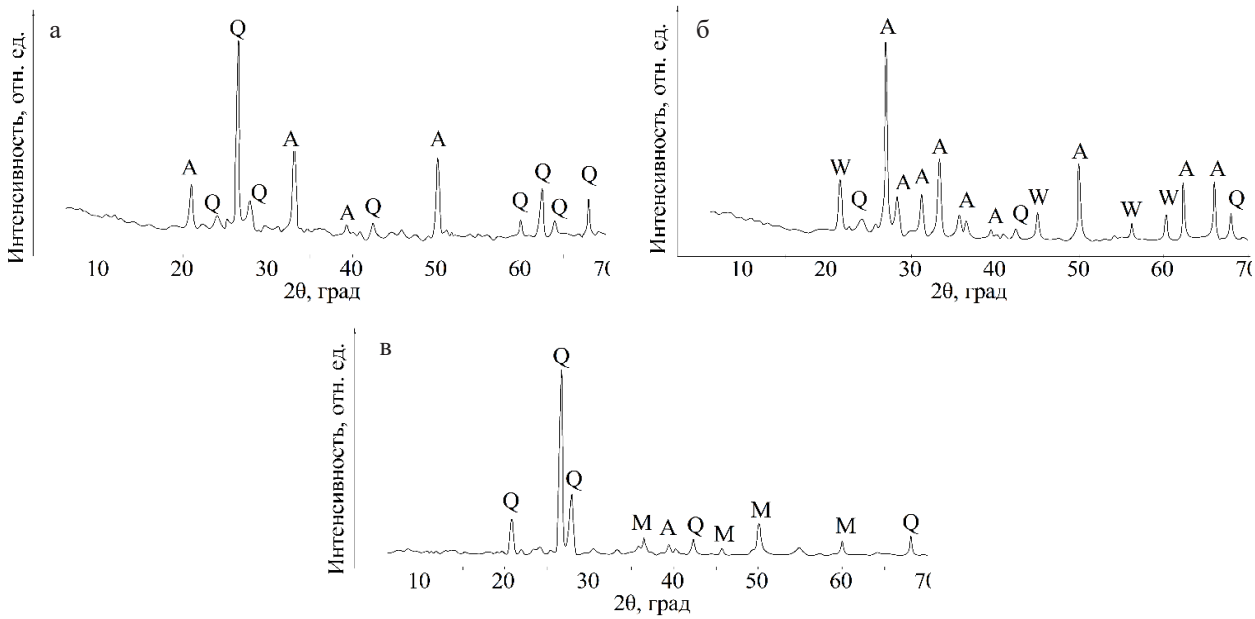


Рис. 1. *Дифрактограммы исследуемых образцов керамического кирпича: а – содержание шлама доменного 10 масс. %; б – содержание шлама доменного 80 масс. %; в – контрольный образец; Q – кварц; M – муллит; A – анортит; W – волластонит*

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Сырье	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	Δm
Доменный шлам	16,78	9,74	14,33	3,45	9,82	14,63	31,25
Глина	64,05	12,1	3,08	2,97	0	4,53	13,27

Целью данной работы является установление возможности образования анортитовой фазы в керамических строительных материалах при введении техногенного сырья.

В исследовании используется глина Верхового месторождения и техногенный отход в виде доменного шлама. Химический состав используемого сырья представлен в табл. 1.

Из таблицы следует, что глина, в соответствии с химическим составом, содержит 3,08 масс. % кальция, что является недостаточным для образования анортитовой фазы. Напротив, в доменном шламе имеется как оксид кальция 14,33 масс. %, так и оксид железа 9,82 масс. %, что обеспечит возможность образования анортита. При переводе данных композиций к системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ установлено, что данные составы при нанесении их на диаграмму состояния попадают в область кристаллизации анортита.

С целью исследования возможности образования анортитовой фазы, были изготовлены образцы, компонентный состав которых представлен глиной с добавлением доменного шлама в количестве 10–80 масс. %. Далее был изучен их фазовый состав. Рентгенофазовое исследование проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Япония). Результаты исследования представлены на рис. 1.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при добавлении доменного шлама 10 масс. % в состав керамической шихты образуется новая фаза – анортит 38 %. При содержании шлама 80 масс. % помимо анортита 77 % образуется волластонит 16 %.

В результате проведенного исследования установлена возможность образования анортитовой фазы в керамических строительных материалах при введении техногенного сырья – доменного шлама.

Список литературы

1. *Гомонко Э. А., Хрючкина Е. А., Поливкина Д. Л. Современное состояние и перспективы развития российского рынка строительных материалов // Вестник Белгородского университета кооперации, экономики и права, 2020. – № 4 (83). – С. 228–244.*
2. *Абдрахимов В. З. Использование отходов углеобогащения в производстве легковесного кирпича, способствующих оптимизации землеустройства и кадастров // Экология промышленного производства, 2021. – № 1 (113). – С. 2–7.*
3. *Тажибаева Д. М. Утилизация хвостов обогащения железных руд в производстве строительных материалов // Труды университета, 2021. – № 1 (82). – С. 66–69.*
4. *Власов В. А., Скрипникова Н. К., Семеновых М. А., Волокитин О. Г., Шеховцов В. В. // Стеновые керамические материалы с использованием техногенного железосодержащего сырья Строительные материалы, 2020. – № 8. – С. 33–37.*
5. *Effect of talc on microstructure and properties of the graphite tailing stoneware tiles Wu J., Tian K. Wu C. Yu J., Wang H., Song J., Zhang Q., Xu X. Construction and Building Materials, 2021. – 311. – 125314.*

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР БЕМИТА НА ПОВЕРХНОСТИ МАКРОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Е. И. Сенькина, А. С. Буяков, А. С. Ложкомоев, С. П. Буякова
Научный руководитель – д.т.н., профессор С. П. Буякова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, elena.senkina.1995@mail.ru

Известно, что при окислении водой наночастиц Al или Al/AlN, в том числе на различных полимерных макроповерхностях образуются нанолистовые структуры с удельной поверхностью до 300 м^2/г [1]. В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность модификации такими наноструктурами макропористой керамики на основе Al_2O_3.

Для модификации использовали образцы алюмооксидной керамики, полученные в результате спекания порошка Al_2O_3 при 1500 °С с порообразователем в виде частиц канифоли размером 300–500 мкм. Образцы представляют собой диски диаметром ~12 мм и толщиной ~5 мм. Пористость составляет порядка 70 %, величина удельной поверхности 0,72 м^2/г. Модификацию проводили путем объёмной пропитки 1 масс. % спиртовой суспензией наночастиц Al/AlN с последующим окислением водой закрепившихся в объеме матрицы наночастиц. Частицы Al/AlN имеют сферическую и ограненную форму (рис. 1а), средний размер частиц (α_n) составляет 82,5 нм (рис. 1б), среднечисленный размер агломератов составляет (α_a) 193 нм (рис. 1в).

В результате подбора режима модификации пористых матриц установили, что оптимальная пропитка достигается при использовании 1 % спиртовой суспензии нанопорошка Al/AlN и че-

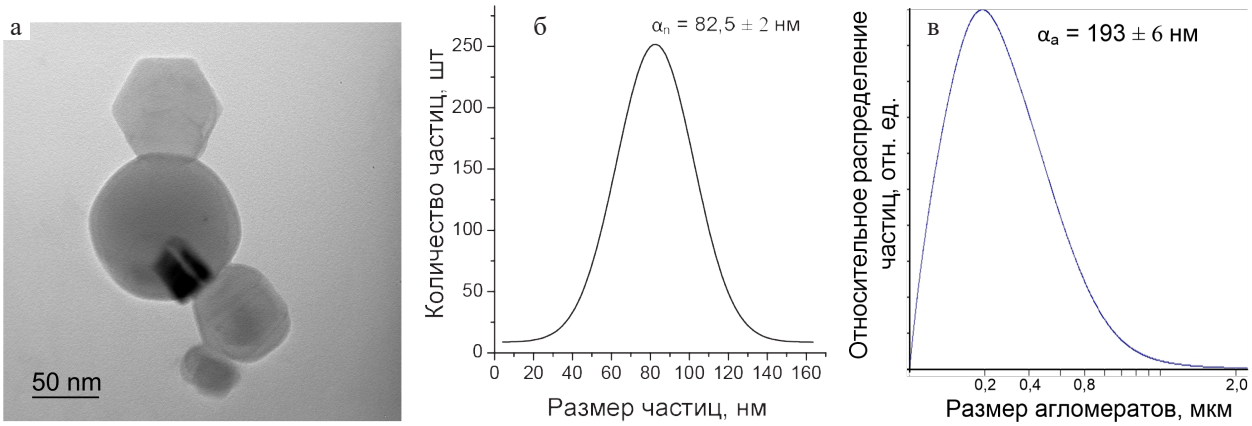


Рис. 1. *ПЭМ изображение (а), средний размер частиц (б) и среднечисленный размер агломератов (в)*

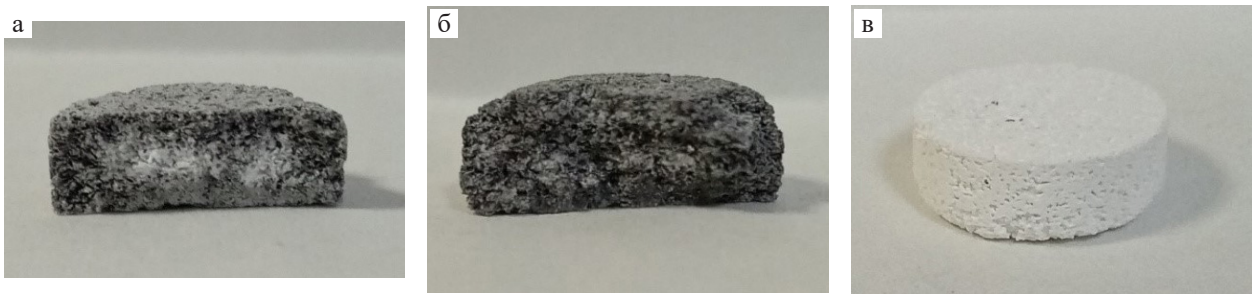


Рис. 2. *Изображение пористой матриц Al_2O_3 после двух (а) и трех (б) циклов пропитки суспензией нанопорошка Al/AlN и после окисления водой нанопоршка в объеме пористой матрицы (в)*

редовании вакуумной пропитки (10 мин) и ультразвуковой обработки (10 мин). На рис. 2 представлены изображения срезов пористых матриц после двух (рис. 2а) и трёх (рис. 2б) циклов пропитки, а также изображение матрицы после гидролиза и окисления наночастиц Al/AlN закрепившихся на поверхности керамики (рис. 2в).

Предварительная пропитка пористой керамики суспензией нанопорошка Al/AlN с последующим окислением закрепившихся частиц, позволяет значительно увеличить сорбционные характеристики материала за счет формирования в объёме макропористой керамики до 100 мг/г наноструктур бемита. На примере красителя эозина показано, что после модификации α-Al_2O_3 керамики наноструктурами бемита, для полученного материала характерны участки нулевых коцентраций на динамических кривых адсорбции. За время защитного действия удается адсорбировать до 2,9 мг/г красителя при линейной скорости потока 0,15 см/с.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002 и Плана НИР Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2020–2022 г., тема Эколан М-1.9.

Список литературы

1. *Lozhkomoev A. S., Glazkova E. A., Khorobraya E., Lerner M. I., Maltsev A., & Podkovyrov, V. // Russian Physics Journal, 2013. – V. 56. – Iss. 4. – P. 384–388.*

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ТИОФЕНА НА ИХ ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

М. Е. Сидельцев[1,2], И. Е. Кузнецов[1], Д. В. Анохин[1,3], И. И. Шматин[1,3], Д. А. Иванов[1,4], А. В. Аккуратов[1]

[1]Институт проблем химической физики РАН
142432, Россия, г.Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

[2]Московский физико-технический институт
141701, Россия, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

[3]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
19991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1

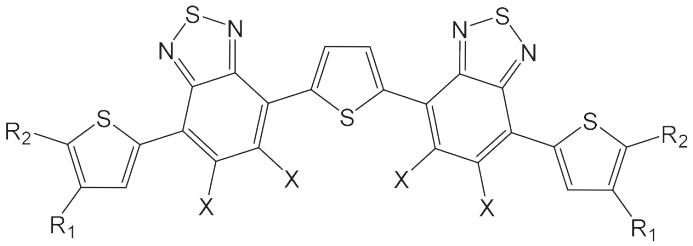
[4]Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (CNRS UMR 7361)
Université de Haute Alsace
France, Sideltsev.max@yandex.ru

Органическая электроника интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий [1] и открывает большие перспективы в создании гибких, легких и дешевых устройств [1–3]: органические солнечные батареи, фотодетекторы, транзисторы и т. д. Однако невысокие зарядово-транспортные характеристики большинства известных органических полупроводниковых материалов являются одной из причин, ограничивающих массовое внедрение этих устройств на рынок. В данной работе была разработана серия новых сопряженных молекул **M1–M4**, которые в жидкокристаллической фазе способны образовывать упорядоченные структуры, демонстрирующие улучшенный транспорт носителей зарядов.

Показано, что незначительные вариации в составе и строении соединений, приводят к существенным изменениям их оптоэлектронных, морфологических и зарядово-транспортных свойств (рисунок 2).

Соединения, содержащие фтор (**M2** и **M4**), показали высокую степень упорядоченности и высокие подвижности зарядов, что показывает их высокий потенциал использования в качестве полупроводников.

Работа выполнена при поддержке фондом РНФ (грант №21-73-10182).



M1: R_1 =octyl, R_2 =2-ethylhexyl, X=H; **M2**: R_1 =octyl, R_2 =2-ethylhexyl, X=F
M3: R_1 =2-ethylhexyl, R_2 =octyl, X=H; **M4**: R_1 =2-ethylhexyl, R_2 =octyl, X=F

Рис. 1. *Молекулярные формулы M1–M4*

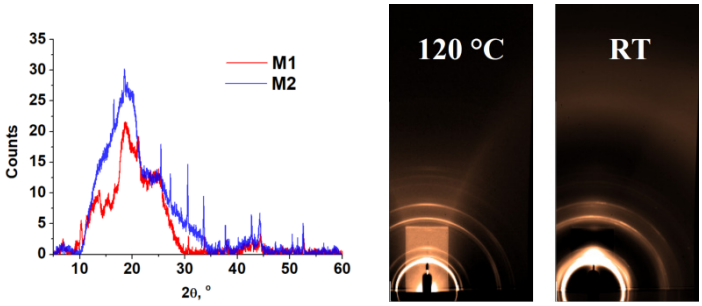


Рис. 2. *Порошковые дифрактограммы M1 и M2 и GIWAXS M2*

Список литературы

1. *Chen F. C. Organic semiconductors // Encyclopedia of Modern Optics. – Elsevier, 2018. – P. 220–231.*
2. *Ostroverkhova O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications // Chemical reviews, 2016. – V. 116. – № 22. – P. 13279–13412.*
3. *Luceño-Sánchez J. A., Díez-Pascual A. M., Peña Capilla R. Materials for photovoltaics: State of art and recent developments // International journal of molecular sciences, 2019. – V. 20. – № 4. – P. 976.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МАРШАЛИТА

К. В. Скирдин

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

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

В связи с тем, что применение пожаробезопасных пористых теплоизоляторов чрезвычайно актуально, получение таких материалов по энерго- и ресурсосберегающим технологиям остается перспективным направлением [1–4]. Актуальным вопросом является получение пористых стеклокристаллических материалов на основе распространенного и доступного кремнеземистого сырья, включая отходы производств, например, микрокремнезем.

Известны составы и технологии пористых материалов с использованием микрокремнезема, которые позволяют получить теплоизолятор. При этом материал обладает низкой водостойкостью. Для улучшения данного свойства в состав вводят различные виды аморфного кремнеземистого сырья, например, диатомит, трепел, опока. Получение материалов на основе кристаллического кремнеземистого сырья по одностадийной технологии при относительно низких температурах (не более 750 °С) неизвестно.

Цель работы – получить пористый стеклокристаллический материал на основе маршалита по одностадийной щелочной технологии с пониженным содержанием гидроксида натрия (не более 12 мас. %).

В качестве исходного сырья выбрано кристаллическое и аморфное кремнеземистое сырье, химической состав которого приведен в таблице 1. Отмечается высокое содержание кремнезема как в природном (маршалит), так и техногенном сырье. Кроме того, оба материала относятся к высокодисперным. Высушенный и измельченный маршалит по результатам седиментационного анализа состоит в основном из частиц размером 30 мкм. Микрокремнезем представлен частицами сферической формы размером менее 0,5 мкм.

Предварительно проведенные эксперименты показали принципиальную возможность получения пористого материала из смеси состоящей на 60 % из маршалита, 28 % микрокремнезема и 12 % гидроксида натрия. Получение пористого стеклокристаллического материала производили по следующей технологии: раствор гидроксида натрия получали растворением NaOH в горячей воде (95–98 °С), далее подготовленную смесь маршалита и микрокременезема увлажняли раствором гидроксида натрия, перемешивали в течение двух минут в грануляторе, после чего подавали воду в количестве 7 мас. %, снижая при этом число оборотов вращения, и гранулировали еще две минуты. На первой ста-

Таблица 1. Химический состав кремнеземистых компонентов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Δ_m
маршалит	95,7	2,1	0,3	1,0	0,4	0,5
микрокремнезем	97,7	0,5	0,4	1,2	–	2,0

дии протекает реакция (1), в результате которой образуется гидросиликаты натрия.

$$3SiO_2 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow \rightarrow Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + SiO_2 \cdot pH_2O \quad (1)$$

На втором этапе сушки гранулированного полуфабриката гидросиликат частично теряет воду при 200 °С (2):

$$Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O = Na_2O \cdot 2SiO_2 + 3H_2O \quad (2)$$

В результате чего происходит выделение паров воды и частичное вспенивание, образование равномерной пористой структуры. На третьем этапе появляется эвтектический расплав (эвтектика расположенная между SiO_2 и дисиликатом натрия) который вспенивается 793 °С (3):

$$Na_2O \cdot 2SiO_2 + SiO_2 = \text{расплав эвтектики} \quad (3)$$

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в готовом материале присутствуют рефлексы, отвечающие за силикат и дисиликат натрия, а также рефлексы характерные для кварца. В результате экспериментов получен пористый гранулированный материал с равномерно распределёнными порами плотностью 450 кг/м^3, прочностью 4,4 МПа.

Список литературы

1. *Papa E., Medri V., Kpogbemabou D., (...), Vaccari A., Rossignol S. Porosity and insulating properties of silica-fume based foams // Energy and Buildings, 2016. – Vol. 131. – P. 223–232.*
2. *Shakouri S., Bayer Ö., Erdoğan S. T. Development of silica fume-based geopolymer foams // Construction and Building Materials, 2020. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120442.*
3. *Казьмина О. В., Семенова В. И., Скирдин К. В. Состав сорбента и способ его получения. Патент на изобретение RU 2737728 C1, 02.12.2020. Заявка № 2020118279 от 03.06.2020.*
4. *Избавление от сырьевой зависимости и современные направления развития экономики России / Денисова В. Д. [и др.] // Студент года 2017. – 2017. – С. 107–109.*

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С САЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНЗИСТОРОВ

Е. А. Смирнова, И. А. Чепурная

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, esmirnova@mail.ioffe.ru

Органические электрохимические транзисторы (ОЭХТ) являются новым типом молекулярных электронных устройств [1]. Каналы ОЭХТ изготавливают из органических полимерных материалов, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью и способных значительно изменять электропроводность при изменении редокс-состояния системы. Процессы окисления-восстановления полимерных комплексов никеля с саленовыми лигандами также сопровождаются сопряженным электронно-ионным переносом [2]. Следовательно, данные полимеры потенциально могут обеспечить функционирование ОЭХТ в режиме обогащения канала носителями заряда.

Целью работы являлось исследование зависимости электрической проводимости полимерных пленок poly-[NiSalen] и poly-[NiCH$_3$OSalen] (рис. 1а) от их зарядового состояния.

Полимеры синтезировали на платиновом гребенчатом электроде (ГЭ) (MicruX Technologies) (рис. 1а) из ацетонитрильных растворов, содержащих 0,1 моль/л Et_4NBF_4 и 0,001 моль/л мономерного комплекса, в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала со скоростью 10 мВ/с (с помощью бипотенциостата между гребенками ГЭ поддерживалась постоянная разница потенциалов 5 мВ). После заполнения полимером зазоров между гребенками синтез останавливали, электрод промывали, высушивали и переносили в ацетонитрильный раствор, содержащий 0,1 моль/л Et_4NBF_4. Далее регистрировали ЦВА полимер-модифицированных ГЭ со скоростью 10 мВ/с и разностью потенциалов между гре-

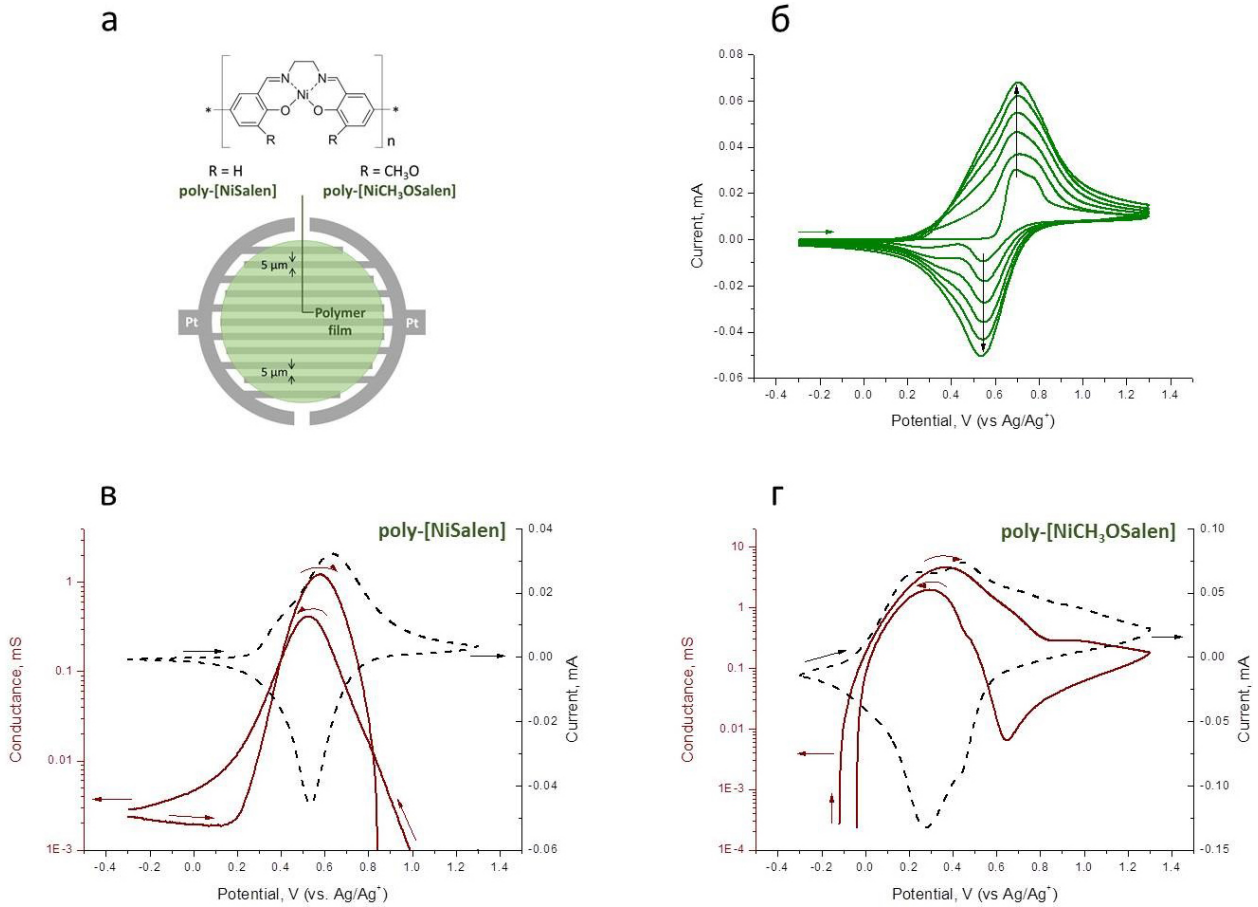


Рис. 1. *Структурная формула полимеров и схема гребенчатого электрода (ГЭ) (а); ЦВА полимеризации комплекса [NiSalen] на ГЭ (б); ЦВА полимеров (штриховые линии) и зависимость их проводимости от электродного потенциала (сплошные линии) для poly-[NiSalen] (в) и poly-[NiCH$_3$OSalen] (г)*

бенками ΔV = 10 мВ. Проводимость полимера G рассчитывали по формуле G = ΔI/(2ΔV), где ΔI – разница токов на гребенках. Все эксперименты проводили в атмосфере аргона.

На ЦВА пленок poly-[NiSalen] (рис. 1в) и poly-[NiCH$_3$OSalen] (рис. 1г) наблюдаются несколько анодных и катодных волн, свидетельствующих о переходе полимеров между различными зарядовыми состояниями. Начальное окисление пленок сопровождается значительным увеличением их электрической проводимости: на три порядка величины в случае poly-[NiSalen] (рис. 1в) и на четыре порядка в случае poly-[NiCH$_3$OSalen] (рис. 1г). При более глубоком окислении полимер poly-[NiSalen] становится непроводящим, а проводимость пленки poly-[NiCH$_3$OSalen] уменьшается почти на три порядка величины. По сравнению с poly-[NiSalen], полимер poly-[NiCH$_3$OSalen] характеризуется более широким окном электрической проводимости и переходит в проводящее состояние при более низком значении электродного потенциала, что, очевидно, связано с присутствием электронодонорных CH$_3$O-групп в структуре окисляющихся фенильных колец лиганда.

Таким образом, в работе показано, что электрическая проводимость никель-саленовых полимеров зависит от редокс состояния системы, а характер этой зависимости определяется молекулярным составом полимерной пленки. На основании полученных результатов полимер poly-[NiCH$_3$OSalen] можно предварительно отнести к перспективным функциональным материалам для электрохимических транзисторов.

Список литературы

1. *Paudel P. R., Tropp J., Kaphle V., Azoulay J. D., Lüssem B. // J. Mater. Chem. C., 2021. – V. 9. – № 31. – P. 9761–9790.*
2. *Chepurnaya I. A., Karushev M. P., Alekseeva E. V., Lukyanov D. A., Levin O. V. // Pure Appl. Chem., 2020. – V. 92. – № 8. – P. 1239–1258.*

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЧЕРНИЛ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Т. Г. Стаценко[1,2], С. М. Морозова[1], Е. О. Рябченко[3], М. С. Ложкин[4], А. В. Кирейнов[1], Е. Кумачева[5]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. М. Морозова[1]

[1]Межотраслевой инжиниринговый центр «Композиты России» МГТУ им. Баумана
105005, Москва, Лефортовская наб. 1

[2]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119334, Москва, Вавилова 28

[3]Университет ИТМО
Международный научный центр SCAMT
197101, Россия, Санкт-Петербург

[4]Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Санкт-Петербург

[5]Университет Торонто
Химический факультет
Торонто, Онтарио M5S 3H6, Канада, tatianastatsenko@emtc.ru

3D-печать зарекомендовала себя революционной производственной стратегией, которая позволяет создавать материалы с заранее запрограммированными сложными формами, морфологиями и составами.

Настоящая работа посвящена созданию оптически активных структур методами 3D печати на основе латексных наночастиц (НЧ). Напечатанные покрытия могут быть применены для защиты от подделок. Новизна данной работы состоит в получении нового типа чернил для 3D печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов.

Эмульсионной полимеризацией синтезировано две серии латексных НЧ: на основе этилметакрилата (ЭтМа) и сополимеров бутилакрилата (БуА) и винилацетата (ВА) с варьированием природы инициатора и поверхностно-активного вещества для контроля заряда НЧ (рис. 1а,б). Диаметр НЧ на основе БуА/ВА варьируется от 54 до 82 нм в зависимости от содержания компонентов в системе, данные дзета-потенциала варьируются от –47 до –37 для отрицательно заряженных частиц и от +51 до +65 мВ для положительно заряженных частиц, для ЭтМа- 35 нм, ЭтМа+ 60 нм, дзета-потенциал ЭтМа для положительных и отрицательных НЧ +62 и –68 мВ соответственно. Латексы на основе ЭтМА были модифицированы введением в их структуру флуоресцентных красителей на основе антрацена (синий) и флуоресцеина (зеленый), что придало им способность излучать свет при облучении длиной волны 380 нм и 480 нм, соответственно (рис. 1а).

Показано, что при определенном соотношении положительных и отрицательных НЧ ЭтМа

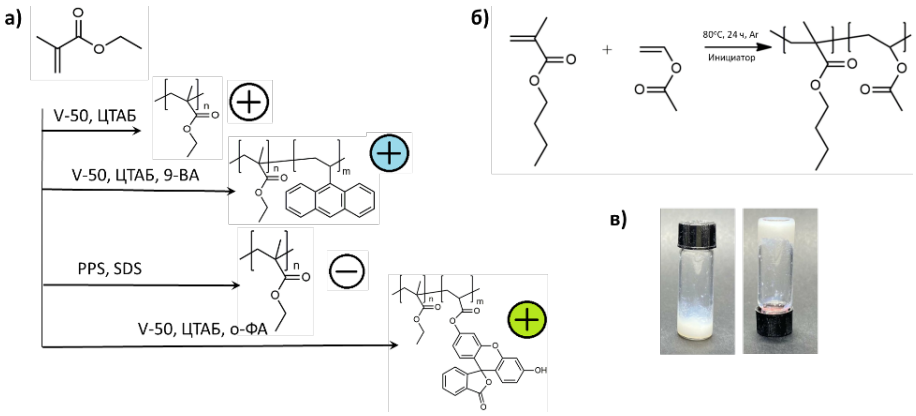


Рис. 1. *(а) – схема синтеза латексных НЧ на основе ЭтМа, (б) – схема синтеза латексных НЧ на основе БуА и ВА, (в) – флип-тест геля на основе дисперсии НЧ ЭтМа+ и ЭтМа- (чернила 1) при соотношении плотностей НЧ NЭтМА+/NЭтМа- = 0,40*

образовывался физический гель (рис. 1в). При смешивание положительных и отрицательных БуА/ВА НЧ с различными концентрациями компонентов БуА и ВА в системе, с температурой стеклования меньше 20 °C в различных соотношениях не приводит к образованию геля. Гели на основе ЭтМа обладали тиксотропными свойствами с взякостью 23 800 ± 1300 Па • с при скорости сдвига от 0,05 $с^{-1}$, увеличение скорости сдвига до 30 $с^{-1}$ привело к уменьшению вязкости ≈680 раз. Последующее уменьшение скорости сдвига до 0,05 $с^{-1}$ привело к увеличению вязкости до 20 200 ± 500 Па • с, восстановление составило 86 %.

Тиксотропные свойства гелей открывают большие перспективы для их применения в экструзионной 3D-печати. С помощью 3D-печати получены оптически активные покрытия, изучены механические и оптические свойства напечатанных структур [1].

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Morozova S. M., Statsenko T. G., Ryabchenko E. O., Gevorkian A., Adibnia V., Lozhkin M. S., Kireynov A. V., Eugenia Kumacheva // Advanced Functional Materials, 2021. – V. 31. – № 52. – P. 2105470.*

ВЛИЯНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В. И. Сысоев, О. А. Гурова, Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

Экспресс-анализ следовых концентраций токсичных, легковоспламеняющихся и горючих веществ в воздухе крайне важен при охране окружающей среды и контроле качества воздуха в жилых и производственных помещениях. Наиболее распространенными материалами для газочувствительных элементов являются металлы, оксиды металлов, проводящие полимеры и углеродные материалы. Все эти классы имеют различные преимущества и ограничения в отношении рабочей температуры, долговременной стабильности, чувствительности и времени отклика/восстановления [1]. Одномерные углеродные проволоки, углеродные нанотрубки (УНТ), обладают хорошей химической стабильностью, отличными электрическими свойствами и большой удельной площадью поверхности, что делает их идеальной платформой для сенсорных материалов [2].

При адсорбции молекулы газа на поверхности углеродной нанотрубки происходит перенос заряда, который влияет на проводимость материала. Исходные УНТ неспецифично взаимодействуют с адсорбированными молекулами, что можно изменить путем функционализации поверхности или заполнением внутренней полости. Введение вакансионных дефектов, легирование атомами B или N, присоединение функциональных групп, нанесение металлических или полупроводниковых наночастиц повышают чувствительность устройство на основе УНТ за счет дополнительных активных центров, изменения электронного состояния трубки или изменения механизма формирования отклика. Химическая модификация поверхности УНТ является наиболее простым способом повышения эффективности обнаружения оксидов азота [3]. Было показано [4], что окисление или фторирование существенно повышают чувствительность многостенных УНТ (МУНТ) к оксидам азота и аммиаку за счет создания активных центров для адсорбции молекул [4,5]. Функционализированные МУНТ способны обнаруживать около 10 ppm NO_x при комнатной температуре, однако для восстановления сенсора требуется несколько часов [4].

В настоящей работе мы изучаем сенсорные свойства тонких пленок УНТ на воздействие электрон-донорных (аммиак) и электрон-акцепторных (диоксид азота) газов. Для увеличения

сенсорного отклика использована химическая модификация поверхности, что позволило изменить химию поверхности и электронную структуру УНТ. Химическая модификация одностенных (ОУНТ) и двустенных (ДУНТ) нанотрубок осуществлена путем присоединения фтор-, кислород- и азотсодержащих групп. Выявлено влияния природы функциональных групп, а также наличия внутренней стенки ДУНТ на сенсорный отклик чувствительного материала. Было проведено изучение механизма сенсорного отклика, включающее в себя изучение кинетики и термодинамики адсорбции молекул на модифицированных УНТ. В работе показано, что фторирование является перспективным подходом для создания чувствительного материала. Тонкие пленки F-ОУНТ и F-ДУНТ позволяет детектировать концентрации NO_2 в воздухе менее 1 ppb. Различие между электрическими откликами F-УНТ и исходных УНТ связано с трансформацией электронной структуры трубок при присоединении фтор-групп. Кроме того, присоединение фтора к поверхности УНТ приводит к уменьшению влияния влажности на сенсорный отклик, что расширяет область использования фторированных углеродных материалов при реальных условиях определения загрязнителей воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №21-73-00229.

Список литературы

1. *N. Joshi, T. Hayasaka, Y. Liu, H. Liu, O. N. Oliveira, L. Lin // Microchim. Acta, 2018. – V. 185. – P. 213-1-16.*
2. *N. Iqbal, A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi. // Sensors Actuators, B Chem., 2013. – V. 181. – P. 9–21.*
3. *S. Won, W. Lee, Y. Hong, G. Lee, D. Sung. // Sensors Actuators, B Chem., 2018. – V. 255. – P. 1788–1804.*
4. *C. Struzzi, M. Scardamaglia, J. Casanova-Chafer, R. Calavia, J. F. Colomer, A. Kondyurin, M. Bilek, N. Britun, R. Snyders, E. Llobet, C. Bittencourt. // Sensors Actuators, B Chem., 2019. – V. 281. – P. 945–952.*
5. *V. I. Sysoev, A. V. Okotrub, I. P. Asanov, P. N. Gevko, L. G. Bulusheva. // Carbon., 2017. – V. 118. – P. 225–232.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУР ($Y_2O_3+Fe_2O_3$)/TiO_2/InP, МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. А. Титов, А. С. Ковалева, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет
394018, Россия, Воронежская обл., Воронеж, Университетская пл., 1, donatedmaster@mail.ru

Потребность в новых материалах для создания микроэлектронных устройств, оптоэлектроники в быстродействующих малогабаритных источниках и приемниках излучения растет с каждым днем в условиях кризиса полупроводников, что обуславливает особый интерес к соединениям типа $A^{III}B^{V}$, на поверхности которых методом хемостимулированного термического оксидирования (ТО) синтезируют наноразмерные оксидные пленки [1]. Многие особенности физико-химических свойств материалов предопределяются поверхностными атомами, следовательно, изучение морфологии поверхности чрезвычайно важно для исследовательского процесса. Поэтому целью работы стало определение характеристик поверхности оксидных пленок, сформированных термооксидированием гетероструктур (ГС) ($Y_2O_3+Fe_2O_3$)/TiO_2/InP, с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), а, конкретно, его разновидностей – атомной-силовой микроскопии (АСМ, Solver P47, полуконтактный режим) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ, НТК «Умка», режим постоянного тока).

Синтез гетероструктур ($Y_2O_3+Fe_2O_3$)/TiO_2/InP (InP марки ФИЭ-1А) проводился методa-

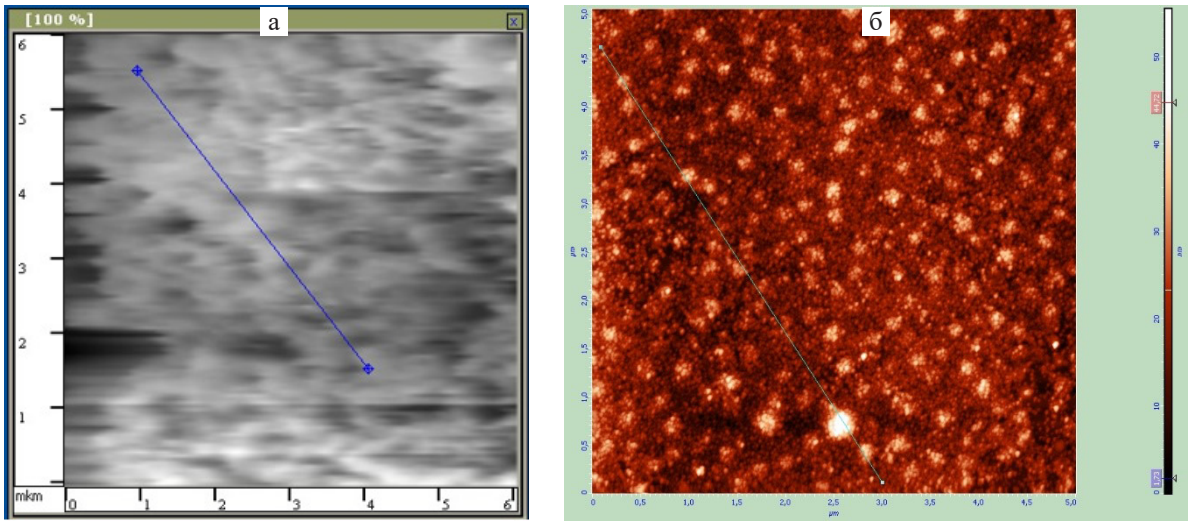


Рис. 1. *СТМ-изображение (6 × 6 мкм²) (а) и АСМ-изображение (5 × 5 мкм²) (б) поверхности образца (Y_2O_3 + Fe_2O_3)/TiO_2/InP после отжига (200 °С, 60 мин) и ТО (530 °С, 60 мин). Толщина сформированной пленки порядка 100 нм*

ми реактивного магнетронного распыления (Angstrom engineering Covap II) для формирования слоя TiO2(толщина порядка 30 нм) и соосаждения из раствора с последующим центрифугированием (Centrifuge type MPW-31) для формирования слоя (Y_2O_3 + Fe_2O_3) (толщина порядка 16 нм). Объектами исследования выступали тонкие пленки, сформированные ТО ГС (Y_2O_3 + Fe_2O_3)/TiO_2/InP (МТП-2М-50-500; режим 530 °С, 60 минут в атмосфере кислорода (скорость потока 30 л/ч)). Контроль толщины нанесённых слоев, а также образовавшихся в процессе ТО пленок осуществляли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754, λ = 632,8 нм).

Сформированные в процессе окислительной термической обработки пленки не являются гладкими по данным СТМ (высота рельефа колеблется от 30 до 50 нм), зеренная структура не ярко выражена, но предварительно можно судить о наличии определенной упорядоченной структуры (рис. 1а). По результатам АСМ-исследования (рис. 1б) четко видна зеренная структура поверхности (средний латеральный размер зерна порядка 50 нм). При этом сами зерна скапливаются в агломераты размером от 150 до 400 нм, образуя крупнозернистый рельеф поверхности. Аналогичные характеристики поверхности наблюдались для ГС (Y_2O_3 + Fe_2O_3)/InP [2], где проявилась зависимость характеристик поверхности от температурного режима обработки ГС. Предположительно, в исследуемых ГС будет так же наблюдаться данная зависимость.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: http://ckp.vsu.ru.

Список литературы

1. *Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2018. – Т. 20. – № 2. – С. 184–203.*
2. *Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Миттова В. О., Tien Nguyen Anh, Копейченко Е. И., Хороших Н. В., Варначкина И. А. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 406–418.*

НАНОТЕКСТИЛЬ: МОДИФИКАЦИЯ СТРЕЙЧ-КОТОНОВОЙ ТКАНИ ГИБРИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO-BN С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ЕЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

М. В. Трегубенко, Е. С. Пермякова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Д. В. Штанский

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"
119049, Москва, Ленинский проспект, 4, tregubenko.98@mail.ru

В настоящее время активно внедряются нанотехнологии в производство текстиля для придания ткани таких характеристик, как гидрофобность, антибактериальная активность, износостойкость, способность к самоочищению, защита от ультрафиолета, огнестойкость и др. За счет экологичности, воздухопроницаемости и отсутствия аллергической реакции при носке натуральные ткани пользуются большим спросом в сравнении с синтетическими. Придание натуральным тканям антибактериальных свойств позволит увеличить комфорт во время использования, а также повысить срок службы.

В последнее время все чаще стали использовать при модификации ткани не только наночастицы, но и гибридные наночастицы. В нашей работе были получены гибридные наночастицы Bn-ZnO на основе нитрида бора. Как известно,

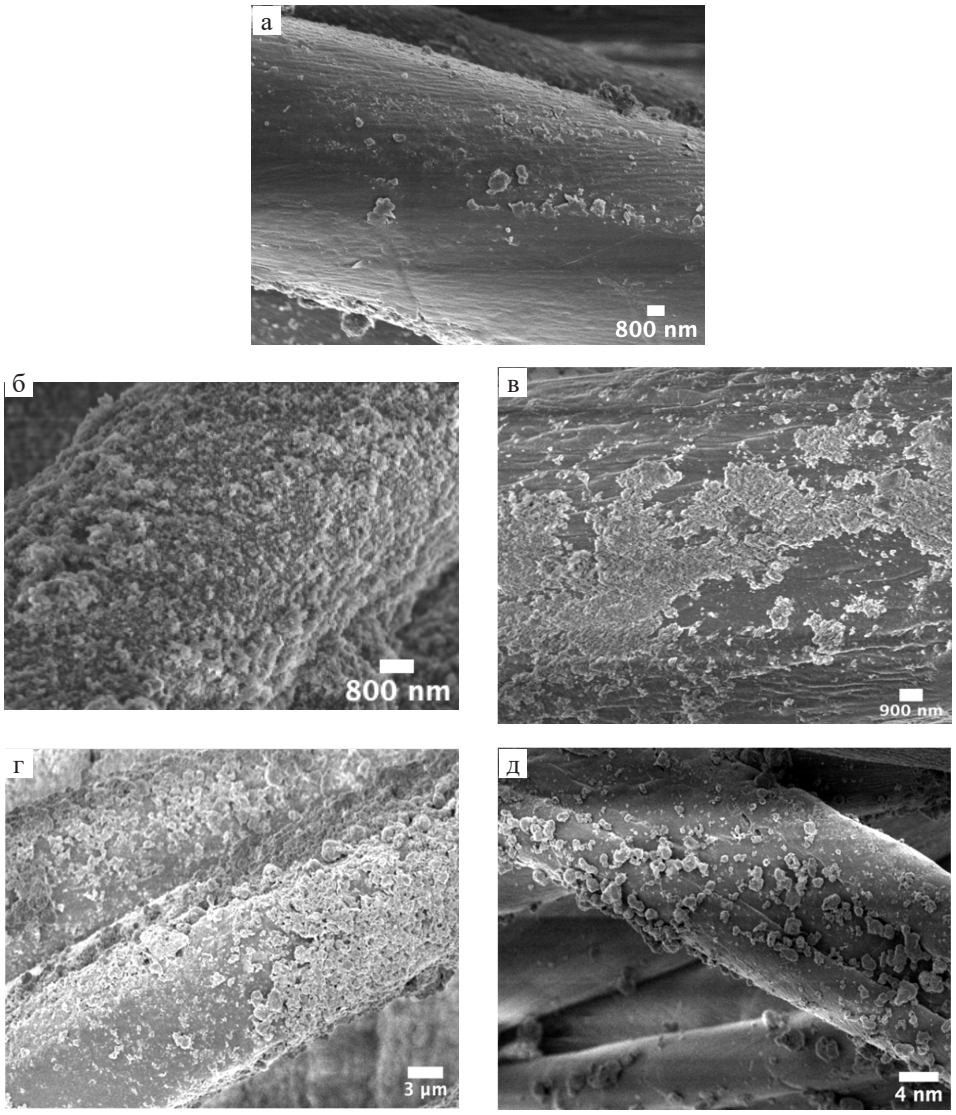


Рис. 1. *Ткань + BN (а), ткань с BN + ДЭТА (б), ткань BN + DETA после выдержки в воде 2 часа (в), ткань BN + DETA после 1 стирки (г), ткань с BN + DETA после 2 стирки (д)*

наночастицы ZnO обладают хорошими фотокаталитическими свойствами, антибактериальной активностью, высокой стабильностью и биосовместимостью, что позволяет их использовать в области косметики, удаления загрязнений, медицинской одежде, и др. Поэтому одной из основных целей данной работы была разработка способа синтеза гибридных наночастиц BN-ZnO.

Были определены оптимальные режимы модификации стрейч-котоновой ткани (хлопок:-эластан 95/5) гибридными наночастицами BN-ZnO. Были изучены пропускающая способность модифицированных тканей к УФ облучению, водоотталкивающая способность, стойкость к стирке и выдержке в воде, а также антибактериальная активность. Показано, что после обработки BN-ZnO, пропускающая способность ткани к УФ облучению уменьшается с 25 % до 18 %, а краевой угол смачивания увеличивается с 85° до 117° (модифицированная ткань BN-ZnO+DETA). Модифицированная гибридными наночастицами ткань продемонстрировала высокую стойкость в процессе стирки и при выдержке в воде на протяжении 2 часов (Рис. 1.). Кроме того, нанотекстиль с гибридными наночастицами показал высокую антибактериальную активность в отношении штамма кишечной палочки (*E.coli*).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработанного подхода для обработки тканей.

Список литературы

1. *Sukhorukova I. V., Zhitnyak I. Y., Kovalskii A. M., & Matveev A. T. et al. // BN nanoparticles with petal-like surface as anticancer drug delivery system. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015. – V. 7. – P. 17217–17225.*

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР Ni–SiO_2 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В γ-ВАЛЕРОЛАКТОН

Ю. А. Троцкий[1,2], В. В. Сычев[1]
Научный руководитель – д.х.н., директор О. П. Таран[1]; к.х.н., доцент Ю. С. Шимова[2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24, qishankruy@gmail.com

[2]Сибирский государственный университет науки и технологи имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. Им. газ. «Красноярский рабочий», 31

Гамма-валеролактон (ГВЛ) – платформенная молекула, получаемая из лигноцеллюлозной биомассы посредством цепочки каталитических превращений. ГВЛ привлекает особое внимание благодаря низкой токсичности и физико-химическим свойствам (высокие температуры кипения (207 °C) и вспышки (96 °C), низкая температура плавления (–31 °C)). ГВЛ перспективен в качестве «зеленого» растворителя, не образует азеотропов с водой, может являться сырьем для производства ряда химических продуктов с высокой добавленной стоимостью, биополимеров, биотоплив. ГВЛ находит свое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, может быть использован в качестве топливной присадки [1].

Получение ГВЛ происходит путем гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) и ее эфиров – алкиллевулинатов (АЛ) в присутствии различных катализаторов [1]. В настоящее время катализаторам на основе неблагородных металлов уделяется все большее внимание, ввиду их доступности, по сравнению с металлами платиновой группы [2]. Катализаторы на основе Ni демонстрируют существенную эффективность в реакциях гидрирования ЛК и АЛ до ГВЛ.

Данная работа направлена на разработку Ni-содержащих катализаторов прямого гидрирования ЛК до ГВЛ и их каталитические испытания.

Катализатор Ni–SiO_2, полученный золь-гель методом (SiO_2 выступает в роли стабилизирующей добавки) [3], был испытан в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде в диапазоне температур 120–200 °C, стартовое давление водорода 4 МПа.

В результате каталитических испытаний установлено, что на скорость конверсии ЛК не

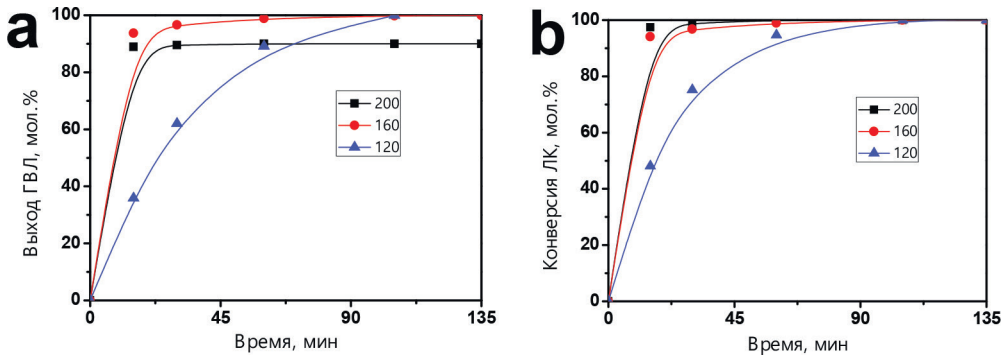


Рис. 1. *Влияние температуры на процесс гидрирования ЛК до ГВЛ в присутствии Ni–SiO_2 катализатора. a – выход ГВЛ, мол. %, b – Конверсия ЛК, мол. %*

оказало значительного влияния понижение температуры реакции с 200 °C до 160 °C, различия в характере кинетических кривых минимальны (рисунок 1-a), но положительно отразилось на селективности процесса по отношению к целевому продукту; на 105 минуте проведения реакции катализатор Ni–SiO_2 обеспечил выход ГВЛ 99,9 мол. % (рисунок 1-b). Высокий выход целевого продукта можно объяснить отсутствием конверсии ГВЛ до 2-метилтетрагидрофурана и 1,4-пентандиола [4], которая может происходить в более жестких условиях. При снижении температуры до 120 °C также была достигнута полная конверсия субстрата, а выход ГВЛ составил 99,9 мол. %.

Список литературы

1. *Alonso D. M. Wettstein S. G. Dumesic J. A. // Green Chem., 2013. – V. 15. – P. 584.*
2. *Shao Y., Wang J., Sun K., Gao G., Li C., Zhang L., Zhang S., Xu L., Hu G., Hu X. // Renew. Energy, 2021. – 170. – P. 1114–1128.*
3. *Smirnov A. A., Khromova S. A., Emakov D. Yu., Bulavchenko O. A., Saraev A. A., Aleksandrov P. V., Kaichev V. V., Yakovlev V. A. // Applied Catalysis A: General, 2016. – P. 514.*
4. *Kasar G. B., Date N. S., Bhosale P. N., Rode C. V. // Energy & Fuels / 2018. – V. 32. – P. 6887.*

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. И. Тумкин
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. А. Маньшина
Институт химии
Санкт-Петербургский государственный Университет
i.i.tumkin@spbu.ru

Локальная металлизация поверхности диэлектрических и полимерных материалов широко востребована в науке и технике. Современные технологии металлизации находят широкое применение для создания интегральных схем, электродов и контактных соединений. Подобная тенденция способствует развитию методов локального нанесения металлических структур, так как большинство современных методов металлизации состоят из нескольких стадий (многоступенчаты) и трудоемки.

Стремительное развитие и доступность лазерной техники привело к быстрому росту в области лазерной металлизации, а именно технологий прямого лазерного письма. Из преимуществ лазерных методов можно отметить высокую степень локализации, селективность и скорость процесса [1]. В сравнении с конкурирующими методами для метода лазерного осаждения металлов из раствора (LCLD) можно выделить несколько преимуществ: не требует использования фотошаблонов, так как реализуется в одну стадию; используются достаточно дешевые хими-

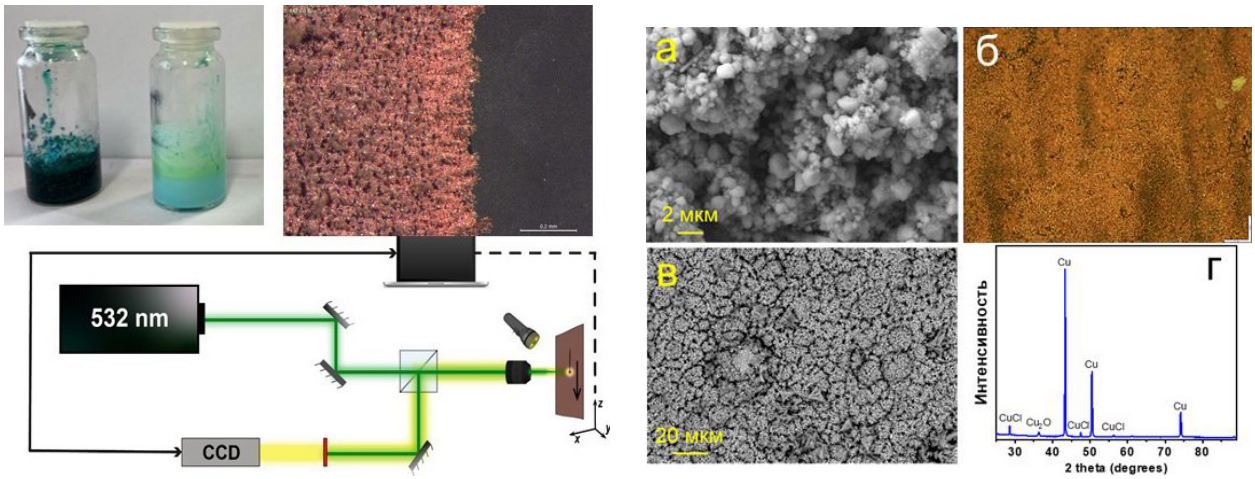


Рис. 1.

ческие вещества в небольших концентрациях. Однако, одним из существенных недостатков метода LCLD является низкая скорость металлизации по сравнению с аналогами.

В последние годы ведутся активные поиски новых дешевых и эффективных прекурсоров для проведения лазерного меднения [2]. По этой причине использование недорогих и экономически дружелюбных (ecofriendly) веществ в качестве прекурсоров металлизации – является современным трендом. Одним из таких направлений является использование глубоких эвтектических растворителей (DES).

В последние годы постоянно растет интерес к глубоким эвтектическим растворителям (DES). Исследования показывают, что использование этих систем может быть очень выгодно с экономической, практической и экологической точек зрения для создания инновационных материалов. Показано [3], что применение ДЭС состава холин хлорид-лимонная кислота-хлорид меди – позволяет увеличить скорость осаждения как минимум в 100–150 раз по сравнению с традиционным осаждением из раствора.

В настоящей работе проведено исследование лазерно-индуцированное осаждение меди из эвтектических растворителей на поверхность диэлектрической подложки (стекла) с использованием лазерного излучения с различными длинами волн и длительностью импульса. Изучены особенности процесса осаждение, параметры, влияющие на его эффективность.

В перспективе метод лазерно-индуцированного осаждения может быть использован в промышленности, для этого необходимо обеспечить достаточную эффективность создания проводящих элементов, то есть обеспечить высокую производительность. Предполагается увеличить скорость нанесения структур по сравнению с другими методами и вариациями данного метода, сформировать простую и легко осваиваемую технологию, которая может быть применима при использовании коммерчески доступных лазерных комплексов, а не уникальных лабораторных установок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-79-10075). Авторы благодарят Научный парк СПбГУ (РЦ Нанотехнологии, РЦ Оптические и лазерные методы исследования и РЦ Рентгенодифракционные методы исследования).

Список литературы

1. *O. Koritsoglou, Opt. Mater. Express 9, 3046–3058 (2019).*
2. *Mizoshiri. – M. Micromachines 2019. – 10 (6). – 401.*
3. *Levshakova, Materials Letters, 308, 131085 (2022).*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАРГАНЦА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ

А. О. Уракова, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

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

Введение. В борьбе с онкологией и рядом других заболеваний учёные и врачи всё чаще обращаются к применению различных наноносителей. Одним из классов таких наноносителей являются магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы (НЧ). МЭ НЧ состоят из пьезоэлектрической оболочки и магнитострикционного ядра и обладают рядом преимуществ: точное позиционирование с помощью внешнего постоянного магнитного поля, а высвобождением лекарства с помощью переменного магнитного поля. Однако, физические свойства наночастиц и влияние параметров синтеза на морфологию слабо изучены, а в качестве магнитострикционных соединений используют токсичные элементы [1, 2, 3]. Поэтому целью данной работы является исследование закономерностей формирования биосовместимых магнитострикционных НЧ $MnFe_2O_4$, синтезированных гидротермальным методом.

Материалы и методы. Биосовместимый $MnFe_2O_4$, обладающий высокой намагниченностью [4], был получен гидротермальным методом при температуре 180 и 200 °C в течение 3, 6 и 12 ч. Для этого соединения $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и NaOH растворялись в автоклаве в 70 мл деионизованной воды. После синтеза НЧ промывались с помощью магнитной сепарации и подвергались лиофильной сушке в течение 24 ч. Морфология сформированных НЧ была изучена с помощь растровой электронной микроскопии. Для измерения намагниченности НЧ $MnFe_2O_4$ был использован вибрационный метод.

Результаты. Увеличение длительности синтеза с 3 до 12 ч. приводит к изменению морфологии НЧ с квазисферической на стержневидную, а также к образованию агломератов и росту размеров НЧ. Так, диаметр НЧ синтезированных при температуре 200 °C в течение 3 ч. составляет 77±14 нм, а для НЧ, синтезированных в течение 12 часов – 125±26 нм. Увеличение температуры с 180 °C до 200 °C увеличивает скорость образование стержневидных НЧ. Более высокой намагниченностью насыщения обладают образцы, содержащие стержневидные НЧ.

Заключение. В результате проведенных исследований установлены закономерности формирования НЧ $MnFe_2O_4$ гидротермальным методом. В зависимости от биомедицинского применения возможен контроль размеров, геометрии и магнитных свойств НЧ $MnFe_2O_4$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021).

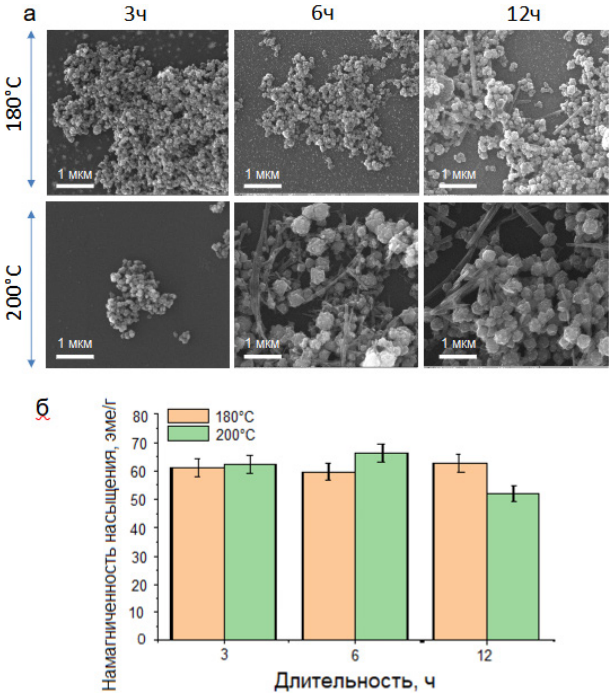


Рис. 1. *(а) РЭМ-изображения и (б) намагниченность насыщения полученных НЧ $MnFe_2O_4$*

Список литературы

1. *Soutik Betal et. al // Scientific reports, 2018. – Vol. 8. – P. 1–9.*
2. *Abhignyan Nagesetti et.al // Scientific reports, 2017. – Vol. 8. – P. 1– 9.*
3. *Margarida M et. al // ACS Applied Bio Materials, 2021. – Vol. 4. – P. 559–570.*
4. *Neda Akhlaghi et.al//Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. – Vol. 103. – P. 292–304.*

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

С. А. Ушакова
Научный руководитель – к.х.н., ассистент В. В. Ботвин

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, svetlana_karasyova_1997@mail.ru

В медицине широкое распространение получили композиционные материалы. Исключением не является и область ортопедии, где композиционные материалы на основе биоразлагаемого полимера и неорганического наполнителя используют для замены поврежденной костной ткани. Такие материалы являются биосовместимыми и способствуют остеогенезу. В качестве полимерной составляющей часто выступают биоразлагаемые полиэфиры, в частности поли-ε-капролактон (ПКЛ). В качестве неорганического наполнителя зачастую используют гидроксиапатит (ГА). Область применения композиционных материалов определяется их свойствами, которые напрямую зависят от способа получения. Одним из перспективных способов получения является *in situ* метод, позволяющий получать композиционные материалы для ортопедии непосредственно в процессе полимеризации. ГА в таком случае является не только неорганическим наполнителем, но и выступает в роли сокатализатора. Модификация ГА позволит существенно увеличить его функциональность и, как следствие, химическую связанность полимерной матрицы с наполнителем, что приведет к улучшению прочностных характеристик получаемых композиционных материалов.

ГА, полученный по методике [1], прокаливали при 800 °С в течение 4 часов. В качестве модификатора использовали лимонную кислоту – трехосновную оксикарбоновую кислоту. Модификацию ГА проводили в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 24 часов. По окончании синтеза модифицированный ГА (*м*-ГА) промывали и фильтровали на бумажном фильтре (фиолетовая лента). Полученный осадок сушили при температуре 80 °С и анализировали методом ИК-спектроскопиии. На рисунке 1 представлены ИК-спектры ГА, *м*-ГА и лимонной кислоты. В ИК-спектрах ГА и *м*-ГА (рис. 1, а, б) присутствуют характеристические полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям фосфат-аниона. Кроме того, в спектре *м*-ГА (рис. 1, б) присутствуют малоинтенсивные полосы в области 1500–1700 см$^{-1}$, относящиеся

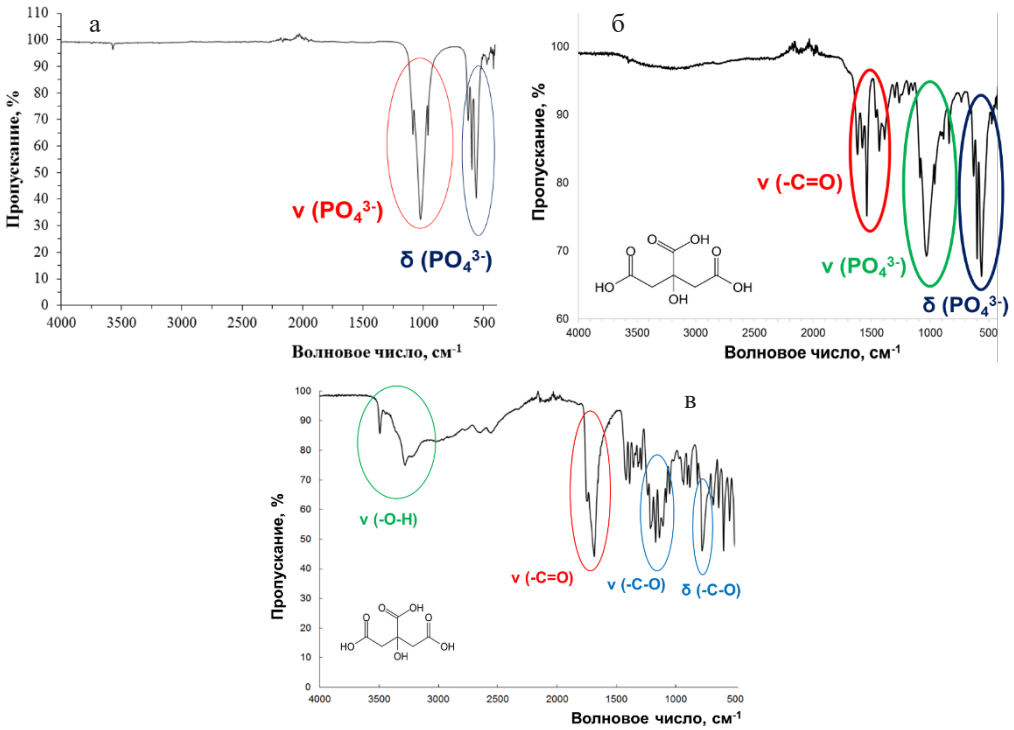


Рис. 1. *ИК-спектры ГА (а), м-ГА (б) и лимонной кислоты (в)*

к колебаниям карбонильных групп лимонной кислоты.

В качестве исходных компонентов для получения композиционных материалов использовали ε-капролактон, ГА и *м*-ГА. Методом *in situ* полимеризации получали композиционные материалы двух видов (ПКЛ/ГА и ПКЛ/*м*-ГА). В роли катализатора выступал октоат олова ($Sn(Oct)_2$). Полимеризацию проводили в ампулах в бане ротационного испарителя при температуре 170 °С в течение 5 часов. После завершения реакции определяли значения среднемассовой молекулярной массы (M_w) и степени полидисперсности (D) методом гель-проникающей хроматографии (таблица 1).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики композиционных материалов

Композиционный материал	M_w	D
ПКЛ/ГА	147800	2,0
ПКЛ/*м*-ГА	124800	2,1

Как видно из таблицы, модификация ГА не приводит к значительному изменению молекулярно-массовых характеристик получаемого композиционного материала, но при этом способствует увеличению химической связанности полимера и неорганического наполнителя.

Список литературы

1. *Yi W-J., Li L-J., He H., Hao Z., Liu B., Shen Y., Chao Z-S. // Polymer, 2018. – Vol. 145. – P. 1–10.*

ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БИМОДАЛЬНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

М. И. Фаткуллин, А. А. Липовка, А. Аверкиев, А. А. Иванов, Р. Родригес, Е. С. Шеремет
Научный руководитель – Ph.D, профессор Рауль Д. Родригес

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

Лазерная обработка является экологичным, дешевым и масштабируемым способом обработки материалов. Данный способ уже широко применяется для широкого ряда материалов начиная от обработки биомассы [1, 2] и металлов, заканчивая наноматериалами [3]. Множество работ демонстрирует применение лазерной обработки для изменения структурных и физико-химических свойства графеноподобных материалов, наночастиц и т. д.

Нашей группой уже был продемонстрирован подход к получению высокостабильных проводящих углерод/полимерных композитов, при облучении пленок алюминиевых наночастиц на подложке из полиэтилентерефталата (Рисунок 1). В процессе облучения высокий локальный нагрев (выше 750 °С) приводит к расплаву полимера и сопутствующей интеграции наночастиц в его структуру и его последующей графитизации, при том что лазерное облучение (видимого диапазона) чистого ПЭТ не вносит в него никаких структурных изменений, или же другими словами алюминиевые наночастицы выступают в роли фототермического преобразователя.

Расширяя данный подход, мы решили использовать плазмонные наночастицы серебра вместо алюминиевых. Использование серебряных наночастиц позволит за один шаг создавать стабильные плазмонные структуры, интегрированные в полимерную матрицу. При этом в случае с серебряными наночастицами нам удалось получить как и в чистом виде интеграцию наночастиц в полимер, так и интеграцию с графитизацией полимера, что существенно расширяет возможности управления свойствами конечного композитного материала. Так, например, получение плазмонной структуры позволяет использовать полученный композит для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС).

Данная работа рассматривает механизм формирования композитного материала между наночастицами серебра и полимером и его применение для бимодального детектирования пестицидов. Детектирование пестицидов про-

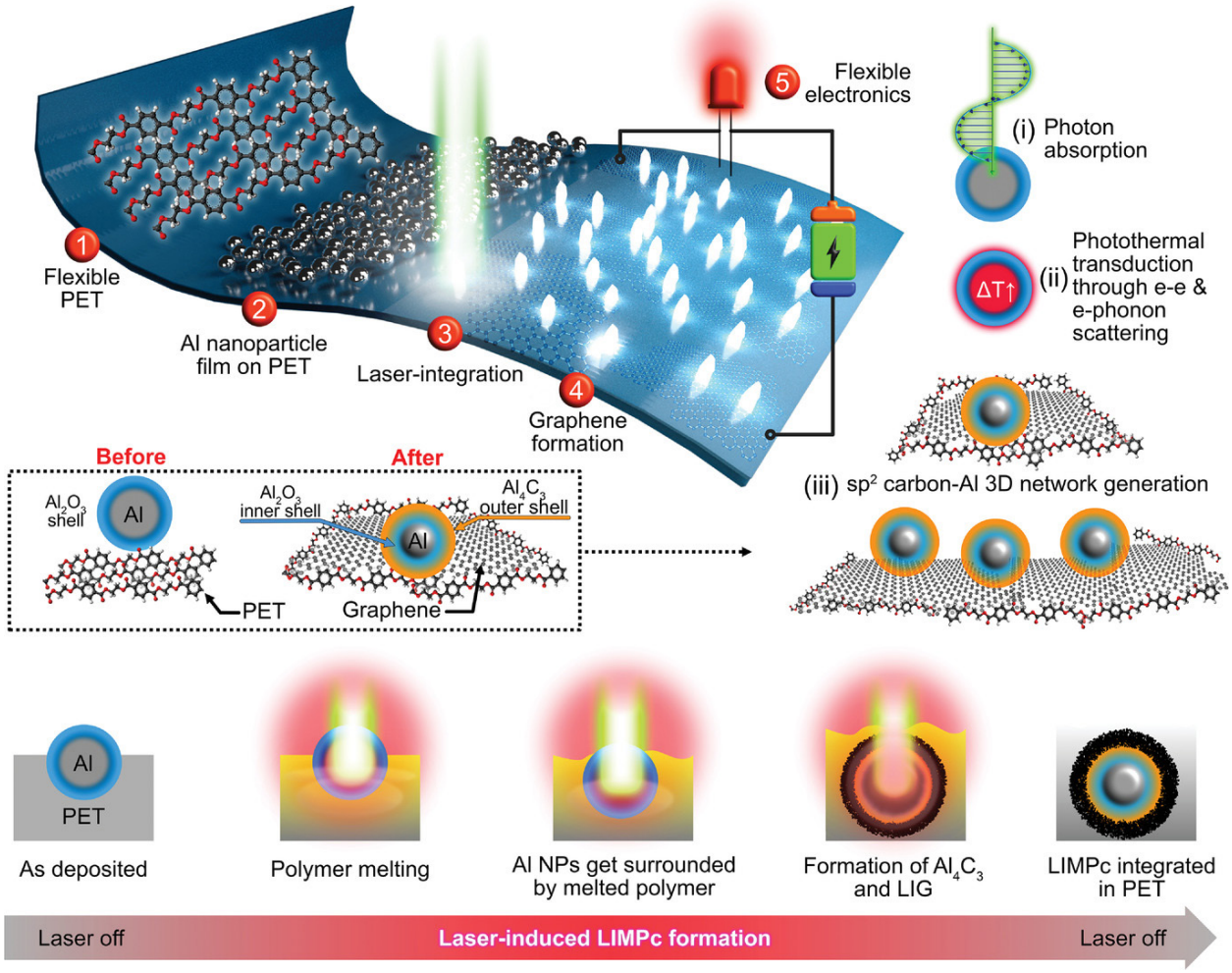


Рис. 1. *Концепция получения ЛИГа при облучении пленок металлических наночастиц на полимерной подложке*

Происходящие в процессе облучения процессы (i) поглощение фотона наночастицами; (ii) преобразовании света в тепло посредствам электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий; (iii) формирование проводящей структуры состоящей из алюминия и sp^2 гибридизованного углерода.

водилось методами ГКРС и электроаналитической химии. Данные два метода, кроме того что являются высокочувствительными и экологичными, при совместной реализации позволяют получать ряд преимуществ. Например, приложенный к электроду потенциал позволяет увеличить интенсивность сигнала или способствует иммобилизации аналита у поверхности (дает принципиальную возможность детектирования) и т. д. Помимо этого, ГКРС является сверхчувствительным качественным методом детектирования, в то время как электрохимия позволит проводить количественные измерения, что делает данную комбинацию методов идеальной для проведения подобного вида работ.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта №21-51-150001. Исследование было выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования ТПУ «Физико-химические методы анализа».

Список литературы

1. *Wang D., Liu S., Fang G., Geng G., Ma J. From trash to treasure: Direct transformation of onion husks into three-dimensional interconnected porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors in organic electrolyte. Electrochim Acta, 2016. – 216: 405–411.*

2. *Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S. P., Arnusch C. J., Tour J. M. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. ACS Nano, 2018. – 12: 2176–2183.*

3. *Singh S. C., Zeng H. Nanomaterials and nanopatterns based on laser processing: A brief review on current state of art. Sci Adv Mater., 2012. – 4: 368–390.*

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А. А. Федоров[1,2], В. А. Кузнецов[1,2], Б. Ч. Холхоев[3]
Научный руководитель – к.т.н., старший научный сотрудник В. А. Кузнецов[1,2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

[3]Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, andrew_fedorov_1999@mail.com

В последнее время перед исследователями стоит ряд задач по созданию функциональных материалов для различных применений. Сферы их использования весьма обширны – начиная от простых компонентов в электронике и заканчивая специфическими применениями в области биомедицины. К таким функциональным материалам относятся перспективные в настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ). В рамках настоящей работы предлагается рассмотреть применение ПКМ в электронике при повышенных температурах. В качестве полимерной матрицы используется полибензимидазол, ввиду того что он обладает высокой температурой стеклования среди доступных полимеров и способен сохранять свои свойства на воздухе вплоть до температур 320 °С [1]. Для использования в электронике композит должен быть электропроводящим. В качестве электропроводящей фазы для создания ПКМ используются одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), поскольку с их помощью даже при небольших массовых концентрациях можно получить значительную проводимость, а также улучшить механические свойства.

Одними из необходимых для исследования перспектив материалов в электронике фундаментальных свойств являются его морфология и механизм электронного транспорта. Для определения этих свойств зарекомендовавшим себя подходом является метод измерения и анализа температурных зависимостей электросопротивления.

В данной работе в качестве экспериментальных образцов выступают полимерные композиционные пленки на основе матрицы полибензимидазола с концентрациями ОУНТ 1, 2 и 3 % (масс.). Из таких пленок вырезались полоски шириной от 1,5 до 2 мм и длиной от 8 до 12 мм, затем серебряной пастой наносились токовые и потенциальные контакты, после чего экспериментальные образцы помещались в измерительную камеру. Сначала осуществлялись измерения при высоких температурах до 573 К, а затем при низких – до 4,2 К. Высокотемпературные измерения осуществлялись в печи при высоком вакууме, а низкотемпературные – в транспортном сосуде Дьюара с жидким гелием, где в качестве газа теплоносителя использовался газообразный гелий. Анализ зависимостей приведен для всего исследованного температурного диапазона – от 4,2 К до 573 К.

Анализ измеренных зависимостей $R(T)$ показал, что с уменьшением массовой концентрации ОУНТ увеличивается наклон кривых электросопротивления от обратной температуры. Это предположительное связано с тем фактом, что абсолютное количество металлических ОУНТ в ПКМ уменьшается, соответственно и их вклад в электросопротивление, в сравнении с полупроводниковыми ОУНТ, становится меньше. Также следует отметить, что после первого цикла нагрева электросопротивление значительно увеличилось – до 500 раз при содержании ОУНТ 1 %. Такие изменения наиболее вероятно связаны с тем, что ОУНТ имеют тенденцию к адсорбции и хемосорбции кислорода [2] и, соот-

ветственно, имеют p-тип проводимости на воздухе. Нагрев образцов в высоком вакууме приводит к десорбции кислорода и, соответственно, к повышению электросопротивления ОУНТ. При последующих циклах зависимости воспроизводились. После релаксации образцов на воздухе электросопротивление снова уменьшилось, но не до начальных значений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-00224, https://rscf.ru/project/21-79-00224/.

Список литературы

1. *Dawkins B. G., Qin F., Gruender M., and Copeland G. S. // High Temperature Polymer Blends, 2014. – P. 174–212.*
2. *Collins P. G., Bradley K., Ishigami M., and Zettl A. // Science, 2000. – Vol. 287. – № 5459. – P. 1801–1804.*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

В. Э. Фетисова, А. Ю. Тетерина, В. С. Комлев
Научный руководитель – д.т.н., член-корреспондент РАН В. С. Комлев
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
119334, Москва, Ленинский проспект, 49, victoria.phetisova@yandex.ru

На данный момент достаточно активно развивается область материаловедения, связанная с медицинским применением различных материалов. К этой области относятся различные шовные материалы, имплантаты, шунты, протезы и т. д. [1, 2]. Довольно остро стоит проблема лечения ожогов, повреждений и различных заболеваний кожных покровов. По этой причине в мире активно идёт разработка различных материалов для замещения кожных покровов.

Существует несколько вариантов довольно распространённых материалов для лечения пациентов с дефектами кожных покровов, однако ни один из них не идеален. Идеальный материал для замещения кожных покровов должен быть нетоксичным, совместим иммунологически, иметь низкое количество антигенов и не передавать инфекции. Поэтому материалы выбираются на основе анализа дефекта: требуется учитывать величину, глубину и форму дефекта, место нахождения на теле человека, а также время, которое потребуется для подготовки того или иного способа замещения [3].

Самым долго используемым и практически идеальным способом является пересадка кожи. Однако есть две основных проблемы, связанных с её использованием: существует высокая вероятность отторжения и аллергической реакции организма реципиента, а также она не всегда применима: в случае, например, трофических язв, регенеративный потенциал организма не очень высокий, поэтому пересадка может ухудшить ситуацию вплоть до ампутации конечности [4, 5].

Полимерные же материалы зачастую могут соответствовать требованиям, предъявляемым к материалам для замещения кожных покровов. Полимеры подразделяются на животного, природного и синтетического происхождения. Оптимальны полимеры растительного происхождения, поскольку они потенциально не могут переносить в себе болезни как полимеры животного происхождения и лучше биосовместимы с организмом человека, нежели синтетические.

Тканевый эквивалент должен обладать определёнными характеристиками, такими как: паро- и водопропускаемость, увеличение способности организма к регенерации, понижение вероятности проникновения микроорганизмов в рану и т. д. Для обеспечения всех этих характеристик требуется двухслойность, поскольку тогда есть возможность создания пористого нижнего слоя и плёночного верхнего. В таком случае эквивалент будет похож на реальную кожу человека: пористый слой будет имитировать дерму, а плёночный – эпидермис. Пористый слой будет отвечать за прочность, эластичность, поглощение экссудата из раны, а плёнка – выполнять защитную функцию и функцию поддержания температуры [6].

В данной работе были разработаны и изучены двухслойные материалы на основе альгината натрия с включением различных биологически активных добавок. Проводились исследования прочностных характеристик материалов в зависимости от сшивки и количества введённых добавок.

Список литературы

1. *Бессуднова Н. О. Материалы для биологических применений. – Саратов: Саратовский государственный университет, 2007. – 51 с.*
2. *Штильман М. И., Подкорытова А. В., Немцев С. В. и др. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 328 с.*
3. *Zinn J. and Swofford V. // Wound Care Advisor, 2014. – 3. – 1. – P. 32–8.*
4. *Wang C., Zhang F., & Lineaweaver W. C. // Annals of Plastic Surgery, 2020. – 84. – 3S. – P. 158–160.*
5. *Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – Москва: Техносфера, 2007. – 303 с.*
6. *Колесов Д. В., Маш Р. Д., Беляев И. Н. Биология: Человек, 8 класс. – Москва: Дрофа, 2016. – 416 с.*

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В СЛОИСТОМ КОБАЛЬТАТЕ $YBaCo_4O_{7+x}$

Д. И. Фролов[1,2], Е. Н. Ткачев[2], В. А. Кузнецов[1,2]
Научный руководитель – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Е. Н. Ткачев[2]

[1]Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, justrofficial@gmail.com

В данной работе исследовался электронный транспорт в слоистом соединении $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода. Поликристаллические образцы были получены твердофазным синтезом в ИНХ СО РАН. Образцы были охарактеризованы рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией. Оригинальные методики отжига и закалки образцов в вакуумной и кислородной среде позволяли добиться значения x с точностью до ~0,001. Электросопротивление измеряли 4-х контактным методом. Были измерены температурные зависимости электросопротивления набора образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода в интервале температур 77–350 K. Экспериментально установлено, что удельное электросопротивление образцов понижалось с увеличением кислорода. Для $x=0$ $\rho=38{,}69$ Ом•см; $x=0{,}883$ $\rho=10{,}71$ Ом•см при $T=280$ K.

По полученным данным видно, что температурные зависимости электросопротивления имеют активационный рост сопротивления при понижении температуры (Рис. 1), что характерно системам с локальным беспорядком. Электронным транспортом в таких системах является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, что означает: с понижением температуры носителям тока становится выгоднее перемещаться на большие расстояния с меньшим изменением энергии. В таком случае, удельное электросопротивление будет изменяться по формуле:

$$\rho = \rho_0 exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{n+1}},$$

где n – размерность системы, T_M – постоянная Мотта. Для того чтобы определить параметры электронного транспорта в соединении $YBaCo_4O_{7+x}$, из экспериментальных данных вычислялись значения эффективной энергии активации от температуры:

$$E_{eff} = \frac{d\ln\rho}{d(1/T)} = \frac{\ln\rho_0}{n+1}\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{n+1}-1}.$$

Далее проводилась нелинейная аппроксимация полученной зависимости по формуле aT^b, где

$$b = 1 - \frac{1}{n+1}.$$

В результате, строились зависимости энергии активации от температуры, по которым можно наблюдать, что $b \approx 1/2$ ($n=1$) для всего набора образцов $YBaCo_4O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x. На рис. 2 приведена температурная зависимость эффективной энергии активации для $x=0{,}883$, подобные зависимости наблюдались и для $x=0$; 0,22; 0,445; 0,68; 0,883. Такое значение $n=1$ можно объяснить либо в рамках модели кулоновской щели, либо одномерной

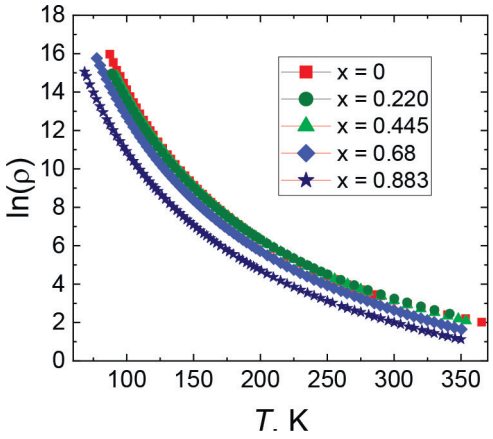


Рис. 1. *Зависимость ln(ρ) от температуры T для $YBaCo_4O_{7+x}$ при различных содержаниях кислорода*

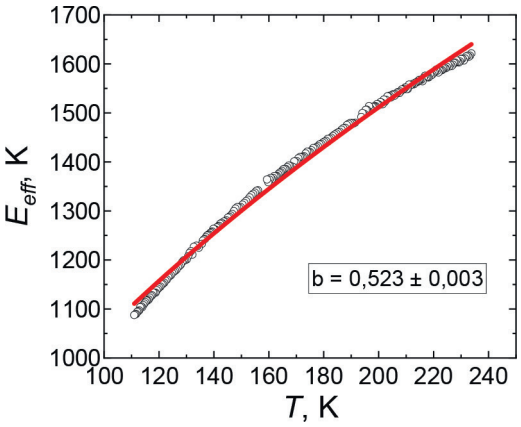


Рис. 2. *Зависимость эффективной энергии активации E_{eff} от температуры T для $YBaCo_4O_{7+x}$, где x = 0,883*

прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Температурные зависимости магнитного момента образцов были измерены от 2 K до 350 K в магнитных полях до 1 Тл с помощью СКВИД-магнитометра MPMS. Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости установлено, что образцы являются сильно фрустрированным антиферромагнетиком. Ниже 50 K наблюдается термомагнитная необратимость, характерная для состояния спинового стекла. Можно предположить, что это связано с геометрической фрустрацией: магнитные моменты трех ионов кобальта в треугольной решетке не могут выстроиться антиферромагнитно. По-видимому, с этим же явлением связан и электронный транспорт: носителям тока для движения по локализованным областям необходимо активационно преодолеть некий барьер (кулоновскую щель), который связан с изменением локального магнитного порядка ионов кобальта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ

А. В. Храменкова, В. В. Мощенко

ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова

Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения, 132, anna.vl7@yandex.ru

Тенденции современной науки и техники направлены на создание миниатюрных и гибких устройств хранения энергии. К таким источникам энергии относятся суперконденсаторы, которые должны отвечать строгим критериям, в частности характеризоваться высокой плотностью энергии, обладать гибкой легкой конструкцией и длительной стабильностью при циклировании [1–4].

Весьма перспективны для использования в суперконденсаторах так называемые гибридные электродные материалы, представляющие собой материалы на основе оксидов переходных металлов, совмещенные с различными углеродными носителями. При этом отдельный интерес представляют оксид молибдена MoO_2, а также нестехиометричные фазы оксидов молибдена $MoO_{3-\delta}$ ($0<\delta<0{,}25$) и $MonO_{3n-1}$, которые обладают более высокой электрохимической активностью по сравнению со стехиометрической фазой MoO_3 [5].

В данной работе приведены результаты по получению гибридных материалов на основе оксидов молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и железа на поверхности углеродной ткани с использованием метода нестационарного электролиза и исследованию возможности их использо-

вания в качестве электродных материалов для суперконденсаторов с водным электролитом.

В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из углеродной ткани марки Урал Т-22Р компании ООО «Химпром» (ГОСТ 28005-88) из одной партии поставщика, в качестве противоэлектродов – нержавеющую сталь марки 08Х18Н10. В состав электролита входили сульфат железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$); сульфат кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$); сульфат никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$); гептамолибдат аммония ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$); борная кислота ($H_3BO_3$); лимонная кислота ($C_6H_8O_7$). Плотность среднего за период катодного тока составила 1,0 А • дм$^{-2}$, среднего за период анодного тока – 0,5 А • дм$^{-2}$. Температура электролиза 60–65 °С, pH 4–5. Время электролиза – 40 мин. Для повышения адгезии наносимых оксидных слоев к субстрату – углеродной ткани, ее поверхность подвергали электрохимической обработке в растворе электролита, содержащем вольфрамат натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$). Исследование структуры и фазового состава полученных гибридных материалов проводили на оборудовании Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ с использованием просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE. Циклические вольтамперограммы и гальваностатические зарядно-разрядные кривые снимали на потенциостате/гальваностате SP-300 (Bio-Logic Science Instrument) и P-40X (Electrochemical Instruments) в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения, относительно которого в работе приведены потенциалы. Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2 М раствор KOH. Съемку ЦВА проводили при различных скоростях развертки потенциала (2–200 мВ • с$^{-1}$) в диапазоне потенциалов минус 0,9–0,4 В. Гальваностатические заряд-разрядные кривые исследовали при различных плотностях тока в диапазоне от 3 до 30 мА • см$^{-2}$.

Исследование фазового состава разработанных гибридных материалов показало, что основными фазами являются Mo_4O_{11}, MoO_2, MoO_3, Mo_8O_{23}, Mo_2O_3, $W_{18}O_{49}$, CoO, $CoFe_2O_4$.

Удельную емкость разработанного электродного материла рассчитывали по зарядно-разрядным кривым. Рассчитанные значения $C_{уд}$ составили 472, 1018, 1496, 1990 мФ • см$^{-2}$ при плотностях тока 30, 12, 6, 3 мА • см$^{-2}$ соответственно. Длительное циклирование исследуемых гибридных электродных материалов показывает их хорошую стабильность и сопровождается ростом удельной емкости до 30 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3068.2021.1.

Список литературы

1. *Zhou Y., Wang X., Acauan L. et. al. // Advanced Materials, 2019. – V. 31. – P. 19001916.*
2. *Zhong R., Xu M., Fu N. et al. // Electrochimica Acta, 2020. – V. 348. – P. 136209.*
3. *Liu T., Zheng Y., Zhao W., Cui L. // Journal of Colloid and Interface Science, 2019. – V. 556. – P. 743–752.*
4. *Raj B., Asiri A., Wu J., Anandan S. // Journal of Alloys and Compounds, 2015. – V. 636. – P. 234–240.*
5. *Lakshmi-Narayana A., Hussain O. M., Ramana C. V. et al. // Electrochem, 2020. – V. 1. – P. 160–187.*

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЗИМОВ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В БЕЛКОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

П. В. Храмцов
Научный руководитель – д.б.н., профессор М. Б. Раев

Пермский государственный университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, khramtsovpavel@yandex.ru

Десольватация является простым и масштабируемым [1, 2] методом синтеза белковых наночастиц. Ее принцип заключается в добавлении к белковому раствору плохого растворителя, как правило этанола или ацетона, что приводит к снижению растворимости белковых молекул. Агрегируя, молекулы белков формируют однородные наночастицы сферической формы. В

ходе синтеза используются концентрированные растворы белков, вплоть до 50–100 мг/мл, что позволяет получать существенные количества наночастиц даже при небольших объемах реакционной среды. Метод десольватации был с успехом использован ранее для синтеза наночастиц из альбумина (как человеческого, так и бычьего), желатина, фиброина и т. д. [3, 4]. Если в реакционной смеси помимо молекул белка присутствуют какие-либо молекулы или частицы, они могут быть захвачены внутрь наночастиц. После ковалентной сшивки белковых молекул, которая обычно завершает процесс десольватации, захваченные наночастицы остаются внутри белковых наночастиц. Таким образом, можно просто и с достаточно высокой эффективностью инкапсулировать целевые наночастицы, обладающие нужной активностью (флуоресценция, магнитные свойства, каталитическая активность) внутри белковых наночастиц [5]. Белковая капсула придает коллоидную стабильность, а также множество функциональных групп, позволяющих модифицировать поверхность наночастиц разными способами.

Основная идея настоящей работы заключается в применении метода десольватации для инкапсулирования наночастиц берлинской лазури внутри наночастиц бычьего сывороточного альбумина. Наночастицы берлинской лазури обладают пероксидазоподобными каталитическими свойствами, т.е. являются нанозимами. Благодаря своим каталитическим свойствам наночастицы будут использованы в качестве меток в колориметрических анализах, в частности, как альтернатива пероксидазы хрена в иммуноферментном анализе [6]. Молекулы альбумина обеспечат коллоидную стабильность наночастиц при физиологических значениях pH, а также будут источником функциональных группы для присоединения распознающих молекул. Размер наночастиц, синтезированных методами десольватации, можно контролировать, варьируя условия синтеза.

Мы синтезировали альбуминовые наночастицы, начиненные нанозимами берлинской лазури, обладающие размерами от 80 до 220 нм по данным динамического светорассеяния. Размеры наночастиц изменяли путем варьирования концентрации альбумина, объема плохого растворителя (этанола или изопропилового спирта), а также соотношения белок:нанозимы. Сшивка белковых молекул осуществлялась путем нагревания суспензии наночастиц в течение двух часов. Наночастицы были ковалентно конъюгированы с различными распознающими молекулами, в том числе стрептавидином и моноклональными антителами. Для этого наночастицы обрабатывали раствором глутарового альдегида в нейтральном фосфатном буфере, после чего отмывали и смешивали с раствором антител (50 мкг на 1 мг наночастиц). После инкубации в течение часа наночастицы отмывали водой. Водные суспензии наночастиц сохраняли стабильность в течение нескольких месяцев хранения.

Наночастицы были использованы в планшетном колориметрическом анализе для детекции онкомаркера простатспецифического антигена. Помимо этого, мы показали возможность применения диагностических реагентов на основе нанозимов в дот-иммуноанализе и иммунофильтрационных экспресс-тестах.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект 20-75-00029.

Список литературы

1. *Yedomon B., Fessi H., Charcosset C. // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2013. – I. 85. – P. 398–405.*
2. *Wacker M., Zensi A., Kufleitner J., Ruff A., Schütz J., Stockburger T., Marstaller T., Vogel V. // International Journal of Pharmaceutics, 2011. – I. 414. – P. 225–232.*
3. *Hong S., Choi D. W., Kim H. N., Park C. G., Lee W., Park H. H. // Pharmaceutics, 2020. – V. 12. – I. 7. – P. 604.*
4. *Kianfar E. // Journal of Nanobiotechnology, 2021. – V. 19. – I. 1. – P. 159.*
5. *Bhushan B., Gopinath P. // Journal of Materials Chemistry B., 2015. – V. 3. – I. 24. – P. 4843–4852.*
6. *Farka Z., Čunderlová V., Horáčková V., Pastucha M., Mikušová Z., Hlaváček A., Skládal P. // Analytical Chemistry, 2018. – V. 6. – I. 90. – P. 2348–2354.*

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ЛЮМИНИСЦЕНТЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ YAG

Ху Чжэньфэн, В. Д. Пайгин, Лю Юаньсюнь
Научный руководитель – д.т.н., профессор О. Л. Хасанов

Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050, chzhenfen1@tpu.ru

YAG:Ce обладает преимуществами высокой световой эффективности, низкого энергопотребления, длительного срока службы, безопасности и надежности. В данной работе исследовано влияние оксида графена и температуры спекания на люминисцентные свойства керамики.

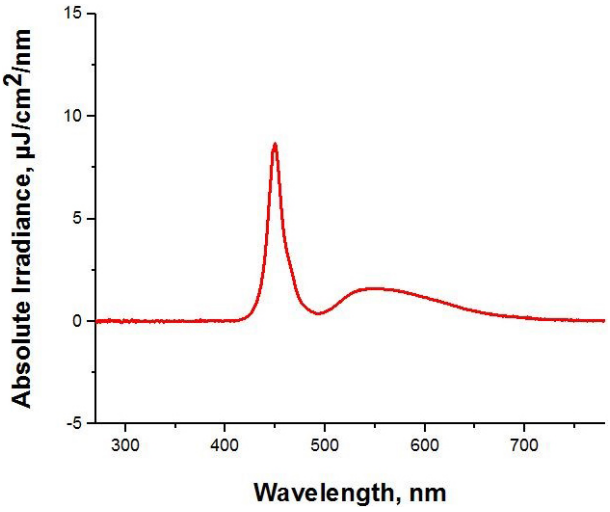


Рис. 1. *Спектры люминесценции образца с содержание оксида графена 1 % отожженного при температуре 1650 °C*

Исследование оптических свойств проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра SF-256 UVI (200-1100) (Lomo-Photonics, Россия).

На рисунке 1 представлена зависимость люминесценции от длины волны. Из рисунка видно, что керамика на основе YAG интенсивно люминесцируют при возбуждении излучением чипа на 450 нм в диапазоне от 500–600 нм, что характерно для YAG активированного ионами церия.

Данные измерения эффективности люминесценции (рисунок 2, а) показывают, что люминесценция уменьшается с увеличением концентрации оксид графена до значения 0,5 %, далее наблюдается незначительное увеличение эффективности люминесценции до значения 20 % для содержания оксида графена 1 %. Значение отражения образцов (рисунок 2, б) увеличивается с увеличением концентрации GO и достигает 16,8 %.

Таким образом, добавление оксида графена негативно влияет на люминесцентные свойства керамики на основе иттрий-алюминиевого граната.

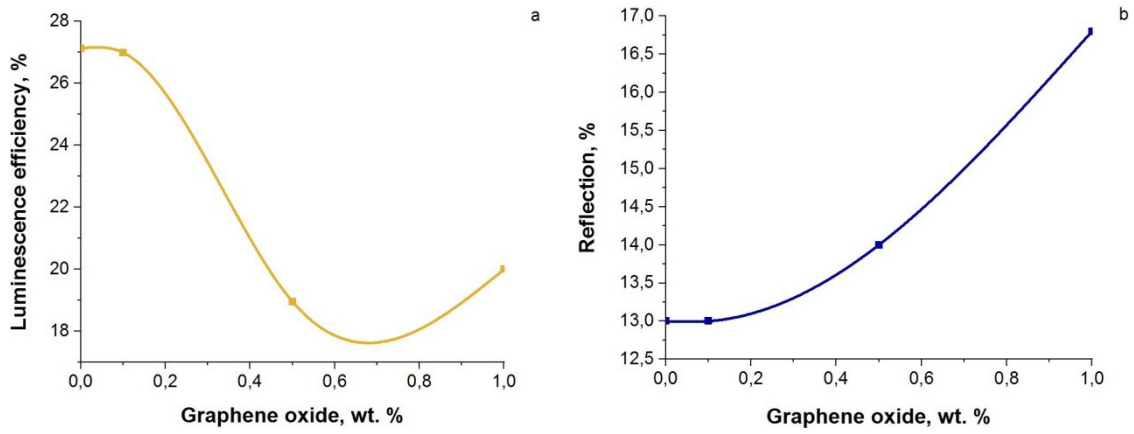


Рис. 2. *Эффективность люминесценции (a) и отражение (b) YAG:Ce с различным содержанием оксида графена*

Список литературы

1. *Wengui G. et al. A novel method for the synthesis of YAG : Ce phosphor // Journal of Rare Earths, 2009. – V. 27. – № 6. – P. 886–890.*
2. *Abd H. R. et al. Rapid synthesis of Ce3+ : YAG via CO2 laser irradiation combustion method: Influence of Ce doping and thickness of phosphor ceramic on the performance of a white LED device // Journal of Solid State Chemistry, 2021. – V. 294. – P. 121866.*
3. *Rafiee M. A. et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content // ACS nano, 2009. – V. 3. – № 12. – P. 3884–3890.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К УПРАВЛЕНИЮ ФОТОЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ ОКСИДОВ ЦИНКА

А. Д. Царенко, А. А. Ульянкина

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник А. А. Ульянкина

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова
346400, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132, tsarenkoanasteisha@yandex.ru

В последние годы рост населения и истощение природных ресурсов приводят к чрезмерному загрязнению окружающей среды, а также увеличению потребности человечества в экологически чистых источниках энергии. В связи с этим большое внимание мирового научного сообщества направлено на повышение эффективности использования альтернативного источника энергии - солнечного света для решения ряда экологических проблем и перехода к углерод-нейтральной энергетике в целом [1]. Солнечная энергия может использоваться в процессах очистки воды от различных токсичных соединений и получения чистого водородного топлива, при этом не вызывая вторичного загрязнения окружающей среды [2].

К перспективным технологиям утилизации солнечного света относят технологии экологического катализа (фото- и фотоэлектрокатализа), в которых в качестве активного материала могут быть использованы различные полупроводниковые катализаторы, в том числе наноразмерные оксиды металлов [3]. Оксиды цинка широко исследуются как в процессах удаления токсичных соединений из воды, так и в процессах разложения воды на водород и кислород.

Активность катализаторов в гетерогенном катализе во многом зависит от морфологии, размера частиц и состояния их поверхности. Поэтому значительный интерес вызывает эффективное управление свойствами наноразмерных оксидов цинка, полученных методами мягкой химии.

В настоящей работе было исследовано влияние электролитного состава на фазовый состав и активность образующихся продуктов в процессе электрохимического окисления цинка под действием переменного асимметричного импульсного тока.

Методика электрохимического синтеза заключалась в том, что два цинковых электрода с одинаковой площадью (2 $см^2$) опускали в водный раствор электролита и подавали на них переменный импульсный ток со средней плотностью 2,4 : 1,2 $А/см^2$. В качестве электролитов были выбраны хлориды щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca, Mg) с концентрацией 1 моль/л. Синтез проводили при постоянном перемешивании и охлаждении. По окончании синтеза полученный порошок отделяли фильтрованием, промывали бидистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу.

Фазовый состав продуктов окисления цинка анализировали методом рентгенофазового анализа. Фотоэлектрохимические (ФЭХ) свойства полученных материалов изучали методами линейной вольтамперометрии и потенциометрии в режиме прерывистого освещения в трехэлектродной ячейке, снабженной кварцевым окном, в растворе $Na_2SO_4 + Na_2SO_3$. В качестве источника симулированного солнечного излучения (100 $мВт/см^2$) использовали ксеноновую лампу.

Продукты окисления цинка в $BaCl_2$, $SrCl_2$ и $CaCl_2$ представляли собой кристаллический оксид цинка ZnO с примесью гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, содержание которого зависело от катиона металла в электролите и увеличивалось

в ряду Ba–Sr–Ca. Однако в $MgCl_2$ наблюдалось образование в качестве основной фазы гидроксохлорида цинка $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ с примесью оксида цинка ZnO. Формирование продуктов различного состава можно объяснить влиянием pH среды в процессе синтеза [4]. После 15 минут синтеза pH электролита находился в интервале 6,8–10,6 и увеличивался в ряду Mg–Ca–Sr–Ba. Таким образом, возрастание щелочности среды способствовало протеканию процессов кристаллизации преимущественно негидратированных оксидов.

Максимальное значение фототока составило 0,18 мА/см^2 для оксида цинка, синтезированного под действием переменного импульсного тока в растворе $BaCl_2$. При этом материал, полученный в хлориде магния, проявил чрезвычайно низкую ФЭХ активность.

Таким образом, природа электролита оказывает решающее влияние на возможность получения фотоактивных материалов путем электрохимического окисления цинка под действием переменного импульсного тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-00079).

Список литературы

1. *Kalamaras E., Mercedes Maroto-Valer M., Shao M., Xuan J., Wang H. // Catalysis Today, 2018. – V. 317. – P. 56–75.*
2. *Zhang B., Zhang S-X., Yao R., Wu Y-H., Qiu J-Sh. // J. Electron. Sci. Technol., 2021. – V. 19. – № 2. – 100080.*
3. *Ambigadevi J., Kumar P. S., Vo D. N., Haran S. H., Raghavan T. N. S. // J. Env. Chem. Eng., 2021. – V. 9. – № 1. – 104881.*
4. *Abdulrahman A. F., Ahmed S. M., Hamad S. M., Almessiere M. A., Ahmed N. M., Sahadi M. S. // Chinese J. Phys., 2021. – V. 71. – P. 175–189.*

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ Ст3 В КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ

Ш. Цзян, О. В. Дубинина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Дубинина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dubininaov@tpu.ru

Сегодня, одной из важнейших научно-технических проблем является коррозия металлического оборудования и установок, применяемых в технологических процессах, при воздействии на них агрессивных сред. Острота этой проблемы возрастает ввиду того, что темп роста коррозионных потерь значительно превышает темпы роста производства металлов [1–3].

Как известно, углеродистые стали очень широко применяются в различных областях промышленности, поэтому разработка новых способов защиты их от коррозии актуальна. Большинство работ, где в состав ингибитора коррозии входит глюконат кальция, посвящены исследованию высокоуглеродистых сталей [4–6]. Мы в своей работе в качестве объекта исследования выбрали низкоуглеродистую сталь Ст3.

Цель нашей работы – исследование защитных свойств ингибирующего покрытия на основе глюконата кальция для низкоуглеродистой стали Ст3 в коррозионных средах.

Нами были предварительно проведены ускоренные коррозионные испытания стали Ст3

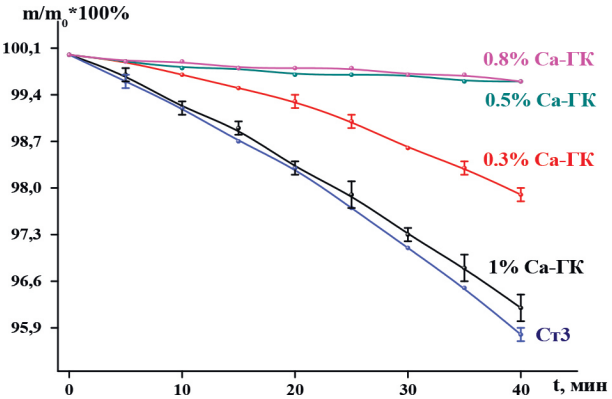


Рис. 1. *Ускоренные коррозионные испытания стали Ст3 с различной концентрацией глюконата кальция (Са-ГК) в среде $HNO_3 : HCl : H_2O$ (3 : 2 : 5)*

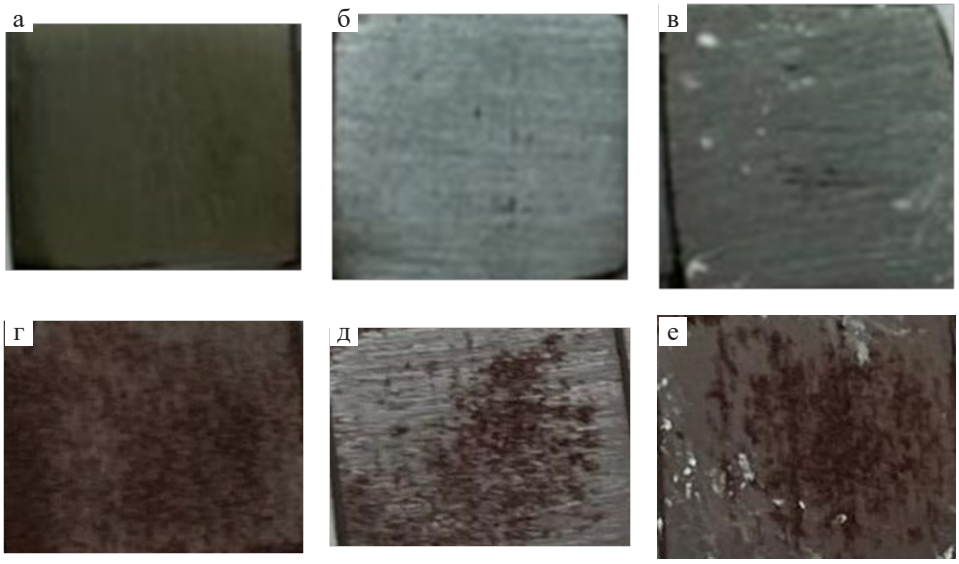


Рис. 2. *Оптические микрофотографии стали Ст3 до коррозии: а – сталь Ст3 без ингибитора, б – в присутствии 0,8 % Са-ГК, в – в присутствии избытка Са-ГК; после коррозии во влажной камере в течение 6 дней: г, д, е (та же последовательность образцов)*

в агрессивной среде $HNO_3 : HCl : H_2O$ (3 : 2 : 5). В качестве ингибирующего покрытия применяли водную суспензию глюконата кальция различной концентрации. Ингибитор коррозии на сталь наносили методом втирания.

Результаты гравиметрических испытаний представлены на рисунке 1. Видно, что при всех концентрациях Са-ГК скорость коррозии стали ниже, чем в его отсутствии. Однако, самая эффективная концентрация Са-ГК – 0,8 %. Возрастание скорости коррозии при увеличении концентрации Са-ГК выше 0,8 %, вероятно, объясняется тем, что на границе раздела металл – Са-ГК начинает активно протекать процесс растворения молекул ингибитора с поверхности стали, что приводит к ускорению потери массы металла.

Также нами были проведены испытания ингибирующего покрытия на основе глюконата кальция во влажной камере – 75 % NaCl. Результаты испытаний представлены на рисунке 2. Очевидно, что Са-ГК создает на поверхности стали Ст3 тонкую защитную пленку, замедляющую процесс коррозии на металлической поверхности.

Список литературы

1. *Akanji O. // Key Eng. Mater., 2019. – V. 796. – P. 103–111.*
2. *Palanisamy G. Corrosion Inhibitors. IntechOpen, 2019. – 961 p.*
3. *Lee H. Corrosion inhibitors for reinforced concrete: A review. InTech, 2018. – 1012 p.*
4. *Loto R. // Cogent Eng., 2020. – V. 7. – P. 1–12.*
5. *Siragul K. // LEJPT, 2010. – V. 16. – P. 167–176.*
6. *Sreevalsan K. // Orient. J. Chem., 2008. – V. 24. – P. 669–672.*

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ У8А В КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ

Б. Чань, Х. Ли, О. В. Дубинина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Дубинина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dubininaov@tpu.ru

Консервация и защита металлов от коррозии является глобальной проблемой, постоянно требующей поиска новых путей решения.

Применение ингибиторов коррозии – простой и эффективный метод борьбы с ней. На сегодняшний день существует большое количество разнообразных ингибиторов коррозии. В общем, их можно разделить на два больших класса: синтетические и растительные. Однако, большинство синтетических ингибиторов коррозии токсичны, производятся путем сложных технологий из дорогостоящего сырья [1–3].

Сегодня все большую популярность приобретают, так называемые, «зеленые» ингибиторы коррозии. К «зеленым» ингибиторам коррозии относятся продукты растительного происхождения, поверхностно-активные вещества и биополимеры [4–6].

В нашей работе в качестве комплексного ингибитора коррозии применяли водную суспензию яблочного пектина с наночастицами оксида цинка. В качестве объекта исследования была выбрана высокоуглеродистая сталь У8А.

Цель работы – исследовать ингибирующие свойства пектина с добавлением наночастиц оксида цинка для высокоуглеродистой стали У8А в коррозионных средах.

Были проведены ускоренные коррозионные испытания стали У8А в агрессивной среде $HNO_3 : HCl : H_2O$ (3 : 2 : 5), покрытой водной суспензией наночастиц оксида цинка. Результаты гравиметрических испытаний демонстрируют эффективность наночастиц оксида цинка во всех используемых концентрациях в сравнении с необработанной сталью (рис. 1).

Видно, что повышение концентрации частиц более 0,1 % не целесообразно. Видимо, на границе раздела начинает более активно протекать процесс растворения молекул и /или частиц ингибитора с поверхности, что приводит к ускорению потери массы.

На рисунке 2 представлены результаты гравиметрических испытаний стали в коррозионной среде с применением комплексного ингибитора на основе пектина с 0,1 % наночастицами оксида цинка. Видно, что добавление к 0,1 % водной суспензии наночастиц оксида цинка 0,5 % пектина сводит скорость коррозии стали к минимальному значению. Однако, повышенное содержание пектина в составе ингибитора существенно увеличивает скорость коррозии стали.

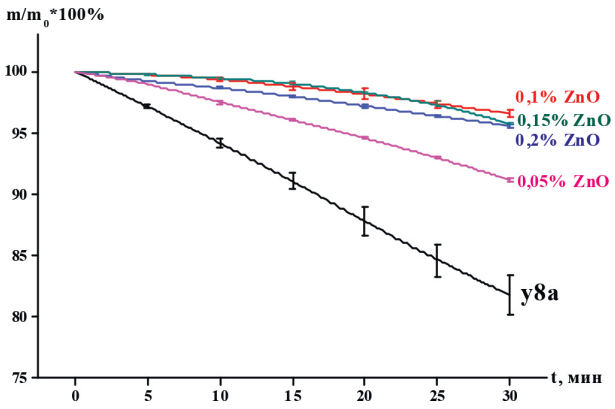


Рис. 1. *Ускоренные коррозионные испытания стали У8А с различной концентрацией наночастиц оксида цинка (ZnO) в среде $HNO_3 : HCl : H_2O$ (3 : 2 : 5)*

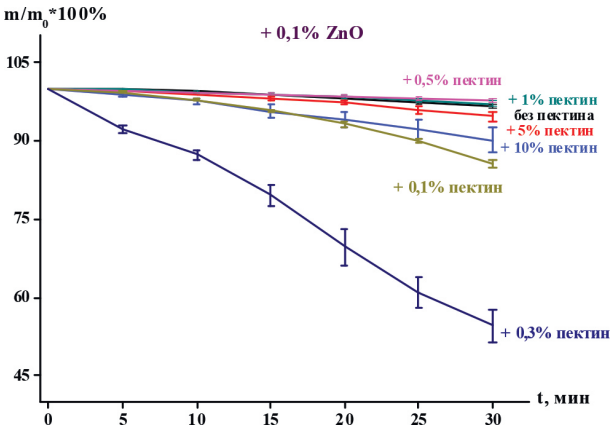


Рис. 2. *Ускоренные коррозионные испытания стали У8А с различной концентрацией пектина с 0,1 % наночастиц оксида цинка (ZnO) в среде $HNO_3 : HCl : H_2O$ (3 : 2 : 5)*

Вероятно, это вызвано образованием объемного защитного слоя из макромолекул пектина на поверхности стали, что приводит к отслоению полимерной пленки. Отслаиваясь от поверхности стали, полимерная пленка пектина захватывает наночастицы оксида цинка, существенно снижая защитные свойства комплексного ингибитора.

Основываясь на полученных данных можно утверждать, что комплексный ингибитор на основе яблочного пектина с наночастицами оксида цинка позволяет снизить скорость коррозии высокоуглеродистой стали У8А в агрессивной коррозионной среде.

Список литературы

1. *Kazuhira A. // The Journal on Enviromental Degradation of Materials and its Control, 2002. – V. 44. – P. 1329–1341.*
2. *Akpanyung K. // J. Phys. Conf. Ser., 2019. – V. 1378. – P. 357–368.*
3. *Burson-Thomas C. // J. Bio- Tribo-Corros, 2017. – P. 1–14.*
4. *Sushmitha Y. // Port. Electrochemica Acta, 2020. – V. 38. – P. 149–163.*
5. *Ma X. // ACS Omega, 2019.*
6. *Sushmitha Y. // Surf. Interfaces, 2019. – V. 16. – P. 67–75.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

П. В. Чернозем, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

Томский Политехнический Университет
г. Томск, rsurmenev@mail.ru

Введение. Полимолочная кислота (ПЛА) – хорошо известный биоразлагаемый и биосовместимый синтетический полиэфир, который может быть получен из возобновляемых источников [1]. Пьезоэлектрический поли-Л-лактид (ПЛЛА) является перспективным для различных биомедицинских применений, который обладает пьезоэлектрической константой d_{14} около 10 пКл/Н [2]. Однако адаптация и контроль структуры ПЛЛА для усиления пьезоэлектрического отклика по-прежнему остается сложной задачей. Орторомбическая α-фаза ПЛЛА демонстрирует сдвиговые пьезоэлектрические константы (d_{14}, d_{25}, d_{36}) [3], изучение которых является трудной научно-технической задачей даже с помощью высокотехнологических методов, как, например, сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Таким образом, цель данной научно-исследовательской работы заключается в моделировании прямого и обратного пьезоэффектов микроволокон на основе ПЛЛА.

Методы. Моделирование прямого и обратного пьезоотклика ПЛЛА волокна длиною 4 мкм и радиусом кривизны 1,5 мкм было выполнено с помощью метода конечных элементов в программе Comsol Multiphysics v.5.6 (рис. 1). При моделировании прямого пьезоотклика вдоль искривленной поверхности прикладывалось равномерное давление 10 МПа. В случае обратного пьезоотклика электрический потенциал 10 В прикладывался к вершине волокна вдоль продольной оси длиной 100 нм, имитирующей область контакта волокна с проводящим зондом СЗМ. Для обоих пьезоэффектов нижняя сторона волокна была неподвижно зафиксирована и заземлена. Значения матрицы упругих свойств α-фазы ПЛЛА взяты из литературных данных [4]. Значения пьезоэлектрического коэффициента d_{14} варьировались от –6 пК/Н, –10 пК/Н и –20 пКл/Н. Пьезокоэффициент $d_{25}=-d_{14}$, в то время как $d_{36}=0$ из-за ортогонального направления электрического напряжения к одноосной кристаллической ориентации волокна [5].

Результаты и их анализ. Из полученных результатов видно, что при прямом пьезоэффекте максимальные значения пьезопотенциала α-фазы ПЛЛА различной полярности наблюдаются на краях волокна в радиальном направлении (рис. 1а). В случае обратного пьезоэффекта наблюдается «скручивающее» смещение в об-

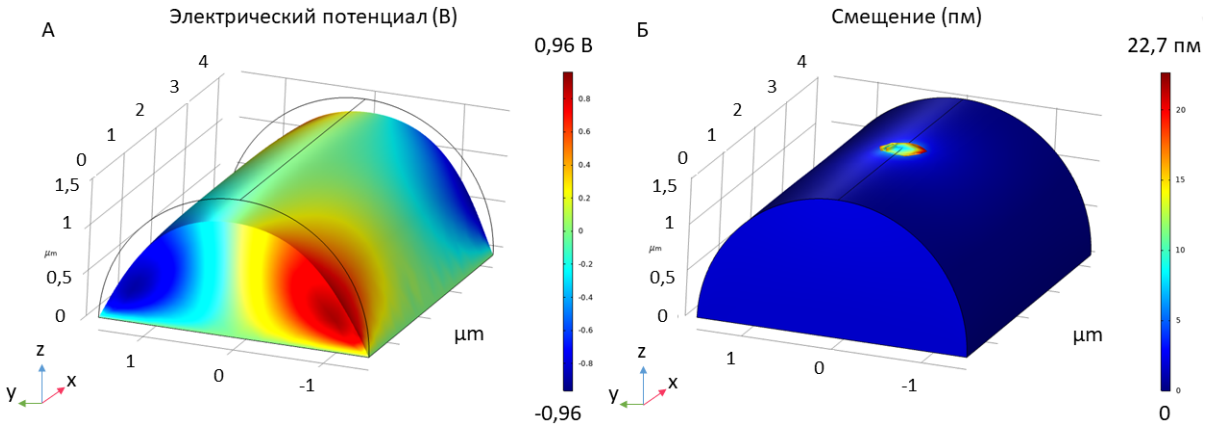


Рис. 1. *(а) Распределение потенциала при прямом пьезоэффекте; (б) Распределение смещения при обратном пьезоэффекте*

ласти волокна (100 нм), имитирующей область контакта с зондом СЗМ (рис. 1б).

Кроме того, увеличение значений сдвиговых пьезоэлектрических констант α-фазы ПЛЛА приводит к пропорциональному увеличению максимальных значений пьезоотклика (таблица 1) – электрического потенциала (прямой пьезоэффект) и смещения волокна (обратный пьезоэффект).

Заключение. Результаты моделирования пьезоотклика α-фазы ПЛЛА волокон будут необходимы при исследовании и разработке биомедицинских материалов и имплантатов на основе ПЛЛА для медицины.

Таблица 1. Максимальное значение потенциала/смещения

Константы, пКл/Н	Потенциал, мВ	Смещение, пм
$d_{14}=-6$; $d_{25}=6$	0,58	xy – 14,2; z – 0,89
$d_{14}=-10$; $d_{25}=10$	0,96	xy – 22,7; z – 1,49
$d_{14}=-20$; $d_{25}=20$	1,96	xy – 47,7; z – 3,11

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ № 20-63-47096 и Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021).

Список литературы

1. *Garlotta D // A Literature Review of Poly (Lactic Acid), Journal of Polymers and the Environment, 2001. – 9. – 2. – P. 63–84.*
2. *E. Fukada // Piezoelectric properties of poly-L-lactic acid, Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 1991. – P. 269–272.*
3. *E. Fukada // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 2000. – 47. – P. 1277–1290.*
4. *T.Lin et al. // J. Phys. Chem., 2010. – 114. – P. 3133–3139.*
5. *Masamichi Ando et al // Jpn. J. Appl. Phys., 2012. – 51 09LD14.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОДЕГРАДАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАРЯД И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТОВЫХ СКЭФФОЛДОВ

Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, В. В. Шварцман, А. Г. Скиртач
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

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

Введение. Большое внимание уделяется разработке принципиально новых биосовместимых материалов, способных одновременно обладать пьезоэлектрическими свойствами для электро/механо-стимуляции клеток, а также биодеградировать с течением времени для предотвращения повторного хирургического вмешательства [1]. Одним из наиболее перспективных биодеградируемых полимеров является поли-3-оксибутират (ПОБ), который обладает пьезоэлектрическими свойствами. Однако, пьезоотклик ПОБ существенно ниже по сравнению с не биодеградируемыми полимерами на основе полифинилиденфторида. Недавно было показано, что пьезоотклик ПОБ скэффолдов может быть значительно усилен с помощью добавления восстановленного оксида графена (ВОГ), который является биосовместимым и благодаря своей 2Д структуре нашел широкое применение в доставке лекарств или биосенсинге [2]. Однако, влияние биодеградации на потенциал поверхности и пьезоотклик ПОБ скэффолдов не изучено. Таким образом, цель работы заключается в исследовании влияния биодеградации на структуру, потенциал поверхности и пьезоотклик гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов для регенеративной медицины.

Материалы и методы. Гибридные полимерные скэффолды и единичные волокна на основе ПОБ и ВОГ были получены методом электроформования. Концентрация ВОГ варьировалась от 0 до 1 вес. % в полимерном растворе ПОБ. Для исследования влияния биодеградации на структуру и свойства скэффолдов, образцы были выдержаны в натрий-фосфатном буфере, содержащем панкреатическую свиную липазу, в течение 30 дней. Структурно-фазовые изменения скэффолдов были изучены с помощью рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения потенциала поверхности и пьезоотклика волокон были выполнены с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Результаты. РФА позволил установить отсутствие влияния биодеградации в течение 30 дней на параметры орторомбической решетки пьезо-активной α-фазы ПОБ. Однако, в результате анализа ДСК-результатов выявлено увеличение содержания кристаллической фазы с 48 % до 52 % и с 43 % до 48 % после 30 дней биодеградации соответственно для чистых ПОБ и гибридных скэффолдов, с наибольшим содержанием ВОГ (1 вес. %). При этом все скэффол-

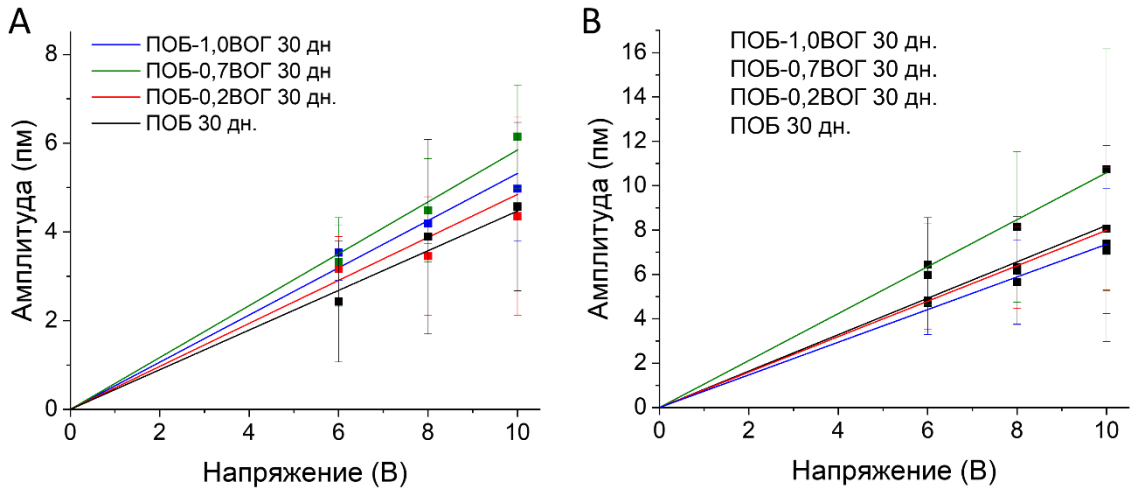


Рис. 1. *Зависимость (А) вертикальной и (Б) латеральной амплитуды СЗМ от напряжения для гибридных ПОБ-ВОГ микроволокон*

ды после биодеградации продемонстрировали линейную зависимость амплитуда-напряжение (рис. 1), т. е. наличие пьезоэффекта. Видно, что гибридные волокна с 0,7 вес. % ВОГ демонстрируют наибольший вертикальный (0,59 ± 0,03 пм/В) и латеральный (1,06 ± 0,02 пм/В) пьезоотклики по сравнению с другими составами. При этом максимальный потенциал поверхности был зарегистрирован для ПОБ-1,0ВОГ скэффолдов (361 ± 5 мВ). Данные значения пьезоотклика и потенциала поверхности скэффолдов после биодеградации значительно выше по сравнению со значениями, опубликованными для исходных скэффолдов идентичных составов [2].

Заключение. В результате исследования установлено, что биодеградация приводит к увеличению значений потенциала поверхности и локального эффективного пьезоотклика гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов, что обусловлено увеличением их кристалличности вследствие деградации аморфной фазы.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также РНФ (проект № 20-63-47096).

Список литературы

1. *Pina S., et al., // Advanced Materials, 2015. – V. 27. – № 7. – P. 1143–1169.*
2. *Chernozem R. V., et al., // Nano Energy, 2021. – V. 89. – P. 106473.*

БИКОМПОНЕНТНЫЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ TiO_2-Ag ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз
Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. О. В. Бакина
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, Valeriya_chzhou99@mail.ru

Присутствие органических красителей в промышленных сточных водах является одной из основных причин загрязнения окружающей среды. Промышленные стоки, содержат опасные, канцерогенные, небиоразлагаемые окрашенные пигменты, которые даже в небольших концентрациях (ниже 1 мг/л) наносят серьезный вред организму человека и водной экосистеме. В связи с этим удаление красителей и бактериальных загрязнений является важной задачей.

В связи с низкой стоимостью, экологичностью и отсутствием вторичных отходов, фотохимическое окисление воды с образованием активных форм кислорода, разлагающих органические загрязнители представляет собой перспективную технологию для очистки промышленных сточных вод [1]. Из множества оксидных полупроводниковых материалов в данном применении оксид титана является наиболее перспективным. Однако его применение ограничено поглощением света ультрафиолетовой области электромагнитного излучения. Модификация наночастиц TiO_2 частицами благородных металлов способствует пространственному разделению зарядов и формированию гетероперехода Шоттки внутри частицы, что будет препятствовать рекомбинации электроно-дырочных пар и способствовать повышению фотокаталитической активности [2].

В представленной работе были исследованы наночастицы TiO_2–Ag полученные электрическим взрывом проволочек в кислородосодержащей атмосфере (80 % об. Ar + 20 % об. O_2). Данный метод имеет ряд преимуществ перед другими физическими методами, такие, как высокая производительность, высокая скорость протекания процесса и охлаждения, возможность изменять параметры процесса и, соответственно, свойства порошка, низкая стоимость и простота оборудования [3]. Полученные наночастицы TiO_2–Ag представлены морфологией янус-наночастиц со сферическим ядром оксида титана, окруженного фрагментами серебра (рис. 1). По данным рентгенофазового анализа полученные образцы представлены фазами оксида титана и серебра. Поскольку оксид титана в полученном образце представлен фазами рутила и анатаза, внутри исследуемых частиц возможна реализация двух типов гетеропереходов: межфазный (разделение электроно-дырочных пар между фазой рутила и анатаза) и гетеропереход Шоттки (возникает на границе полупроводника

и металла). Совмещение двух типов гетеропереходов, а также наличие эффекта поверхностного плазмонного резонанса у наночастиц серебра приводит к увеличению области поглощаемого света и повышению фотокаталитической активности наночастиц под действием видимого света.

Фотокаталитическая активность образцов была исследована в реакции разложения модельного красителя метиленового голубого под действием видимого света (λ = 500–520 нм). Было показано значительное увеличение активности наночастиц TiO_2–Ag по сравнению с наночастицами TiO_2 с 12 до 38 %. Антибактериальную активность наночастиц оценивали стандартным суспензионным методом в соответствии с M07-A9 CLSI 2012 в отношении бактерий MRSA ATCC 43300. Показано, что наночастицы TiO_2–Ag обладали антибактериальной активностью.

Таким образом, полученные наночастицы, проявляя повышенную фотокаталитическую и антибактериальную активность, представляют собой перспективный материал для фотокаталитической очистки сточных вод и антимикробной защиты.

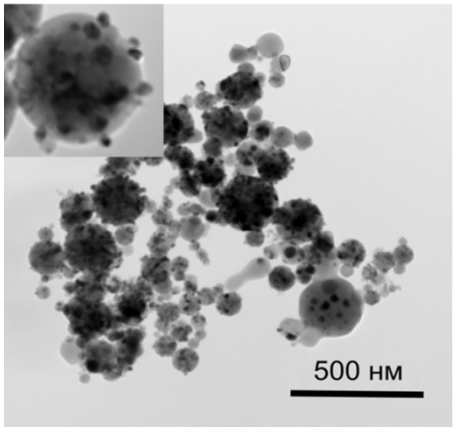


Рис. 1. *ПЭМ-изображения наночастиц TiO_2–Ag*

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00498.

Список литературы

1. *Chiu Y. H. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts // Catalysts, 2019. – V. 9 (5). – P. 430–462.*
2. *Sharma R., Kumar S., Singh P., Kapila S. Structural, Morphological and Antimicrobial Study of ZnO/Ag Nanoparticles // Biomedical and Pharmacology Journal, 2020. – V. 13 (4). – P. 1645–1652.*
3. *Lozhkomoev A. S., Bakina O. V., Pervikov A. V., [et al.] Synthesis of CuO–ZnO composite nanoparticles by electrical explosion of wires and their antibacterial activities // Journal of materials science: materials in electronic, 2019. – V. 30. – P. 13209–13216.*

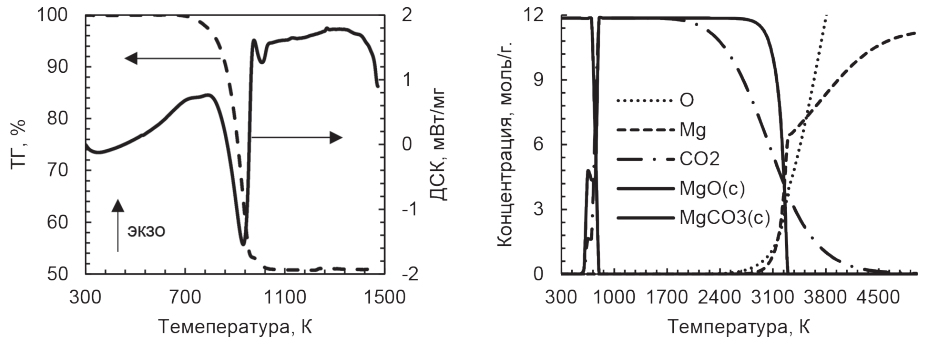
ПЛАВЛЕНЫЙ ПЕРИКЛАЗ В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов, О. А. Кунц
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н. К. Скрипникова

Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, 634003, Томск, пл. Соляная, 2

Периклаз (MgO) является перспективным материалом для изготовления изделия с высокой степенью огнеупорности (температура плавления чистого периклаза 2800 °С). В настоящей работе произведена оценка термодинамических эффектов, протекающих при плавлении магнезита $Mg(CO_3)$ в условиях термической плазмы [1]. Усреднённый оксидный состав магнезита представлен (мас. %): MgO ~ 46,26; CaO ~ 0,56; SiO_2 ~ 1,50; R_2O_3 ~ 1,51; $\Delta m_п$ ~ 50,24.

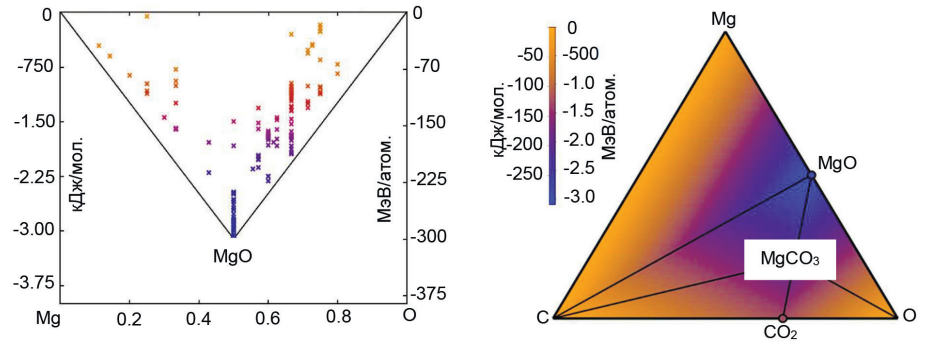
Для оценки термодинамических эффектов использовался комбинированный подход, включающий: дифференциально термический анализ в диапазоне температур от 300 до 1500 К (ТГ/ДСК-анализатор STA 409 PC, NETZSCH, Германия) и моделирование в программном пакете Terra от 300 до 4500 К.



а б

Рис. 1. *Термодинамическое состояние системы $Mg(CO_3)$*

а) результаты дифференциально термического анализа; б) результаты термодинамического моделирования



а б

Рис. 2. *Диаграмма стабильности $MgCO_3$ (а) совместно со цветовой градацией энергии (б)*

На рисунке 1 представлены результаты дифференциально термического анализа (а) и термодинамического моделирования (б) в программном комплексе Terra.

Нагрев образца до 1473 К показал, что в интервале температур от 853 до 1009 К протекает диссоциация $Mg(CO_3) \rightarrow MgO(c) + CO_2$ и характеризуется двумя интенсивными эндотермическими пиками (рис. 1, а). Потеря массы составляет 50,9 %. Зарегистрированные суммарные эндотермические реакции, характеризуется: площадь –1457 Дж/г, высота 3,26 мВт/мг. Результаты термодинамического моделирования подтверждают, что основные реакции протекают в диапазоне температур от 850 до 1000 К, далее система ведет себя стабильно.

Представляет интерес оценка стабильности решеток фаз, как в исходном состоянии, так и после нагрева в среде термической плазмы. В данной работе задача решалась методом выпуклых оболочек с помощью электронного ресурса AFLOW. Результаты расчетов энтальпии активации приведены на рисунке 2.

Из анализа триплетной диаграммы следует, что $MgCO_3$ стабилен относительно расслоения на фазы MgO, C, O и CO_2 в исходном состоянии. Интересно отметить, что фаза MgO обладает наименьшей удельной энтальпией (–2,0 … –3,0) МэВ/атм. относительно фаз C, O и CO_2. И после нагрева и плавления к наиболее ожидаемой фазе относится MgO, что подтверждается результатами термодинамического моделирования.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации МК-66.2022.4

Список литературы

1. *Власов В. А., Шеховцов В. В., Волокитин О. Г. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика, 2018. – Т. 61. – № 4 (724). – С. 92–98.*

ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НАНОДИСПЕРСНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов, О. А. Кунц
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н. К. Скрипникова

Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2

Синтез и исследование нанодисперсных оксидных порошков на сегодняшний день является актуальной задачей при прогнозировании характеристик материалов, получаемых на их основе. К настоящему моменту наиболее ёмким рынком производства нанодисперсного порошка является выпуск диоксида кремния SiO_2. Данный порошок нашел своё применение при производстве конструкционных материалов [1] и покрытий [2].

В данной работе для получения нанодисперсного SiO_2 применялся кварцевый песок – Туганское месторождение, Томск, Россия. Содержание диоксида кремния ~97 мас. %. Синтез нанодисперсного порошка проводился в плазмохимическом реакторе на кафедре прикладной механики и материаловедения ТГАСУ [3].

На рисунке 1 представлены результаты качественного рентгенофазового анализа.

Для сравнения влияния температурного фактора на фазовые переходы нанодисперсного диоксида кремния SiO_2 проведена его изотермическая выдержка (муфельная печь СНОЛ 12/16) при температуре 1173 К в течение 1 ч, охлаждение образцов производилось со скоростью ~2,5 К/мин.

По данным РФА, исходный фазовый состав кварцевого песка представлен низкотем-

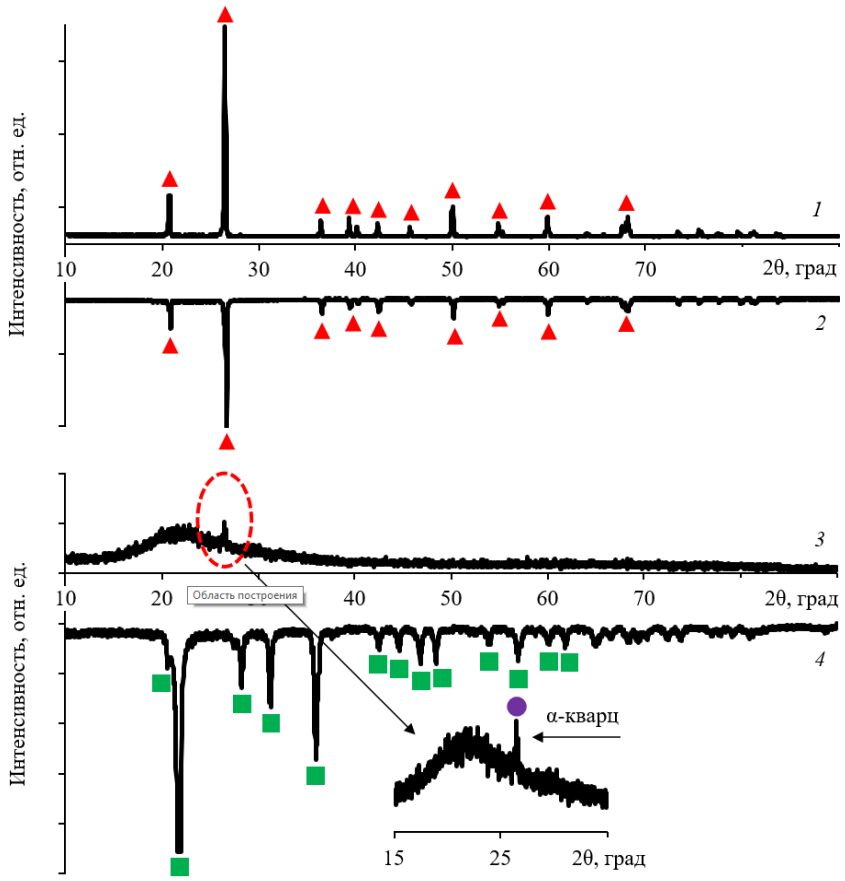


Рис. 1. *Рентгеновские дифрактограммы: 1 – кварцевый песок в исходном состоянии; 2 – кварцевый песок после изотермической выдержки при 1173 К; 3 – нанодисперсный порошок SiO_2, полученный в среде термической плазмы; 4 – нанодисперсный порошок SiO_2 после изотермической выдержки при 1173 К*

Δ – фаза β-кварц, ○ – фаза α-кварц, □ – фаза α-тридимит

пературной модификацией β-кварц со степенью кристалличности 98 % (a=0,491; c=0,540 нм, пространственная группа $P3_121$). Полученный нанодисперсный порошок характеризуется содержанием аморфной фазы до 70 %. Это связано с высокой скоростью охлаждения парогазовой смеси на водоохлаждаемых стенках реактора. Зарегистрированный слабо интенсивный пик на 26 2θ, град. соответствует высокотемпературной модификации α-кварц (a=0,492; c=0,540 нм, пространственная группа $P6_22$). При осаждении частиц на охлаждающиеся стенки реактора формируются области, где интенсивность закалки снижается за счет увеличения толщины слоя накопленного наноразмерного порошка SiO_2, что создает условия для кристаллизации. Стоит отметить, что пик диффузионного гало находится от 21 до 23 2θ, град., что характерно для фазы α-тридимит. Это подтверждается последующей изотермической выдержкой полученного наноразмерного порошка, где 71 % кристаллической фазы представлен ромбическим α-тридимитом (a=0,711; b=0,702; c=0,698 нм, пространственная группа Fmm).

Таким образом, влияние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β-кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO_2, где связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α-тридимита.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации МК-66.2022.4.

Список литературы

1. *Yang J., She W., Zuo W., lyu K., Zhang Q. Rational application of nano-SiO_2 in cement paste incorporated with silane: Counterbalancing and synergistic effects // Cement and Concrete Composites, 2021. – V. 118. – P. 3169–3181.*
2. *Ma Q., Izu N., Masuda Y. High orderly nano-silica assembly and its application in synthesiz-ing TiO_2/SiO_2 bilayer films // Surface and Coatings Technology, 2018. – V. 345. – P. 22–30.*
3. *Shekhovtsov V. V., Skripnikova N. K., Volokitin O. G. Phase transitions in SiO_2 nanopowder synthesized by electric arc plasma // IEEE Transactions on Plasma Science, 2021. – V. 49. – № 9. – P. 2618–2623.*

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОА И МАГНЕТИТА ПОСЛЕ БИОДЕГРАДАЦИИ *in vitro*

Л. Е. Шлапакова, Р. В. Чернозем, А. С. Прядко, И. Парий, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30, les2@tpu.ru

Полиоксиалканоаты (ПОА) – это полиэфиры, которые обладают биосовместимостью, биоразлагаемостью, малой токсичностью, пьезоэлектрическими и термопластическими свойствами. Эти свойства открывают широкий потенциал биомедицинских применений ПОА [1]. Однако низкая биоактивность ограничивает применение ПОА в чистом виде [2], поэтому разрабатываются гибридные материалы, в частности, с добавлением магнитных частиц. В данной работе приводятся результаты исследований по биодеградации *in vitro* электроформованных гибридных скэффолдов на основе поли-3-оксибутирата (ПОБ) и частиц магнетита субмикронного (М3) и наноразмера (М1, М7). Поверхность наночастиц М1 модифицирована лимонной кислотой. В качестве модельных сред для биодеградации были выбраны фосфат-буферный раствор (БФС) и свиная панкреатическая липаза в БФС в концентрации 0,25 мг/мл. Образцы инкубировались в указанных средах в течение 1 месяца.

Рентгенофазовый анализ позволил установить для всех композитов основные характерные пики орторомбической α-фазы ПОБ при 13,6° (020) и 16,9° (110). Кроме того, наблюдаются менее выраженные рефлексы в области 21,4° (101); 22,4° (111); 25,5° (031/130); 26,9° (040). Выраженные рефлексы при 2θ=18,2° (111); 30,4° (220); 35,9° (311); 43,5° (400); 53,5° (422); 57,7° (511); 63,1° (440) соответствуют магнетиту с гранецентрированной кубической решеткой. Важно отметить, что в случае ком-

позита с субмикронными частицами (ПОБ/М3) после инкубации как в БФС, так и в растворе липазы наблюдается сдвиг рефлекса плоскости (020) в сторону больших углов, что указывает на снижение параметров решетки кристаллической фазы полимера и, как следствие, наличию растягивающих микронапряжений. Вследствие этого мы предполагаем уменьшение расстояния между ламелями и уплотнение кристаллической структуры в ходе биодеградации. В случае гибридных скэффолдов с наночастицами магнетита (ПОБ/М1, ПОБ/М7) указанный рефлекс сдвигается в сторону меньших углов после биодеградации в гидролитической и ферментативной средах. Помимо этого, на рентенограммах каждого из исследуемых композитов после деградации у рефлекса (020) при 13,6° появляется плечо в области меньших углов при $2\theta = 13{,}2°$, связанное с расщеплением данного пика. Эти наблюдения свидетельствуют об увеличении параметров элементарной ячейки и наличии сжимающих микронапряжений. На основании этого можно предположить об увеличении расстояния между ламелями кристаллической фазы композитных полимерных скэффолдов после биодеградации в исследуемых средах.

Для оценки изменений физико-механических свойств гибридных скэффолдов в ходе биодеградации были проведены испытания на одноосное растяжение. Установлено увеличение механической прочности всех композитов после инкубации как в БФС, так и в растворе с липазой. Например, в случае композита ПОБ/М3 максимальное напряжение до разрыва увеличилось от $0{,}73 \pm 0{,}07$ МПа до $0{,}90 \pm 0{,}28$ и $2{,}05 \pm 0{,}05$ МПа, соответственно, после гидролитической и ферментативной деградации. Также, наблюдается увеличение модуля Юнга гибридных скэффолдов ПОБ/М3 и ПОБ/М7. В случае композита ПОБ/М7 модуль Юнга увеличился от $116{,}05 \pm 7{,}77$ МПа до $146{,}26 \pm 20{,}80$ и $144{,}84 \pm 13{,}49$ МПа, соответственно, в БФС и липазе. Наряду с этим установлено снижение удлинения при растяжении композитов с немодифицированными субмикро- и наночастицами магнетита (М3, М7). Однако для композитов с добавлением наночастиц, модифицированных лимонной кислотой, этот параметр увеличивается от $7{,}51 \pm 0{,}57$ % до $17{,}02 \pm 4{,}76$ % после деградации в растворе с липазой.

Авторы выражают благодарность коллективу кафедры биоинженерии Московского государственного университета им М. В. Ломоносова под руководством Бонарцева А. П. за проведение экспериментов по биодеградации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект №20-63-47096).

Список литературы

1. *Volova T., et al. // International Journal of Biological Macromolecules, 2021. – 182. – P. 98–114.*
2. *Pryadko A., M. A. Surmeneva, and R. A. Surmenev // Polymers, 2021. – 13. – 11.*

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА *орто*-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНА

А. А. Юлдашева[1], Т. Т. Садыков[1], А. Н. Андриянова[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Г. Мустафин

[1]Башкирский государственный университет
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32

[2]Уфимский Институт химии РАН
450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября 71, gttima@mail.ru

Коррозия металлов является одной из самых важных проблем во всем мире [1]. Покрытия на основе проводящих полимеров обеспечивают физическую и электрохимическую защиту. Тонкие пленки, адсорбированные на металлической подложке, создают барьерный эффект между металлом и окружающей средой.

Иногда окислительно-восстановительное поведение покрытия обеспечивает анодную защиту подложки [2]. Среди хорошо известных проводящих полимеров полианилин (ПАНИ) вызвал особый интерес исследователей [3]. ПАНИ является наиболее многообещающим полимером, за счет низкой стоимости моно-

Таблица 1. Электрохимические показатели коррозии

Образец	$E_{кор}$, мВ	$I_{кор}$, мА/см$^{-2}$ • 10^{-6}	PE, %	R_p
Steel	–567,05	8,32	–	1,52
POA	–494,50	1,78	78,62	5,69
POT	–564,93	1,51	81,80	11,89
POPA	–473,15	2,57	69,10	4,18
POCGA	–513,06	10,72	–28,82	1,42

мера, контролируемой электропроводностью, экологической стабильностью и простотой обработки. Он имеет несколько форм окисления: эмеральдиновая соль, пернигранилин и лейкоэмеральдин, но только форма соли эмеральдина является проводящей.

Было проведено исследование лакокрасочных покрытий на основе эпоксидной смолы и производных полианилина: поли-орто-толуидина (POT), поли-орто-анизидина (POA), поли-орто-циклогексиниланилина (POCGA) и поли-орто-пентиниланилина (POPA). Полимеры растворяли в н-метилпирролидоне, исходная концентрация растворов составила 0,1 г /2 мл. Полученные растворы наносили на стальные пластины и высушивали при комнатной температуре. Антикоррозионные свойства покрытий исследовали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в однокамерной трехэлектродной ячейке. Свойства покрытий изучали в 3 % мас. растворе NaCl. Поляризационные кривые Тафеля представлены на рис. 1.

Результаты исследования показывают, что значения $I_{кор}$ снижается для ряда образцов, с нанесенными полимерными покрытиям POA, POT, POPA что свидетельствует о сильной адгезии покрытия к стальной пластине, в отличии от POCGA. Кроме того, для полимерного образца POT достигается высокий показатель эффективности защитного покрытия (PE), что обеспечивает наилучшую защиту от коррозии.

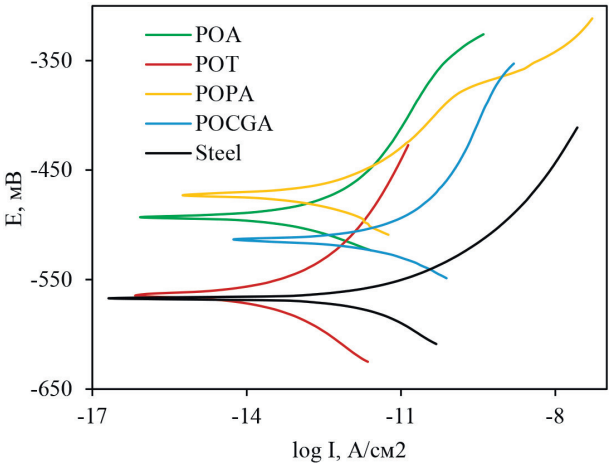


Рис. 1. *Поляризационные кривые Тафеля чистой стали и с полимерными покрытиями*

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90316.

Список литературы

1. *Yao B., Wang G., Ye J. // Materials Letters, 2008. – V. 62. – № 12–13. – P. 1775–1778.*
2. *Lenz D. M., Delamar M., Ferreira C. A. // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. – V. 540. – P. 35–44.*
3. *Armelin E., Oliver R., Liesa F., Iribarren J. I., Estrany F., Alemán C. // Progress in Organic Coatings, 2007. – V. 59. – № 1. – P. 46–52.*

СИНТЕЗ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$

Л. Д. Ягудин[1,2]
Научные руководители – к.х.н., доцент А. В. Жуков; д.х.н., профессор С. В. Чижевская

[1]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9,

[2]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., д. 31, к. 4, yagudinLD@icloud.com

Современное развитие мобильных и цифровых технологий требует разработки новых энерго- и экономически эффективных источников энергии. Ограниченность сырьевых ресурсов и высокая стоимость длительное время доминирующих на рынке литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) обусловливают интерес исследователей к аналогам ЛИА – натрий-ионным и калий-ионным аккумуляторам. Перспективным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов является $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF). Он обладает высокими теоретической емкостью (128 мА•ч/г) и рабочим напряжением (3,9 В). Несмотря на отмеченные преимущества, NVPF имеет низкую электронную проводимость. Повысить электронную проводимость и рабочую ёмкость позволяют такие приемы, как нанесение электропроводящих покрытий (например, углерода), наноструктурирование материала [1].

Простым и известным методом синтеза NVPF является карботермическое восстановление ванадия (V) в составе NH_4VO_3 до ванадия (III) в смеси его с NaF и $NH_4H_2PO_4$. Предварительная механообработка прекурсора позволяет получать высокопористые, монофазные порошки $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ [2], а использование ПАВ – контролировать морфологию частиц получаемого порошка [1].

Цель настоящей работы – установить возможность получения методом твердофазного синтеза графитизированного $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ из механоактивированной в присутствии прекурсора углерода смеси компонентов.

В качестве исходных веществ для синтеза NVPF использовали смесь NH_4VO_3, NaF и $NH_4H_2PO_4$, которую подвергали кратковременной механообработке в планетарной мельнице Pulverisette-7 (850 об/мин) в присутствии раствора парафина (прекурсор углерода) в гексане и добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) – SPAN-80. Последующую термообработку проводили в трубчатой печи в токе аргона в интервале температур 525–600 °С, варьируя длительность изотермической выдержки, $\tau_{ИВ}$ от 2 до 12 ч. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker).

Установлено, что механообработка смеси вышеуказанного состава сопровождается механосинтезом фосфатов и ванадатов натрия-аммония сложного состава, частичным восстановлением ванадия до V^{3+} и образованием сильно агрегированного порошка. Предотвратить агрегирование позволяет добавка ПАВ. Экспериментально подобранное оптимальное количество SPAN-80 составило 5 об. %.

Содержание целевой фазы в порошке зависит от температуры термообработки механоактивированной смеси (рис. 1, а).

Так, при 550 °С содержание NVPF в образцах составляло всего 53 %. Повышение температуры до 575 °С позволяет получить образцы с

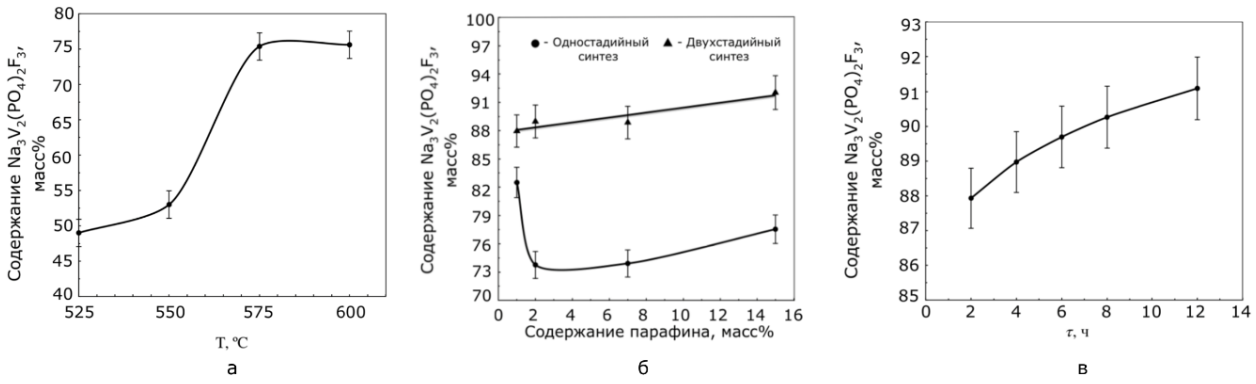


Рис. 1. *Влияние температуры синтеза (а), добавки парафина (б) и $\tau_{ИВ}$ (в) на содержание $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$*

содержанием NVPF до 75 %, а введение в состав смеси 1 мас. % парафина увеличивает содержание NVPF до 83 %. Двухстадийная термообработка способствует образованию целевой фазы (рис. 1, б). Предварительный отжиг органической составляющей препятствует образованию крупных пор в материале, и соответственно, отводу газообразных продуктов разложения NVPF. Увеличение длительности изотермической выдержки при 575 °С до 8 ч (рис. 1, в) позволило повысить содержание NVPF в продукте до 91 %.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что установлена возможность синтеза графитизированного $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ с высоким содержанием целевой фазы в продукте из механоактивированной в присутствии прекурсора углерода смеси компонентов.

Список литературы

1. *Li Y., Liang X., Chen G., et al. // Chemical Engineering Journal, 2020. – V. 387. – P. 1–11 (123952).*
2. *Semykina D. O., Kirsanova M. A., Volfkovich Y. M., et al. // J. of Solid State Chemistry, 2021. – V. 297. – P. 1–9 (122041).*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдрахманов Н.Н. 24
Абдурахмонов О.Э. 345
Аверкиев А. 476
Аверкович Я.А. 309
Аветян Д.Л. 309
Айдаров С.Б. 25
Айтбекова Д.Е. 449
Аканова З.Б. 449
Акимова Д.А. 136
Акимов А.С. 246
Аккуратов А.В. 462
Акосах Й.А. 137
Алахмад А.К. 346
Александрова Д.С. 247
Алешина Л.А. 371
Алиева Ш.Д. 27
Алисултанов М.Э. 345
Алишин Т.Р. 436
Алтынов А.А. 28, 37, 68, 70, 114
Алымова Е.И. 343
Аль-Карави А.М. 346
Амзараков Д.Е. 29
Анаников В.П. 273
Андриянова А.Н. 348, 497
Анохин Д.В. 462
Антонов А.В. 113
Апанасенко В.В. 131
Апарина Е.С. 30
Апрелков Р.Э. 151
Апрятина К.В. 270, 284, 450
Аркенова С.Б. 32, 52, 108
Артемова А.О. 248
Артёмова К.А. 310
Артюх И.А. 349
Архипов Д.А. 351
Асадова В.Т. 139
Ассаад А.Н. 239
Атнабаева К.Р. 352
Афлятунова Г.Р. 126
Ахметсафина Ф.Ф. 323
Багдасарян Н.С. 114
Базилева А.А. 264
Бакай К.А. 140
Бакач В.С. 312
Бакина О.В. 365, 492
Барабашко М.С. 414
Бараненко С.И. 174
Баранова М.С. 348
Басова Т.В. 407
Батманова Т.В. 353
Бевз В.С. 33
Безруких П.Д. 35
Безхмильницин Н.А. 180
Белецкий Е.В. 354, 402
Белина К.А. 249
Белинская Н.С. 44
Белозерцева Н.Е. 36
Белослудцева А.А. 355
Белоус Д.Е. 189
Беляева А.А. 356
Беляев С.В. 178
Белякова Е.О. 358
Бердникова А.А. 88
Бирюков А.И. 353
Богданов И.А. 28, 37, 58, 76, 94, 98, 103, 114
Болатова Ж. 142
Болотов В.А. 175
Бондаренко С.В. 143
Борисова Ю.Ю. 427
Борисов Д.Н. 427
Борисюк И.Э. 251
Ботвин В.В. 358
Бочанов А.Д. 116, 117, 132
Бочаров В.С. 252
Бояндин А.Н. 152
Бояр С.В. 38
Братишко К.А. 145
Брюзгина Е.Б. 282
Брянкин Д.В. 187
Будаева В.В. 265
Будаев Ж.Б. 40
Буинов А.С. 370
Буйновский А.С. 119
Булдаков М.А. 362
Булушева Л.Г. 467
Бунаев А.А. 41
Буцыкина Е.Р. 43
Бушуев А.Н. 274
Буяков А.С. 460
Буякова С.П. 460
Быкова В.В. 44
Вавилов А.В. 117
Валиуллина Р.Р. 45
Васильева Л.А. 337
Васильев А.П. 304, 434
Васильева П.Д. 423
Васильева С.Ю. 253
Васильева Ю.З. 359
Вергун В.В. 361
Верзунова К.Н. 362

Вертаева Д.А. 345
Верховский М.А. 313
Вершинина А.И. 363, 381
Вильдяйкин С.Н. 57
Винник В.В. 449
Висурханова Я.А. 431
Вихирева А.Д. 254
Власкина А.И. 314
Власов А.М. 255
Власова С.Г. 417
Власов Р.Р. 364, 453
Волкова Н.А. 146
Волков В.С. 429
Волов А.А. 443, 444
Ворнакова Е.А. 365
Воробьев Д.В. 316
Воробьев Е.Д. 181
Воронин Н.А. 147
Вялый И.Е. 367, 368, 398, 399
Гаврилюк В.М. 46
Гага А.С. 256
Гадиров Р.М. 419
Галиханов М.Ф. 427
Галышева А.Е. 248
Галяметдинов Ю.Г. 404
Гапич Д.И. 370
Гатауллина А.И. 139
Гейнц В.В. 264
Герелишин И.Ф. 449
Гец Д.С. 429
Гисматулина Ю.А. 265, 371
Гладкина Н.П. 257
Гладышева Е.К. 372
Гладышкина А.В. 327
Гладыш П.В. 108
Глушкова Т.В. 381
Гнеденков С.В. 367, 368, 398, 399
Голинский И.Е. 313
Головахин В.В. 373
Головков Н.И. 375
Голубина О.А. 145
Голубков С.С. 376
Голубцова А.А. 317
Гончаров А.В. 48
Гончаров В.В. 49
Горбунова А. 377
Горбунова М.С. 380
Горган М.С. 312
Гордая О.Р. 381
Гордеев Е.Г. 273
Гордиенко П.С. 259
Горенинский С.И. 362
Горшков А.И. 321
Гоцелюк Д.Д. 319
Грачева Д.К. 117, 119, 120, 132
Грачев Е.К. 117, 119, 120
Грибанов Е.Н. 321
Грива Д.В. 50
Григорьева А.О. 254, 255, 280, 281, 297
Григулевич А.А. 320
Гриценко Е.Ф. 52
Гришин Д.Ф. 307
Грушко А.Ю. 117
Гудков М.В. 392, 410
Гудыма Т.С. 382
Гуляев Р.О. 384
Гумовская А.А. 385
Гурова О.А. 467
Гусельникова О.А. 377, 384, 408
Дабаева Д.С. 443
Давыдкина А.Е. 150
Данилова С.Н. 259
Дегтяренко М.В. 312
Дерябина Е.А. 422
Деулина Д.Е. 387, 436
Дин Юйчунь 388
Дмитриева Д.А. 53
Дмитриева М.В. 411
Дмитриев Д.С. 389
Добрынин Д.Е. 147
Долганова И.О. 41, 97
Долганов И.М. 41, 95, 97
Долгова Ю.И. 452
Долгов И.Р. 54
Доровских С.И. 407
Досовицкий Г.А. 393
Дронова Е.К. 390
Дубиненко Г.Е. 252
Дубинина О.В. 426, 486, 488
Дубинина Т.В. 316
Дубов В.В. 421
Егоркин В.С. 367, 368, 398, 399
Егошина А.В. 243
Елисеев И.Е. 429
Елькин Е.С. 260
Елькин О.В. 274
Ермакова Л.В. 393
Ермаков В.А. 392
Ермолаев Г.А. 429
Ермолаев И.Д. 394
Ерофеева Е.С. 151
Ертилецкая Н.Л. 152
Ершова А.С. 153
Еськов Е.С. 395
Ефанова А.О. 56
Жарков А.А. 261
Жуков А.В. 421
Жунусова М.С. 277
Зайцев С.Д. 254, 255, 297
Замятин А.П. 117
Зародина Л.С. 312
Зёлко В.Е. 312
Злобина В.Н. 306
Злобина И.В. 247
Зубов В.В. 397
Иванкевич Д.А. 323

Иванов А.А. 476
Иванов Д.А. 462
Ивашкина Е.Н. 97
Изотов Н.В. 367, 368, 398, 399
Имамов А.А. 155, 169
Исаева А.В. 251
Истомина Д.В. 92
Истомин Ю.А. 57
Ишкинина Е.Р. 260
Ишмухаметова А.Ф. 288
Кавтрова В.Д. 263
Казакова О.А. 168
Казанцева К.И. 401
Казютина А.А. 156
Калиев Т.А. 108
Калинина Е.Г. 451
Кальнин А.Ю. 354
Каменский М.А. 402
Каморин Д.М. 263, 394
Капустина О.В. 403
Кардаполов А.В. 131
Карелин В.А. 121, 123, 127
Карпачева Г.П. 440
Кашина Е.С. 404
Каштанова П.Д. 264
Кащеева Е.И. 265
Кибкало А.А. 92
Киеу Б.Т. 121
Кикеина И.К. 116
Ким Л. 406
Киргина М.В. 36, 37, 103
Кирейнов А.В. 466
Кирьяков М.С. 180
Киселева С.В. 266
Кислицина В.И. 313
Кистаев И.А. 61
Климов В.В. 282
Клямер Д.Д. 407
Князев А.В. 346
Князева Н.А. 268
Ковалева А.С. 447, 468
Коголев Д.А. 408
Кожемякин Н.А. 269
Козельская А.И. 362
Козлова А.В. 157
Козлова М.М. 158
Козлов С.В. 376
Козушкин А.Д. 270
Козяева Е.А. 33
Коковина Е.С. 197
Кокорина Ю.С. 62
Колодина В.А. 410
Кольцов С.И. 271
Коляганова О.В. 266
Колякина Е.В. 307
Комарова М.В. 247
Комлев В.С. 479
Конаков А.О. 411
Копцев Д.А. 412
Копытов М.А. 38, 80
Копычева У.Н. 63
Корабельникова В.А. 273
Корнакова З.Э. 403
Коробицына Л.Л. 40
Корчагина А.А. 265
Коршунов М.М. 160
Корягина С.Н. 321
Котельников А.А. 64
Коченовский Р.И. 334
Краева И.С. 274
Краснов О.В. 453
Кревсун В.В. 161, 275
Кривошеина В.Г. 363
Кривцова К.Б. 102
Кривцов Е.Б. 48
Криуличев И.П. 364
Кропанева М.Д. 413
Кудайберген Г.К. 277
Кудрин П.П. 131
Кудрякова Л.Р. 163
Кудряшов Б.С. 414
Кузнецова Е.А. 323
Кузнецова Е.С. 417
Кузнецов Б.Н. 23
Кузнецов В.А. 370, 392, 410, 416, 478, 480
Кузнецов И.Е. 462
Кузнецов М.С. 278
Кузьменко Е.Д. 164, 418
Кузьмичёва М.В. 66
Куксов Н.М. 323
Кульчаковский П.И. 122
Кумачева Е. 466
Кунц О.А. 458, 493, 495
Курбанов Р.Р. 449
Курбатова Е.А. 279
Курманбаева Т.С. 165
Курцевич А.Е. 419
Кутенева Т. 324
Кучеров О.А. 421
Лазарева Н.Н. 304
Лазаренко Н.С. 306, 373
Лазорин Д.С. 67
Лапекин Н.И. 306, 373
Лаптева Е.А. 263
Ларина В.В. 422
Ласточкин Д.А. 423
Лахова А.И. 72
Лебедева В.В. 313
Лебедев О.А. 280
Левковский А.Д. 337
Легкий Ф.В. 166
Ле Ш.Х. 121
Липовка А.А. 476
Липушкина Е.А. 281
Лисунова Е.И. 425
Ли Х. 426, 488

Лиходедова А.А. 312
Ложанова Н.В. 325
Ложкин М.С. 466
Ложкомоев А.С. 460
Ломакин М.В. 381
Ломаковский К.Б. 151
Ло Ц. 239
Лужбина Ю.Д. 168
Лучкин М.А. 155, 169
Люханова И.В. 371
Лю Юаньсюнь 484
Лю Я. 426
Ляхов Д.Д. 327
Магомедова А.Г. 170
Мазманян Дж.С. 328, 329, 330
Мазманян С.В. 328, 329, 330
Майкова М.В. 323
Макаревич С.В. 143
Макаров Е.В. 451
Макаров С.В. 429
Макевнина О.А. 282
Мальцев С.А. 423
Мамаев А.И. 452
Мамедов Э.И. 456
Манзюк К.Е. 283
Марков В.Ф. 158
Маскаева Л.Н. 158
Маслов О.И. 241
Матвеев А.В. 70
Межевая Л.Ю. 131
Межова М.Ю. 71
Мендоса К.Р.М. 239
Миклашевич А.А. 187
Милаева Е.А. 171
Мильке Е.А. 313
Минаев А.Н. 367, 368, 398, 399
Миндубаев А.З. 137
Минзагирова А.М. 427
Миронов М.С. 331
Митина А.А. 145
Миттова И.Я. 447, 468
Митянина О.Е. 25
Мишина А.Ю. 395
Моисеева Е.Г. 72
Молдован С.А. 74, 75
Монахова Е.А. 74, 75
Монина А.П. 284
Морозова С.М. 271, 376, 429, 466
Морозова Я.П. 76, 83
Мостовщиков А.В. 430
Мосунов А.А. 365
Мохначев Н.А. 99
Мощенко В.В. 481
Муравский П.К. 173
Муслимова А.В. 120
Мухамеджанова А.К. 431
Мухина Е.С. 78
Мухортова Ю.Р. 358, 438
Нагорнова О.А. 79
Назарова Г.Ю. 52, 71, 85, 113, 286
Назарова Ю.И. 286
Наливайко И.И. 131
Нальгиева Х.В. 80
Насакин О.Е. 253
Наурусов А.И. 62
Нгуен Х.Т. 433
Нелюбова Д.М. 81
Непомнящая Е.А. 174
Нестеренко И.С. 140
Нестерова С.С. 323
Нехорошев А.С. 332
Никитина А.В. 338, 434
Никитин И.В. 29, 123
Никулина Е.П. 161, 256
Новоженов А.С. 74, 75
Новопашин А.О. 83
Новрузова А.Н. 130
Нурыева А.Р. 84
Огородникова А.А. 174
Озкан С.Ж. 440
Окотруб А.В. 467
Опейкин И.Н. 287
Опра Д.П. 435, 442
Орехов Д.В. 394
Орешина А. 93
Орешина А.А. 35, 85
Орлова А.М. 87, 111
Осипов А.С. 175
Очередько И.А. 125
Павлова А.А. 88
Павлова И.А. 451
Пайгин В.Д. 387, 388, 436, 484
Папян Г.Б. 328, 329, 330
Парий И. 438, 496
Патз М.О. 239, 439
Патокин Д.А. 176
Патрихин М.Ю. 89
Патрушева М.В. 325
Передерин Ю.В. 104, 157
Пермякова Е.С. 470
Першина С.В. 417
Петрова Н.Н. 91
Петров В.А. 440
Петров М.И. 131
Петров С.М. 72
Петухов А.Н. 99
Пикалова Е.Ю. 451
Пикулин А.В. 457
Пильчик И.В. 143
Плетнева К.А. 92
Плешко А.О. 178
Погодаева А.О. 313
Подгорбунский А.Б. 435, 442
Подзорова В.П. 382
Полежаев А.В. 376
Полежаев В.А. 429

Полякова В.В. 334
Помесячная Е.Д. 196
Пономарева М.А. 175
Пономарев А.Н. 414
Пономарева Н.А. 288
Попков В.И. 389
Попов А.П. 126, 186
Потемкин Д.И. 105
Прач А.А. 443, 444
Прийма А.Д. 140
Прикатов И.В. 169
Прикатов И.И. 155
Проскурина В.Е. 404
Прядко А. 446
Прядко А.С. 496
Пряхин Н.Д. 447
Пунтусевичус Е.А. 449
Пустовитова Т.А. 179
Пухнярская Д.С. 334
Пушнина Я.Ю. 180
Рабаданова А.А. 170
Радченко Н.Д. 81
Раев М.Б. 413
Рамазанова С.К. 417
Распутин И.В. 127
Рахматуллина С.Н. 181
Ревина М.Д. 93
Регер А.А. 349
Резванова А.Е. 414
Родригес Р. 476
Родченко О.С. 183
Рожкова В.И. 289
Рожкова Д.С. 335
Рожнова К.Р. 450
Романова М.Н. 184
Роот Л.О. 430
Роскош Е.С. 116
Рощупкин Н.С. 185
Русакова Д.С. 451
Руссаков Д.М. 363
Рыбаков М.С. 381
Рыбаченко А.Ю. 444
Рыжкин Д.А. 128
Рыжкова Ю.Е. 241
Рябиков А.Е. 452
Рябова Д.И. 364, 453
Рябченко Е.О. 466
Сабетова М.К. 290
Саввина В.Е. 312
Савина А.С. 312
Савинцова Т.В. 292
Садыков Т.Т. 497
Саломатина Е.В. 380, 457
Самойлов Е.Р. 32
Сапежинская Т.А. 455
Сапрыгина А.В. 94
Саргсян А.А. 330
Сарр А. 456
Сачков В.И. 375
Сваволя А.С. 175
Сваровская Н.В. 244
Светлицкий С.А. 269
Свиридова Е.В. 408
Семенов Д.В. 457
Семенов О.В. 384
Семёнов О.В. 377, 408
Семеновых М.А. 458
Семченко О.В. 430
Сенькина Е.И. 460
Сергеева А.В. 327
Сергеева М.С. 99
Сергеевна А.Е. 125
Серёгина Д.А. 293
Сидельцев М.Е. 462
Сидонская С.Л. 343
Симонова А.В. 294
Синебрюхов С.Л. 367, 368, 398, 399
Скирдин К.В. 463
Скиртач А.Г. 491
Сладков Д.Ю. 95
Сладкопевцев Б.В. 447, 468
Смирнова А.В. 186
Смирнова Е.А. 464
Смирнова Л.А. 380, 457
Смороков А.А. 187
Смыслова В.Г. 393
Снегирёв В.А. 197
Снопков Ю.В. 117
Снытников П.В. 105
Соболева Е.А. 431
Соколов А.А. 435
Соколов П.С. 393
Солдатова Е.А. 362
Солопова А.А. 97
Соснина Д.В. 98
Сосновский С.А. 375
Стаценко Т.Г. 429, 466
Степанова Е.А. 99
Стоякина И.Е. 130
Субботина А.С. 336
Судаков Д.О. 100
Сулиз К.В. 244, 492
Султангараева А.М. 189
Сурменева М.А. 358, 412, 438, 474, 489, 491, 496
Суханова А.А. 152
Сухих А.С. 407
Сыртанов М.С. 119
Сысоев В.И. 467
Сычева А.А. 190
Сычев В.В. 471
Та Куанг Кыонг 295
Тарабанова А.Е. 403
Таранкова К.А. 297
Тарасова П.Н. 298
Тарасов В.Е. 102
Таратунина А.С. 337

Татаренко А.Л. 117
Татаринова А.В. 338
Теневич М.И. 389
Терешкина П.О. 299
Тетерина А.Ю. 479
Тибилов В.С. 117
Тимофеева Н.Ф. 300
Тимохина В.А. 313
Тимченко Е.А. 263
Титаев К.М. 103
Титов С.А. 468
Тихонов А.В. 143
Тихонова И.А. 401
Ткачев Е.Н. 480
Толстобров И.В. 274
Трегубенко М.В. 470
Третьякова М.С. 325
Трифонов А.А. 181
Троцкий Ю.А. 471
Троян А.С. 339
Туксов И.В. 191
Тулина В.Б. 192
Тумкин И.И. 472
Тусипхан А. 449
Тянах С. 24
Уклеев В.А. 429
Улмасов А.Б. 134, 493, 495
Ульянкина А.А. 485
Уракова А.О. 474
Уржумова Н.Д. 104
Урлуков А.С. 105
Усков С.И. 105
Усольцева И.О. 104, 157
Ушакова С.А. 475
Фазылзянова Г.Р. 301
Фаткуллин М.И. 408, 476
Федецов С.Ю. 303
Федоров А.А. 478
Фёдорова Е.А. 449
Фетисова В.Э. 479
Фомин В.Н. 449
Фоминых А.С. 325
Фосс Л.Е. 79, 352
Фролов Д.И. 480
Харченко У.В. 367, 368, 398, 399
Хертек Ч-С.Э. 106
Хидирова С.В. 131
Холкин А.Л. 412
Холхоев Б.Ч. 370, 478
Хомякова Ю.В. 108
Храменкова А.В. 481
Храмцов П.В. 413, 482
Христофорова Р.Е. 304
Худякова Е.С. 423
Ху Чжэньфэн 484
Царенко А.Д. 485
Цзян Ш. 486
Циттель А.А. 251
Цыпленкова П.А. 194
Чайкина Я.И. 109
Чань Б. 488
Чебанова Е.С. 62
Чепурная И.А. 464
Чередникова С.А. 341
Черемисина О.В. 175
Чернова А.П. 150
Чернозем П.В. 438, 489
Чернозем Р.В. 412, 438, 474, 489, 491, 496
Чжоу В.Р. 492
Чижевская С.В. 421
Чирикова В.В. 338
Чиркова И.М. 363
Чузлов В.А. ..... , 63
Чурина С.С. 195
Чуркин А.А. 116, 117, 119, 132
Шабалин К.В. 79, 352
Шалавина А.А. 320
Шафер С.Е. 111
Шачнева М.И. 120
Шашков Н.Д. 251
Шварцман В.В. 491
Шевелева Е.Н. 342
Шевченко И.Ю. 53
Шеремет Е.С. 406, 476
Шестаков А.А. 306, 373
Шестакова Л.А. 196
Шеховцов В.В. 134, 493, 495
Широкова Е.С. 274
Шиянова К.А. 392, 410
Шлапакова Л.Е. 496
Шмаргунова М.С. 66
Шматин И.И. 462
Шмелева А.В. 288
Шмидт Е.А. 343
Шнягина А.А. 312
Шоипова Ф.Х. 307
Щербина Д.С. 397
Элинсон М.Н. 241
Юдина Ю.Г. 189
Юлдашева А.А. 497
Юленков Н.П. 150
Юрк В.М. 197
Юрьева М.Д. 286
Юсупова Т.Н. 301
Ягудин Л.Д. 499
Яникян Ж.В. 330
Янушевич П.М. 312
Ярусова С.Б. 259
Ярцева В.М. 282
Abyzova E.G. 199
Altynov A.A. 200, 203, 207, 218, 219
Arabov R.I. 226
Arkenova S.B. 201
Astafurov M.O. 226
Azimova G.R. 202
Baghdasaryan N.S. 203

Belinskaya N.S. 210
Belozertseva N.E. 205
Ben Ahmed H. 206
Berdnikova A.A. 224
Bogdanov I.A. 211
Bogdanov I.A. 200, 203, 207, 213, 220, 227, 233
Bolbasov E.N. 199
Bunaev A. 208
Bykova V.V. 210
Chebanova E.S. 214
Dogadina E.M. 199
Dolganova I. 208
Dolganov I. 208
Efanova A.O. 211
Ghoneim Y. 237
Grekova A.D. 212
Handogin G.A. 238
Kern R.E. 213
Kirgina M.V. 227
Kokorina Y.S. 214
Krivosheeva I.O. 212
Kulchakovsky P.I. 215
Lobkov D.S. 217
Lukyanov D.M. 218
Manoshkina A.K. 230
Matveev A.V. 200, 219
Morozova Y.P. 220
Naurusov A.I. 214
Nikulin V.V. 212
Novoselov I.Yu. 234
Opra D.P. 232
Orlova A.M. 221, 228
Patz M.O. 222, 223
Pavlova A.A. 224
Pimerzin Al.A. 235
Podgorbunsky A.B. 232
Proshina D.S. 226
Rodriguez R.D. 199
Samoilov E.R. 201
Saprygina A.V. 227
Shafer S.E. 228
Shekhovtsov N.A. 229
Shishko Y.O. 230
Sokolov A.A. 232
Sosnina D.V. 233
Strelova S.V. 212
Tikhonov A.E. 234
Timoshkina V.V. 235
Touxov I.V. 237
Tverdokhlebov S.I. 199
Vinogradov N.A. 235
Volgin I.A. 238
Voloschuk E.A. 206

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 2

Материалы
XXIII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера

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 12.05.2022. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 59,09. Уч.-изд. л. 53,44.
Заказ 98-22. Тираж 40 экз.

Издательство
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ

ЭФКО

ГРУППА КОМПАНИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 2

ХХТ-2022

16 – 19 мая 2022 года, г. Томск