TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 2

ХХТ-2023

15 – 19 мая 2023 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
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ШКОЛА ХИМИЧЕСКИХ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXIV Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова

15–19 мая 2023 г.

Том 2

Томск 2023

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
Х46 XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 15–19 мая 2023 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 613 с.

ISBN 978-5-4387-1131-5 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1129-2

В сборнике представлены материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». В материалах конференции обсуждаются различные вопросы современной химической науки. Большое внимание уделено созданию новых материалов со специальными свойствами. Рассмотрены новые подходы к лабораторному и промышленному синтезу органических молекул, описывается вклад этих работ в фундаментальные закономерности формирования связи «углерод — углерод». Значительная часть работ посвящена изучению свойств твердых материалов биомедицинского и строительного назначений. Кроме того, приведен ряд работ молодых ученых, выполненных на английском языке. Большой интерес представляют работы школьников, посвященных вопросам защиты окружающей среды и применению бытовой химии.

Среди материалов сборника приведены работы Сибирского химического симпозиума, посвященные современному органическому синтезу, и работы научной школы «Переработка углеводородного сырья: катализаторы, технологии, цифровизация», посвященные моделированию процессов нефтегазовой отрасли.

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 978-5-4387-1131-5 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1129-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 27

Пористослойные колонки с неполярной фазой поли(1-триметилсилил-1-пропин) для определения компонентного состава каталитических реакций, природного газа и продуктов его переработки 27
Е. Ю. Яковлева

Исследование процесса пиролиза пропан-бутановой фракции при различном составе сырья с использованием математической модели 28
А. В. Алина

Исследование и моделирование процесса адсорбции сернистых соединений из дизельных дистиллятов ...30
Д. Е. Амзараков, И. В. Никитин, Н. С. Коваленко

Гидродинамическая модель процесса окислительной регенерации катализатора крекинга 31
А. В. Антонов, В. А. Чузлов, Г. Ю. Назарова

Оптимизация и пинч-анализ теплообменного оборудования установки двухступенчатой низкотемпературной конденсации 33
Е. С. Апарина

Получение углеродных материалов методом плазменной обработки асфальтенов, выделенных из Кармальского битума и Сургутской нефти 34
В. В. Аркаченкова, П. В. Поваляев, Д. О. Зеленцов

Разработка математической модели процесса гидроочистки сырья каталитического крекинга 35
С. Б. Аркенова, Е. Ф. Гриценко

Аппаратурное оформление установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами 36
Д. Е. Балабашкина

Моделирование процесса каталитического крекинга с учетом превращений сернистых соединений 38
П. Д. Безруких, А. А. Орешина

Разработка концепции переработки сырой нефти для проектируемого нефтеперерабатывающего завода в Калининградской области 40
М. В. Белова, Я. А. Масютин

Разработка математической модели процесса пиролиза 41
А. В. Белоусов, П. С. Иванцов, Д. И. Баранова

Моделирование технологического процесса обезвоживания нефти в системе управления электродегидратором 42
А. Р. Боровской, А. А. Сидорова

Применение биметаллических Ni–Zn сорбентов для реакционного обессеривания бензина каталитического крекинга 44
А. А. Ботин, А. В. Можаев, Р. Э. Болдушевский

Разработка нестационарной модели пиролиза бензиновой фракции 45
А. А. Бунаев, И. М. Долганов, И. О. Долганова

Математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом азотсодержащих соединений 47
Е. Р. Буцыкина, К. Н. Туралин

Моделирование твердофазного процесса алкилирования изобутана олефинами 48
С. Е. Вакалова

Влияние высокоминерализованных пластовых вод на устойчивость водонефтяных эмульсий растворов полимеров 50
А. А. Винокуров, А. С. Портнягин

Оптимизация технологической схемы установок газофракционирования широкой фракции легких углеводородов 51
М. В. Воронов

Исследование влияния постоянного магнитного поля на асфальтосмолопарафиновые отложения нефти 53
В. М. Гаврилюк

Оценка возможности получения Арктического дизеля добавлением депрессорной присадки и модификацией состава топлива 54
А. А. Гермов, Я. П. Морозова

Анализ работы промышленного катализатора гидроочистки вакуумного газойля 55
Е. Ф. Гриценко, С. Б. Аркенова

Исследование физико-химических свойств нефтей различных месторождений 57
В. А. Емельянова

Влияние содержания парафинов на эффект, оказываемый утяжеляющим компонентом на действие депрессорной присадки 58
А. О. Ефанова

Автоматизация системы изготовления шнапса на основе картофельного сусла 59
В. А. Жгута, А. А. Сидорова

Определение количества хлоридов в нефти с применением полиметакрилатных оптодов 61
А. А. Заика, А. Шириева

Интенсификация процесса ректификации на примере разделения этан-этиленовой фракции предприятия Казаньоргсинтез 62
Р. Ф. Каримов, И. А. Махоткин, М. Ю. Лазарев

Поиск энерго- и ресурсоэффективных методов десульфуризации прямогонных фракций 63
Е. Б. Ковалева, Т. Н. Буханова

Автоматизация процесса проектирования и цифровизация объектов добычи нефти 65
Е. А. Коваленко

Сравнение характеристик растительных масел, как сырья для процесса гидрооблагораживания 66
Ю. С. Кокорина, И. А. Богданов

Исследование влияния состава сырья на эффективность процесса каталитического риформинга 67
Е. И. Кондрашева

Повышение эффективности процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами 69
У. Н. Копычева

Моделирование процесса разделения нефтяной эмульсии 70
А. Котельников

Влияние ингибиторов на основе природных нефтяных смол на реологические свойства нефтей 72
К. Б. Кривцова, В. Е. Тарасов, В. И. Марченко

Измерение и моделирование парожидкостного равновесия близкокипящей системы гексен-1 – транс-гексен-2 73
П. И. Кульчаковский, В. А. Мась, Я. И. Рожнева, Д. А. Ленев

Гетероатомные соединения в составе дизельного топлива как фактор определяющий эффективность действия депрессорных присадок 74
В. П. Кутузова, Я. П. Морозова

Тенденции влияния концентрации депрессорной присадки на ее эффективность 76
Т. А. Лакизо, Я. П. Морозова

Исследование физико-химических свойств пиролизного топлива из ТКО 77
Е. А. Ложкин

Закономерности влияния расхода сырья на глубину переработки стабильного газового конденсата на цеолите 78
Д. М. Лукьянов, А. А. Алтынов

Интенсификация работы лифт-реактора в процессе каталитического крекинга с использованием методов вычислительной гидродинамики 80
У. В. Максимова

Экспериментальное исследование состава и свойств высокомолекулярных нефтяных фракций и их влияние на выход целевых продуктов и кокса в процессе каталитического крекинга 81
В. В. Мальцев, А. В. Пономаренко, Б. Д. Нафо

Моделирование процесса изомеризации гептановой фракции 83
К. Р. Марупова

Исследование влияния полимерных добавок на физико-химические свойства битума 84
М. Е. Марченко, Е. В. Бешагина

Влияние технологических параметров на детонационную стойкость продуктов переработки стабильного газового конденсата на цеолите 85
А. В. Матвеев, А. А. Алтынов, М. В. Киргина

Цеолиты как эффективные катализаторы олигомеризации фурана, полученного из биомассы 87
Е. С. Матвеенко

Моделирование узла каталитического риформинга бензиновой фракции 88
К. Ю. Мельников

Точность ИК-спектроскопической оценки детонационной стойкости автомобильного бензина 89
И. С. Михеев, Т. Ю. Железнова, О. А. Казакова

Параметры состава дизельного топлива, оказывающие влияние на эффективность действия депрессорных присадок 90
Я. П. Морозова, М. В. Киргина

Вариации состава добываемой нефти в пределах одного месторождения 92
Ю. А. Муравская

Исследования влияния условий хранения на характеристики биодизельного топлива 93
С. Н. Муратова, М. В. Ламок

Разработка методики прогнозирования технического состояния нефтепроводов на основе математической модели процесса коррозии 94
Е. С. Мухина, Н. С. Белинская

Исследование характеристик смесей нефтяное дизельное топливо/биодизельное топливо из отработанного растительного масла 95
А. И. Наурусов, И. А. Богданов

Влияние бициклического ароматического углеводорода на эффективность действия депрессорной присадки 97
А. О. Новопашин, Я. П. Морозова

Состав соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей различного химического типа 98
Д. В. Остапенко, Е. Р. Буцыкина

Исследование состава современных отечественных химреагентов-деэмульгаторов для разделения водонефтяных эмульсий 99
К. Х. Паппел

Моделирование трехфазного равновесия по уравнению Пенга-Робинсона с учетом полярных компонентов 101
М. Ю. Патрихин

Исследование морфологии углеродных наноструктур полученных методом плазменной переработки асфальтеносодержащих отходов 102
П. В. Поваляев, Е. В. Франция, В. В. Аркаченкова

Исследование причин осаждения веществ из прямого коксового газа на роторах газодувных машин цехов улавливания коксохимических производств 103
К. В. Покрышкин

Перспективы совершенствования процессов промысловой подготовки нефти с учётом разработки месторождений в Западно-Сибирском регионе 105
Н. Е. Полошков

Исследование изменения массы и кажущейся энергии активации кокса в процессе высокотемпературной изотермической выдержки 106
А. Г. Потемкина

Влияние состава дизельных фракций на эффективность действия депрессорно-диспергирующей присадки 107
К. К. Работницкий, Т. Ю. Железнова, О. А. Казакова

Экспериментальное определение углеводородного состава вакуумного газойля, деасфальтизата и экстракта селективной очистки масел с использованием методов хроматографии 108
М. Д. Ревина

Выбор давления колонны экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси 110
Д. А. Рыжкин

Моделирование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 111
Е. Р. Самойлов, М. С. Григораш, А. Ю. Дементьев

Моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга 112
И. А. Самсонов

Сравнение эффекта оказываемого депрессорной присадкой на температуру застывания синтетического и минерального компрессорных масел 114
А. В. Сапрыгина

Совместный крекинг мазута и отходов полиэтилена 115
Н. С. Сергеев, Н. Н. Свириденко, Х. Х. Уразов

Моделирование процесса сульфирование линейных алкилбензолов с длиной боковой цепи C_{20}–C_{24} 116
Д. Ю. Сладков

Получение компонентов моторных топлив переработкой смеси дизельная фракция/рапсовое масло на цеолите 118
Д. В. Соснина, И. А. Богданов, А. А. Алтынов

Повышение степени извлечения компонентов природного газа с помощью непрерывного режима газогидратной кристаллизации 119
Е. А. Степанова, А. Н. Петухов, М. С. Кудрявцева, Д. Н. Шаблыкин

Превращения азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки нефтяного сырья 120
Д. О. Судаков

Влияние PVT условий в реакции синтеза Фишера-Тропша на пентан-метановое соотношение выхода продукта 122
Б. Ф. Султанов, Т. Р. Кадыров, Р. В. Лесковский, А. В. Елышев

Жидкие органические носители водорода на основе среднедистиллятных углеводородных фракций 123
М. У. Султанова, В. О. Самойлов, Р. С. Борисов, А. Л. Максимов

Разработка импортозамещающего модуля для моделирования PVT-свойств углеводородных систем 124
А. К. Теркина

Закономерности влияния температуры ввода на низкотемпературные свойства смесей дизельное топливо/нефтяная смола/депрессорная присадка 126
К. М. Титаев, А. М. Орлова

Пути повышения эффективности действия депрессорных присадок модификацией состава дизельных топлив 127
К. М. Титаев, А. М. Орлова, М. В. Киргина

Переработка стабильного газового конденсата на модифицированном цеолитном катализаторе 128
О. М. Торчакова, И. А. Богданов, М. В. Киргина

Аппаратурное оформление установки алкилирования бензола пропиленом 130
Е. И. Федорова

Влияние условий проведения процесса крекинга на конверсию реакции получения бутилена 131
С. К. Форутан

Переработка тяжелой дизельной фракции на цеолитном катализаторе 133
Е. С. Чебанова, И. А. Богданов, А. А. Алтынов

Исследования массообменных и гидродинамических характеристик регулярной насадки ГИПХ-10 134
А. М. Чебышева, Н. Г. Сурков, И. А. Блинов, В. Д. Лунев, Д. А. Толмачев, Н. Г. Исмагилов, А. В. Масликов

Новые никелевые каталитические системы на углеродсодержащих носителях для гидрирования оксидов углерода 135
И. С. Чемакина, М. И. Иванцов, Н. Ю. Третьяков, А. В. Елышев, М. В. Куликова

Разработка математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 136
М. Н. Чернышов, Н. С. Белинская

Сравнение влияния н-парафинов и нефтяных смол на эффективность действия депрессорных присадок 138
С. Е. Шафер, А. М. Орлова, К. М. Титаев

Гидроизомеризация смеси гептан-бензол на катализаторах $Pt/WO_3–ZrO_2$ 139
В. А. Шкуренок, М. Д. Смоликов, С. С. Яблокова, М. В. Солдатов, А. В. Лавренов

Аппаратурное оформление установки каталитического риформинга CCR на мощность 1350 тыс. т/год 140
Н. О. Шуваев

СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 142

Получение пластинчатых твэлов из силицида урана 142
Э. Б. Асанов, А. И. Дробяз, В. Д. Супруненко

Аппарат для получения оксидов урана 143
И. В. Гайдай, А. В. Дворянчиков, С. Г. Пименов, А. А. Томаш, О. А. Дружинина

Технологические подходы к переработке новых видов отработавшего ядерного топлива 144
Л. Н. Подрезова, А. Ю. Шадрин, К. Н. Двоеглазов, Е. Д. Филимонова

Растворение некондиционных порошков закиси-окиси урана маточным раствором после пероксидного концентрирования 146
Н. С. Синько

Получение концентратов редких и редкоземельных металлов из высокожелезистых редкометалльных руд Чуктуконского месторождения 147
Д. Г. Агафонов, Д. Ю. Копьёв, Г. Б. Садыхов

Переработка концентрата циркона с удалением радиоактивных примесей 148
В. Э. Бембеева, А. С. Кантаев

Обогащение и переработка цирконового концентрата 149
Д. А. Бирюков

Выделение ионов солей тяжелых металлов и радионуклидов при проведении водоподготовки 150
А. Н. Бугаёва, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева

Изучение процесса взаимодействия оксида тербия (III) с фторидом аммония 151
Д. А. Бурыхин, Ф. А. Ворошилов

Экстракция редкоземельных элементов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой из нитратных растворов ... 152
К. Т. Врона, В. А. Карелин

Исследование взаимосвязи технологических процессов рециклирования магнитных материалов на основе сплавов Nd–Fe–B 154
Е. К. Грачев, Д. К. Грачева, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев, И. К. Кикеина, М. И. Шачнева, А. В. Муслимова

Исследование свойств сплава РЗМ–Fe, Co для его применения в процессе твердофазного легирования порошков вторичных магнитных сплавов 155
Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, И. К. Кикенина, Е. К. Грачев, А. В. Муслимова

Исследование процесса сернокислого выщелачивания отработанного ванадиевого катализатора 156
В. Д. Грищёва, А. А. Смороков

Изучение способов окисления щавелевой кислоты в растворах промышленных отходов 157
Е. А. Дегенгард, А. В. Ерохина

Получение фторида лития 158
С. И. Дергачев

Изучение особенностей экстракции редкоземельных элементов ди-2-(этилгексил)-ортофосфорной кислотой 160
Б. Т. Киеу

Исследование процесса травления вторичных магнитов на основе РЗМ 161
И. К. Кикенина, Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, А. В. Муслимова, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев

Извлечение иттрия из фосфорнокислых растворов методами жидкостной и твердофазной экстракции 162
Е. С. Лукьянцева

Восстановление титана, циркония и ванадия при получении легированного плавленого глинозема 163
Л. Н. Малютин, А. Д. Киселев, А. А. Смороков

Экстракционное выделение вольфрама из хлоридных растворов 165
Д. М. Миклашевич, В. А. Карелин

Получение особо чистого карбоната лития 166
В. С. Мищенко

Экстракционное выделение молибдена из нитратных растворов 167
И. В. Никитин, В. А. Карелин

Синтез, молекулярная и кристаллическая структура, анализ невалентных взаимодействий с использованием поверхности Хиршфельда новых комплексов Tc (V) 169
А. П. Новиков, М. А. Волков, К. Э. Герман, М. С. Григорьев

Извлечение культуры *Escherichia coli* из водного раствора при использовании наноструктурного фильтровального материала 170
В. В. Овчинников, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев

Исследование железосодержащего сорбента с целью дальнейшего использования для очистки водных сред от ионов Pb^{2+} 171
В. В. Овчинников, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев

Научные основы регенерации фтора в виде фторида водорода из трифторида бора при высокотемпературном гидролизе 173
М. А. Олисов, А. А. Плетнёв, В. В. Капустин, А. Р. Зимин

Термодинамика родия в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl 174
А. А. Осипенко

Изучение вскрытия диоксида титана для аналитического определения 175
А. А. Пахоменок, Д. А. Загирова

Получение хлорида лития 176
М. А. Пустовойтов

Изучение различных минералов для использования их в процессе удаления ионов Cr (VI) из водных растворов 177
Д. А. Пьянков, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев

Электролитическое осаждение диоксида кремния из продуктов переработки минерального сырья 179
П. Е. Селин, А. А. Смороков, И. В. Петлин

Влияние условий осаждения и природы лантаноида на состав полиядерных комплексов 4f-элементов с Ni и аланином 180
Д. Д. Семешкина, В. Д. Долженко

Использование минеральных пород для очистки воды от ионов фтора 181
Д. П. Симакин, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев

Исследование цеолита с целью извлечения из подземных вод ионов Fe (II) 182
А. В. Славинская, Д. В. Мартемьянов, А. С. Журавков

Новые ионообменные материалы для удаления из водных растворов солей жёсткости 183
А. В. Славинская, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев

Разработка способа обескремнивания активированного цирконового концентрата раствором гидродифторида аммония 185
Е. Д. Содномова, А. С. Кантаев

Определение условий получения тетрафторида урана «сухим» способом 186
А. В. Струков, А. Л. Хлытин, В. В. Смолин, С. В. Бондаренко, М. В. Супруненко

Возможность применения метода жидкосцинтилляционной спектрометрии для определения изотопа плутония-241 в модельных смесях 187
А. А. Сычева

Изучение pH образования гидроксокатионов лантаноидов 188
А. В. Тимофеева, М. В. Григорьев, А. В. Елышев

Исследование экстракционного извлечения лития 190
М. В. Толмачева

Переработка нетрадиционного редкометального сырья с целью извлечения ценных компонентов 191
В. В. Тригуб, М. М. Перепелица, Я. В. Казанцев

Использование модели розена для построения изотерм экстракции урана в системе $UO_2(NO_3)_2$–HNO_3–ТБФ 192
А. О. Ушаков, М. Д. Носков, А. В. Муслимова

Исследование влияния условий синтеза гидроксиапатита на конечный продукт 194
П. А. Чернова

Исследование влияния органических растворителей, используемых в процессе доизмельчения порошков гидридов отработавших магнитных сплавов Nd–Fe–B, на микроструктуру материала 195
М. И. Шачнева, Д. К. Грачева, И. К. Кикенина, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев, А. В. Муслимова

Синтез комплексных соединений ионов лантана (III) и иттрия (III) с аминоуксусной кислотой 196
В. А. Шкрумеляк

Синтез гибридных наноколлоидов золото/гептасульфид рения 197
А. К. Щербакова, Е. А. Исаева

Особенности определения концентрации вольфрама в рафинатах, образующихся в результате его выделения из водных растворов методом экстракции 199
А. С. Юдакова, В. А. Карелин

СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ 201

Исследование спиртового экстракта вегетативной части *Paulownia Tomentosa* 201
А. Абдырахманова, М. Н. Романова

Оценка влияния обработки нефтезагрязненной почвы гидрогелем на основе гуминовой кислоты 202
Т. Р. Аханова, Г. К. Елемесова, А. Е. Таубатырова

Сравнительный анализ методик определения глифосата и его метаболита в соевых бобах методами иммуноферментного анализа и ВЭЖХ 203
К. А. Бакай, И. С. Нестеренко, А. В. Сорокин, А. Д. Прийма, В. А. Сафронова

Формы нахождения и миграции железа и марганца в малых реках Приишимья 204
Ю. О. Белоусова, П. А. Шуплецова

Особенности состава органических компонентов в природных объектах арктической территории, пострадавшей от разлива нефтепродуктов 206
Н. А. Волкова

Компонентный состав водного экстракта вегетативной части *Paulownia Tomentosa* 207
Л. С. Гагаркина, М. Н. Романова

Композитные барьерные материала, на основе отработанной алюмосиликатной футеровки электролизеров 208
А. Н. Голоскова, Д. Г. Агафонов

Получение высокоэнтропийных карбидов с применением биоуглерода 210
А. А. Гумовская, А. П. Корчагина

Оптимизация процесса пероксидного окисления фенола в присутствии композиционных материалов на основе оксида $MnFe_2O_4$ и целлюлозы 211
В. В. Гуровский, А. А. Перебейнос, А. К. Петренко, Т. И. Мищенко

Применение синтетических силикатов из техногенных отходов в качестве модификатора СВМПЭ 212
С. Н. Данилова, С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко

Сорбционные материалы на основе целлюлозосодержащих отходов 213
Д. Ю. Дворянкин

Влияние содержания активной коллоидной фазы на реологические параметры бурового раствора 215
А. А. Евдокимов

Гидропревращение нафталина и бензилфенилового эфира на ненанесенных NiWS катализаторах 216
А. Ф. Зиниатуллина, Т. С. Кучинская

Пылеподавительный состав на водной основе с целью улучшения экологической безопасности предприятий горной промышленности 217
Е. В. Иванова, О. В. Зырянова, А. М. Герасимов

Разработка технологии выделения рутина из растительного сырья путем твердофазной реакции гликозилирования 219
Д. С. Ильиных

Разработка методики определения альфа-излучающих изотопов плутония в аэрозолях атмосферного воздуха 220
Д. Р. Итыгина, Е. Б. Панкина, М. П. Глухова

Способы модификации глауконита для очистки сточных вод 221
К. Б. Ким, С. И. Нифталиев, П. Е. Белоусов

Микро-мезопористый катализатор на основе ZSM-5, синтезированный из природных нанотрубок галлуазита, для гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти 222
В. А. Климовский, Г. О. Засыпалов, Н. Р. Демихова, А. П. Глотов

Нефтяные месторождения: анализ влияния технологического процесса добычи нефтегазовых ресурсов на физическое и психоэмоциональное состояние жителей регионов добычи. Социальные риски предприятий нефтегазового сектора 224
В. П. Колкутина

Обнаружение тяжелых металлов в водных объектах на основе аптамер-лигандных взаимодействий 225
Н. С. Комова, К. В. Серебренникова, А. Н. Берлина, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев

Реагенты-собиратели нефти для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на акваториях 226
В. А. Крысанова, Д. А. Санджиева, О. В. Кузнецова, Б. В. Убушаева

Получение хитозана из животного сырья 227
Т. Е. Кусков, В. А. Бухтояров

Фотохимическое окисление антибиотиков цефалоспоринового ряда в водных растворах 229
В. П. Кутузова

Использование однолетних растений в производстве бумажной продукции 230
М. М. Литвинова, Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко

Сорбция ацетона органическими полимерами 231
И. Ло, М. А. Пономарева, О. В. Черемисина

Исследование золошлакового материала из Железногорска в качестве альтернативного сырья 232
Э. В. Макаров, Д. А. Курицына, А. С. Желудков

Исследование механизмов снижения токсичности растворов U^{238} гуминовыми веществами и фуллеренолом. Биолюминесцентный мониторинг 234
В. В. Медведев, А. А. Семенова

Водное выщелачивание отработанного ванадиевого катализатора 235
А. А. Миклашевич

Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от соединений титана и железа 236
А. Ю. Молотилова, М. А. Пономарева, Ю. А. Машукова, А. С. Сваволя

Разработка экспресс-метода определения солей бария в природных объектах 237
М. А. Мудрых, А. А. Кудреватых

Содержание фенольных соединений в *Melilotus officinalis*, произрастающего на территории ХМАО-Югры 239
М. А. Мулюкин

Особенности роста и жизнедеятельности накопительных пиридин и хинолин разрушающих культур в двухкомпонентных системах 240
И. В. Неволина

Комплексная утилизация техногенных материалов путём их агломерирования 241
Ю. В. Пасечников, Н. В. Тихонов

Исследование и оптимизация процесса воздушно-плазменной утилизации иловых отложений жидких радиоактивных отходов 243
Е. Д. Помесячная, Л. А. Шестакова

Исследования качественных показателей осадка сточных вод после пиролиза 244
Т. А. Пустовитова

Оценка степени загрязнения поверхностных вод Красноярского края в 2022 году 245
Я. Ю. Пушнина, А. А. Новикова, О. А. Голубцова, Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин

Сорбционная очистка вод от хрома с использованием биоугольного материала 246
В. В. Сергеев, Г. А. Рукин

Анализ применимости существующих технологий улавливания CO_2 для решения задач декарбонизации нефтегазовых проектов 248
Л. А. Сметанина

Получение и исследование гуминовых кислот из торфа 249
Я. Р. Сметанина

Бактериальное выщелачивание редкоземельных элементов из золошлаковых отходов бурых углей 250
В. А. Снегирев, Т. М. Сабирова

Оценка эффективности катализаторов для процесса каталитического пиролиза полиэтилена 251
Е. А. Тиссен

Утилизация рафинатов переработанного отработавшего ядерного топливо воздушно-плазменным способом 253
И. В. Туксов

Механизм фотодеградации хинолонового антибиотика налидиксовой кислоты в водных растворах под воздействием УФ излучения 255
Ю. Тютерева, О. Снытникова, Р. Федунов, В. Яншоле, И. Поздняков

Пневматическое обеспыливание щебней горных пород 255
Д. Ф. Файзуллин

Биоконверсия отходов окорки хвойных пород под воздействием *Pleurotus pulmonarius* 257
В. С. Федоров, О. О. Мамаева

Использование иммобилизованных в композитные материалы ассоциаций микроорганизмов для экспресс-оценки индекса БПК и токсичности природных вод 258
А. С. Харькова

ВЭЖХ–ДМД–МС-определение некоторых фенольных соединений в водном экстракте ромашки аптечной, полученном субкритическим способом 260
Т. К. Чубукина, З. А. Темердашев, Д. В. Назарова, Е. А. Виницкая, Н. В. Киселева

Селективное извлечение циклопентадиеновых соединений из побочной фракции пиролиза C_5 261
У. Ю. Шабанова

Использование вторичных продуктов пиролиза для получения ценных мономеров 262
В. А. Шведов

Синтез и пьезофотокаталитические свойства волоконной мембраны ПВДФ, модифицированной железосодержащим металлоорганическим каркасом 264
А. О. Шуайбов, М. Г. Абдурахманов, Р. Р. Гюлахмедов, А. А. Рабаданова, Д. А. Селимов, Ф. Ф. Оруджев

Перспективы применения биологически быстро разлагаемых смазочных материалов в красноярском крае 265
Н. Н. Шубина, М. А. Денисенко, Я. Р. Рыбакова

Оценка степени эвтрофирования малой реки Ик (бассейн р. Ишим) 266
П. А. Шуплецова, Ю. О. Белоусова, Д. А. Перевалова, Е. Л. Тетерева

Синтез полимерного материала на основе возобновляемого биологического сырья 267
Д. О. Щукин

Особенности извлечения редкоземельных элементов из механохимически модифицированных бурых углей 269
Л. И. Юдина

СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ (АНГЛИЙСКИЙ) 270

Precision engineering of CsCuI crystals with laser processing and nanoparticle doping for enhanced optoelectronic performance 270
S. B. Bhasme, R. D. Rodriguez, I. Ali, D. Cheshev, A. Garcia, M. Fatkullin, E. Sheremet

Processing of heavy diesel fraction on a zeolite catalyst 271
E. S. Chebanova, I. A. Bogdanov

Preparation and Study of Nanocomposite Photocatalysts Based on $BiVO_4$ 272
S. Chena, M. I. Solovyeva, D. A. Poliskikh

The influence of the paraffin content on the effect exerted by the weighting component on the effect of the depressant additive 274
A. O. Efanova

Cytotoxic complexes of essential metals with 4-chlorophenyltetrazole and oligopyridines 275
E. A. Ermakova, Yu. A. Golubeva

Evaluation of the possibility to obtain Arctic diesel by adding a depressant additive and modifying the composition of the fuel 276
A. A. Germov, Y. P. Morozova, M. V. Kirgina

Air-Plasma Disposal of Spent Nuclear Fuel Reprocessing Waste 278
Y. Ghoneim

Neutron Distribution during the operation of VVER Reactor 1000-MW 279
Y. Ghoneim

Principles of PET Imaging Tools and PET Protocols using COMSOL Simulation 281
Y. Ghoneim

Investigation removal of hexavalent chromium Cr (VI) by various adsorbents 282
Ta Thi Huong, Pham Thi Thanh Yen, Dr. Ta Thi Huong

A comparative analysis of the industrial production of N-methylpyrrolidone 283
R. R. Khamzin

Vegetable oils, promising feedstock of the hydro-refining process 285
Y. S. Kokorina, I. A. Bogdanov

Investigation the effect of heteroatomic compounds in diesel fuel on the effectiveness of depressors 286
V. P. Kutuzova, Y. P. Morozova

Research of plasma-chemical synthesis of nanostructured oxide fuel compositions for high-temperature gas-cooled reactors 287
A. A. Kuznetsova

The concentration of the depressor additive for diesel fuels as a factor of its effectiveness 288
T. A. Lakizo, Y. P. Morozova

Regularities of feedstock consumption influence on the depth of stable gas condensate processing on zeolite catalyst 289
D. M. Lukyanov, A. A. Altynov

Application of Computational Fluid Dynamics Methods to Intensify Reactor Operation in The Catalytic Cracking Process 290
U. V. Maksimova

Novel Two-Stage Method of Preparing Br- and I-Doped C_3N_4 Photocatalysts for Hydrogen Photoproduction and Photocurrent Generation under Visible Light 292
D. V. Markovskaya, A. V. Zhurenok, K. O. Potapenko, N. D. Sidorenko, E. A. Kozlova

Water is a universal solvent 293
M. Y. Martazova

Investigation the influence of technological parameters on the detonation characteristics of stable gas condensate processing products 294
A. V. Matveev, A. A. Altynov

Parameters of diesel fuel composition that affect the efficiency of depressant additives 295
Y. P. Morozova

Forecasting indicators of the fluid catalytic cracking process of vacuum gas oil with the involvement of different ratios of selective oil extract 297
B. J. Nafo, G. Y. Nazarova

Development of recipes for blending fuel compositions from diesel fuel and biodiesel from used vegetable oil ...298
A. I. Naurusov

Copper (II) complex derived from the cyclohexyl containing Schiff base with a potency against COVID-19 299
E. V. Panova

Calculation of air emissions for Vinh Phuc province, Vietnam 301
Pham Huong Quynh, Pham Nguyet Anh

In situ generated copper-containing catalysts for the catalytic hydrogenolysis of glycerol 302
I. I. Porukova, V. O. Samoilov

Investigation of the depressor additive effect on the pour point of synthetic and mineral compressor oil 303
A. V. Saprygina

Comparison of the effects of n-paraffins and petroleum resins on effiectiveness of depressor additives 304
S. E. Shafer, A. M. Orlova, K. M. Titaev

Investigation of plasma chemical process of synthesis of fuel oxide compositions from water-organic nitrate solutions of uranium, plutonium, and magnesium 306
D. S. Shcherbina

Deep eutectic solvents as the basis of an oil-displacement composition for increasing oil recovery of formations 307
M. R. Sholidodov, L. K. Altunina, V. V. Kozlov, A. R. Seidenzal

Enhancement of the charge-carrier mobilities of the novel donor-acceptor small molecules through thermal treatment 309
M. E. Sideltsev, I. E. Kuznetsov, A. N. Zhivchikova, M. M. Tepliakova, A. A. Pyryazev, A. F. Akhkiamova, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, A. V. Akkuratov

Photoluminescent lanthanide (III) complexes with β-enamindione derivatives 310
K. S. Smirnova, E. A. Ivanova

Production components of fuels by processing blends of diesel fraction and rapeseed oil on zeolite catalyst 311
D. V. Sosnina, I. A. Bogdanov, A. A. Altynov

Modification of a zeolite catalyst to improve the quality of stable gas condensate processing products 313
O. M. Torchakova

Process of extracting nanocellulose from agricultural waste – Durian peel 314
Tran Y Doan Trang, L. A. Zenitova

Laser irradiation of Molybdenum disulfide for enhanced photocatalytic dimerization of 4-nitrobenzenethiol 315
Tuan-Hoang Tran, Raul D. Rodriguez, Nelson E. Villa, Sergey Shchadenko, Andrey Averkiev, E. S. Sheremet

Investigation of the Kaliningrad region oil genesis 316
A. V. Vatagina, Ya. A. Masyutin

Properties and degradation of rGO/PLA laser-induced composites toward implantable electronics 317
Е. Г. Абызова, Е. Догадина, И. С. Петров, Е. Н. Больбасов, А. О. Воробьев, Е. В. Плотников, Р. Д. Родригес

Physico-chemical modeling of the processes of obtaining porous glass composite in the marshalite-micro silicon-NaOH system 319
К. В. Скирдин

ESIPT-capable imidazole derivatives with single and double proton transfer: absorption and emission mechanisms 320
Н. А. Шеховцов

СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 322

Изучение сополимеризации этилена с α-олефинами на высокоактивных нанесенных катализаторах Циглера-Натта с ванадиевым активным компонентом 322
P. Guan

Свойства пленкообразующих сополимеров стирола и фторированных диэфиров 323
К. Р. Абдуллина, М. О. Алексеев, А. А. Бахтин

Влияние добавки углерода на пьезофотокаталитические свойства нановолокон ПВДФ 324
М. Г. Абдурахманов, А. О. Шуайбов, Р. Р. Гюлахмедов, А. А. Рабаданова, Д. А. Селимов, Д. С. Собола, Ф. Ф. Оруджев

Анализ и выбор оптимальной технологической схемы производства полиизобутилена 325
А. А. Базилева

Фоточувствительные композиции на основе ароматических гетероцепных полимеров для 3D-печати термостабильных структур с эффектом памяти формы 327
К. Н. Бардакова, Б. Ч. Холхоев, З. А. Матвеев, Е. О. Епифанов, Ю. М. Ефремов, П. С. Тимашев, В. Ф. Бурдуковский

Нанесение биоактивных покрытий на поликапролактон с использованием обработки смесью хорошего и плохого растворителей 328
В. С. Бочаров, Г. Е. Дубиненко

Влияние соотношения мономеров на молекулярную массу сополимеров на основе бетулина 329
А. А. Бугаева, Е. Я. Полетыкина

Получение микрогеля на основе акриламида методом обратной эмульсии 331
Д. А. Бурин, Ю. А. Рожкова

Исследование изменения физико-химических свойств многотоннажных упаковочных полимерных композиций на примере полиэтилена низкой плотности в процессе биодеградации 332
И. А. Варьян, Н. Н. Колесникова, А. А. Попов

Радикальная (со)полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и глицидилметакрилата в условиях обратимой передачи цепи 333
А. Д. Вихирева, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Синтез pH-чувствительных агентов обратимой передачи цепи и изучение их влияния на полимеризацию виниловых мономеров 334
А. М. Власов, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Синтез и исследование свойств композиционных пенопластов типа «полиуретан-кМУНТ» 336
Р. Р. Власов, Д. И. Рябова

Обратимое разупорядочение полимерных цепей картофельного крахмала 337
А. А. Ворошнина, А. А. Политов, Д. В. Масленников

Синтез мономеров на основе акриламида и молочной кислоты 338
А. С. Гага, А. А. Собянин

Исследование кинетики сополимеризации пропилена с этиленом на титан-магниевых катализаторах 339
А. С. Гаркуль, А. А. Барабанов, М. А. Мацько, В. А. Захаров

Пиролитическое разложение полилактида 340
В. В. Гейнц

Исследование возможности увеличения мощности узла сернокислотного разложения гидропероксида кумола на фенол и ацетон 341
Д. А. Егоров

Получение вспененных полиуретанов из отходов химической переработки полиэтилентерефталата 343
Т. Н. Екимова, М. А. Вохмянин, К. В. Князев

Металл-полимерные комплексы европия с полимерами ряда поли-N-винилпирролидона 344
К. А. Жидоморова, Е. В. Сивцов, А. В. Еремин

Электропроводные композиции для оболочек труб специального назначения 345
А. Е. Зверев, А. В. Марков, Е. В. Калугина

Сульфатирование ксантана сульфаминовой кислотой 346
Ю. Н. Зиновьева, Я. Д. Бережная

Синтез и свойства новых полиэфиров на основе бифенильных мономеров 348
К. В. Зуев, А. Ф. Ващенко

Исследование взаимодействия дициклопентадиена с перфторпеларгоновой кислотой 349
А. В. Исаева, А. А. Циттель, Н. Д. Шашков

Разработка эффективного способа получения метилэтилкетона на основе гидропероксидного окисления *втор*-бутилбензола 350
В. С. Кабанова, Е. И. Баёв, А. А. Смурова, Е. Р. Швайковская

Слоистые силикаты как наполнители композиционных материалов на основе политетрафторэтилена 351
Ю. В. Капитонова, П. Н. Тарасова

Фотополимеризация метакриловых мономеров под действием каталитических систем на основе арильных производных фенотиазина 353
Н. А. Князева

Синтез полисульфонов высокотемпературной поликонденсацией 354
Н. А. Кожемякин

Изучение кинетических характеристик разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой для дальнейшего использования в качестве потенциального носителя лекарственных препаратов 356
А. Р. Койшугулова

Композитные и суперинженерные полимерные материалы для аддитивного производства лабораторных реакторов 357
В. А. Корабельникова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников

Антистатические материалы на основе полиуретана 358
В. В. Кревсун, А. В. Денисенко

Получение сополимеров на основе дициклопентадиена и 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетата 360
М. С. Кузнецов, А. А. Редикульцев

Получение разветвленного олигофенилена, содержащего фрагменты винилпиридина 361
Д. В. Куприянова, В. Г. Харитонова

Окисление бензола кислородом при различной температуре стенок реактора в плазме барьерного разряда 363
А. В. Лещик

Синтез и свойства 7-трифторацетил-бицикло-[3,2,1]-дек-1-ена и полимеров на его основе 364
К. Е. Манзюк

Фотополимерные композициина на основе модифицированного полибензимидазола и тиолов 365
З. А. Матвеев, Б. Ч. Холхоев, К. Н. Бардакова, А. Н. Никишина, Ю. М. Ефремов, П. С. Тимашев, В. Ф. Бурдуковский

Исследование взаимодействия ПАА с катионным ПАВ по изменению межфазного натяжения 367
Д. А. Моисеенкова, П. К. Крисанова, К. А. Потешкина

Анализ способов получения терпенофенолов 368
А. Д. Мочалов, А. Е. Галышева, Е. С. Елькин

Получение термостабильных полимеров путём модификации лигнина 369
Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева

Получение фотополимерной смолы на основе полиарамида для 3D-печати 370
А. Н. Никишина, Б. Ч. Холхоев, А. Матвеев

Полимерный сенсор для экспресс-определения красителей 371
Е. П. Никулина, А. А. Носкова

Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: структура и свойства 373
А. В. Оконешникова

Влияние диборида титана TiB_2 на свойства политетрафторэтилена 374
А. Д. Петров, Н. Н. Лазарева

Синтез фенольных стабилизаторов полимеров 375
Е. А. Подхомутников, М. В. Власов

Влияние совместителей на свойства полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением алюмосиликатных микросфер 376
А. А. Псянчин, Е. М. Захарова

Выбор сульфирующего агента в производстве сульфокатионита КУ-2 377
А. В. Радионов

Получение серосодержащих экологически чистых материалов с использованием природных диенов 378
Е. А. Резинкина

Исследование свойств полисульфонов в качестве компонента беззольных антистатических присадок 380
О. В. Репина, С. В. Таразанов, П. А. Никульшин

Разработка катализатора для реакции отверждения смеси термореактивных алкидных и меламиноформальдегидных смол 381
Н. М. Рыжов

Синтез перфторэфиров дициклопентадиена и сополимеров на их основе 382
М. К. Сабетова

Свойства полимерных диэлектрических материалов в кабельной промышленности 383
А. В. Симонова

Модификация коммерческого 3D-принтера для моделирования методом наплавления для экструзионной печати гидрогелей 385
Т. Г. Стаценко, С. И. Кольцов, С. М. Морозова

Разработка трудногорючих ПВХ-пластизолей с модифицированными наполнителями 386
А. Г. Степанова, А. В. Яцун

Исследование влияния каолинита и шпинели магния на свойства и структуру политетрафторэтилена 388
П. Н. Тарасова, Ю. В. Капитонова

Изучение влияния различных органических растворителей на параметры прививки и сульфирования пленок ПВДФ 389
П. О. Терешкина

Влияние морфологии полилактида на адгезию и пролиферацию фибробластов 390
Н. Ф. Тимофеева, А. С. Гольдерова, Т. А. Васильева, Т. И. Тобонова

Разработка полимерных композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита кальция 391
Т. И. Тобонова, Н. Ф. Тимофеева

Влияние гемина на структуру и свойства биомедицинских нетканых материалов на основе поли-3-гидроксибутирата 392
П. М. Тюбаева, А. А. Ольхов, А. А. Попов

Синтез полисульфонформалей акцепторно-каталитической поликонденсацией олигомеров с терефталоилхлоридом 394
А. И. Усов

Влияние состава дисперсионной среды на устойчивость полимерно-битумных вяжущих 395
Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева

Модификация высокодисперсного диоксида кремния норборнен-2-ил-триметоксисиланом 397
С. Ю. Федецов

Получение поли-2-цинакрилатов на основе продуктов присоединения жирных спиртов к этил-2-цианакрилату по двойной связи 398
В. Г. Харитонова, Д. В. Куприянова

Высокотемпературные материалы с эффектом памяти формы на основе полибензимидазолов 400
Б. Ч. Холхоев, К. Н. Бардакова, З. А. Матвеев, Е. О. Епифанов, Ю. М. Ефремов, П. С. Тимашев, В. Ф. Бурдуковский

Выбор оптимального варианта организации технологической схемы получения этилацетата из эфироальдегидной фракции 401
В. Ю. Чикалин

Одностадийный синтез триблок-сополимеров на основе полилактида методом ROCOP-RAFT полимеризации 402
А. А. Чичаров, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Исследование и разработка технологии производства косметического воска 404
В. О. Чулаева

Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида цинка и акрилового лака для инструментальной стали У8А 405
Лянси Чэнь, И. Н. Шевченко

Разработка пресного бурового раствора на основе полиакрилата натрия с применением полианионной целлюлозы 406
Б. Р. Шишадский, О. С. Сутормин

СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ)..... 408

Спектральный анализ в различных областях науки и технологий 408
Ю. М. Водова, Е. В. Булычева

Загрязнение воздуха при пожарах на полигонах ТБО 409
А. С. Алексеева, М. Н. Алексеева

Аскорбиновая кислота: свойства, физиологическое действие, содержание и динамика накопления в плодах растений 410
Я. Е. Букатая, Т. М. Букреева

Расплавный (экструзионный) способ получения биоразлагаемых материалов на основе крахмала 411
М. А. Верховский, В. И. Кислицина

Изучение реологических свойств гелевых основ для офтальмологических препаратов 412
А. О. Губернаторова, В. Ю. Павленко

Создание новых технологий синтеза биоразлагаемых полимеров и сополимеров 413
И. А. Демина

Взаимодействие 1,6-диамино-4-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов с глиоксалем 414
А. А. Долганов, А. Р. Чикава

Аккумуляция тяжёлых металлов растениями, на примере свинца и горчицы сарептской 415
В. С. Дольникова, Т. М. Букреева

Ликвидация разливов нефти с водной поверхности 416
Р. И. Дудатьев

СВЧ-синтез алюмокалиевых квасцов 417
А. А. Евдокимова, А. В. Неупокоева

Структура и свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного борполимером в вязкотекучем состоянии 419
Е. С. Ефимова, А. А. Охлопкова, А. Г. Туисов

Комплексная интегрированная переработка коры пихты с получением сорбентов 420
А. В. Захарченко, Ю. Н. Маляр

Переработка вторичных полимеров 421
М. Е. Зима

Получение карбида молибдена из молибденовой руды безвакуумным электродуговым методом 422
Т. Ю. Иванова

Выделение парафинов из нефти 423
К. В. Калиниченко

Разработка способа получения коагулянта на основе солей III-валентного железа из отходов установки обезжелезивания воды 425
Н. М. Кубицкий

Преминение интенсификаторов помола фирмы «Полипласт» в процессе помола цементов 426
Дж. С. Мазманян, А. А. Саргсян, Г. Б. Папян, А. С. Казарян, С. В. Мазманян

Разжижители фирмы «Полипласт» в процессе получения сырьевого шлама 427
Дж. С. Мазманян, Т. М. Саргсян, А. С. Багдагулян, Г. Б. Папян, А. С. Казарян, С. В. Мазманян

Хроматографический анализ углеводородной смеси 428
М. Н. Макарова, Т. М. Букреева

Разработка и исследование композитных материалов для очистки воды от экотоксикантов 430
В. П. Молодых, Р. О. Гуляев, С. А. Крикунова

Количественное определение содержания витамина «С» в яблоках и экзотических фруктах методом йодометрии 431
А. С. Полисадова, Н. А. Осипова

Получение новых функциональных материалов на основе вторичного пластика 432
Е. А. Попова, Т. М. Букреева

Разработка метода синтеза нового функционализированного производного пирроло[3,4-с]пиридина 434
Е. Д. Романова, П. В. Кормачева

Влияние добавок гидроксипролина на свойства криогелей поливинилового спирта 435
Ю. В. Савина

Разработка метода синтеза углеродных наноструктур на матрице активированного угля с использованием СВЧ-излучения в качестве активатора взаимодействий 437
Е. Е. Семенов

Использование полимерных оптических сенсоров для определения концентрации хлористых солей в нефти 438
П. С. Скирневский

Получение биоразлагаемых пластмасс на основе термопластифицированного крахмала 439
В. Д. Солодовникова

Новые методы синтеза «зелёных» растворителей и экстрагентов 440
А. А. Трей, Е. Я. Полетыкина

Воздушно-плазменная утилизация отходов подготовки воды из подземных источников 441
А. А. Трофимова

Выделение ценных компонентов из сточных вод предприятия 442
А. С. Троян

Исследование действия постоянного магнитного поля на низкотемпературные свойства дизельных топлив 444
Д. В. Тхорик

Токсичность талой воды на снежных свалках города Тюмени 445
А. Е. Усольцева

Жесткость воды: актуальные аспекты ее исследования 447
С. С. Фадеев

Оценка экологических рисков для здоровья населения г. Томска 448
В. В. Фрик

Аккумуляция тяжелых металлов в базидиомицетах г. Томска 449
С. А. Чаплинская, К. М. Комаров

Прогнозирование показателей каталитического крекинга при переработке сырья различного состава с применением математической модели 450
К. Р. Шарыпова

Определение оптимальных условий экстракции гироксикоричных кислот из плодов *Citrus aurantifolia* 451
В. Ю. Шерстюкова, Н. А. Филина

Создание композиционных материалов на основе биоразлагаемых полимеров и методы их переработки в медицинские изделия 453
Ю. С. Шматова

СЕКЦИЯ 10 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ 454

Управляемое формирование 1D и 2D функциональных рельефов на основе термохимических лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур 454
Д. А. Синев, И. Косай, А. Р. Суворов, М. Д. Васильев, Д. А. Рудь, Я. М. Андреева

Лазерный синтез материалов для бесферментных сенсоров 455
Е. М. Хайруллина, А. С. Левшакова, И. С. Клименко, И. И. Тумкин, М. С. Панов

Фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии онкологических заболеваний на основе субфталоцианов бора 456
А. С. Агранат

Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот Ag-содержащим сульфокатионитом КУ-2-4 458
Г. Н. Альтшулер, Г. Ю. Шкуренко, В. Н. Некрасов, О. Г. Альтшулер

Получение и изучение физических свойств феррита меди 459
Ю. В. Антипова, Д. В. Карпов, С. В. Сайкова

Исследование тонкой структуры и магнитных свойств магнитоэлектрических наночастиц системы «ядро-оболочка» на основе $MnFe_2O_4$ и $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ 460
А. И. Бакшеев, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, А. Л. Холкин

Синтез и электрокаталитические свойства ультрадисперсных Ni/Ag частиц 462
М. Е. Бейсенбекова, Я. А. Висурханова, Е. А. Соболева

Биосовместимые гели для 3Д печати с фибриллярной структурой на основе нанокристаллической целлюлозы и термочувствительного полимера 463
А. А. Беляева, И. В. Третьяков, А. В. Кирейнов, Ю. А. Нащечкина, В. И. Солодилов, Е. Г. Коржикова-Влакх, С. М. Морозова

Разработка функциональных материалов PP@UiO-66 для селективного газоразделения: от дизайна к применению 464
Д. В. Брянкин, Р. О. Гуляев

Нанокомпозиты на основе полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамида хитозана модифицированного различными углеродными наноматериалами 466
Е. О. Булышева, Ю. Б. Терес

Синтез и исследование пористых сплавов Co-Pd 467
А. Д. Варыгин, А. А. Попов

Влияние щелочной активации на формирование металл-углеродных нанокомпозитов на основе наночастиц Fe-Co и карбонизированного хитозана 468
А. А. Васильев, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, Г. П. Карпачева

Наноструктурированные микроканалы на основе диоксида титана 469
А. С. Васильев

Разработка металл-органических каркасных материалов (NH_2)-UiO-66 на основе циркония с настраиваемыми функциональными свойствами 471
В. В. Вергун

Исследование структуры и свойств материалов на основе ZrO_2, полученных методом стереолитографической 3-D печати 472
Я. Верхошанский, Д. А. Ткачев

Наночастицы CuO/ZnO с высокой антибактериальной активностью 473
Е. А. Ворнакова, О. В. Бакина

Композитный материал на основе TiO_2/poly(triazine imide) и его фотокаталитическое применение 474
М. С. Головин, Р. С. Морозов, Е. К. Попова, В. П. Захарченкова, А. Т. Миронова

Структурный переход от кластеров к фибриллам в коллоидных гелях на основе нанокристаллической целлюлозы 476
С. С. Голубков, С. М. Морозова

Макропористые 3D-структуры для формирования прототипов композитных имплантатов методом литья в растворимую форму 477
Д. О. Голубчиков, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев

Получение эластичных электропроводных структур на основе пленок однослойных углеродных нанотрубок нанесённых на подложку из эластомера 478
О. Р. Гордая, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, И. М. Чиркова, М. С. Рыбаков

Исследование фотокаталитических свойств наноструктурированного оксида вольфрама 479
Е. В. Григорьева

Особенности модификации АПТЭС трековых мембран для создания на их основе SERS-активных сенсоров 480
К. Н. Гринь

Дизайн конъюгатов наночастиц лекарственных средств для борьбы с бактериальными инфекциями 482
Г. А. Губайдуллина

Фотокаталитическая деградация загрязнителей усиленная невалентными взаимодействиями в металл-органических каркасах, обогащенных плазмонными наночастицами 483
Р. О. Гуляев, С. А. Крикунова

Электроимпульсное плазменное спекание функционально-градиентных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели 484
Д. Е. Деулина, Ш. Ли, В. Д. Пайгин

Многофункциональное графен-кальций-фосфатное покрытие для титанового имплантата 485
Е. М. Догадина, Р. Д. Родригес, С. И. Твердохлебов, Е. В. Плотников, А. И. Козельская, Е. С. Шеремет

Влияние длительности механообработки смеси на свойства энергетических композитов Zr – W_2B_5 487
М. С. Драник, Л. Д. Ягудин, А. В. Жуков, С. В. Чижевская

Перспективная фотокаталитическая добавка для строительных материалов на основе оксидов титана и висмута 488
М. О. Дударева

Влияние ускорителей вулканизации на адгезии между сверхвысокомолекулярным полиэтиленом и эластомером 489
А. А. Дьяконов, В. В. Винокуров, Н. Н. Лазарева, А. Г. Туисов, А. К. Кычкин

Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей на поверхность диэлектриков 491
Е. А. Ёлтышева, Е. А. Авилова, М. А. Заикина, Д. А. Синев, В. А. Домакова, А. Ю. Шишов, Е. М. Хайруллина, И. И. Тумкин

ТГ/ДСК и ТГ(М) анализ фазовых трансформаций в α-Fe_2O_3 при его механическом измельчении в шаровой мельнице 492
В. Д. Елькин, Е. Н. Лысенко

Эффект агрегационно-индуцированной фосфоресценции комплексов золота (III) в полимерных мицеллах 493
Н. А. Жарская, Ю. Р. Шакирова, П. С. Челушкин

Бензодитиофенсодержащие донорно-акцепторные полимеры как дырочно-транспортные материалы для перовскитной фотовольтаики 494
А. Н. Живчикова, И. Е. Кузнецов, М. М. Теплякова, М. В. Гапанович, М. Е. Сидельцев, А. В. Аккуратов

Использование экопромоторов для увеличения скорости роста гидратов метана 495
П. Жингель, G. Pandey

Синтез нанокомпозита Fe_3O_4/Ni-$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1) как перспективного магнитного фотокатализатора окисления органических веществ 497
А. К. Жуманьязова, О. Е. Козина, Л. А. Максимова

Композиционные материалы на основе фторид-фосфата ванадия-натрия и аморфного углерода для натрий ионных электрохимических источников энергии 498
Н. И. Зайцев, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, В. Г. Курявый, А. Г. Завидная, А. Ю. Устинов, С. В. Гнеденков

Сопряженные полимеры на основе бензодитиофена и пиразина как зарядово-транспортные материалы для перовскитных солнечных батарей 500
Д. С. Заморецков, А. Н. Живчикова, И. Е. Кузнецов, М. М. Теплякова, А. Ф. Ахкямова, М. В. Гапанович, Д. А. Иванов, А. В. Аккуратов

Исследование влияния pH на агрегацию наночастиц в воде и растворах анионного поверхностно-активного вещества 501
Д. О. Зеленцов, Ю. Ю. Петрова, А. В. Коробкин, А. А. Иванова, А. Н. Черемисин, И. И. Шаненков, А. А. Сивков

Электрохимический синтез гидроксиизоцианата кобальта и исследование возможности его использования в качестве электродных материалов для суперконденсаторов 502
Д. Н. Изварина, О. А. Финаева, А. В. Храменкова

Синтез и исследование перовскитных неорганических квантовых точек 503
Н. О. Ильина

Структурно-морфологические свойства порошковой композиции «Ti-2B», полученной в эмульсионной среде 504
А. В. Ишутин, Д. А. Булатников, А. А. Пономарчук

Влияние степени шероховатости поверхности стали на защитные свойства ингибитора коррозии 506
Ц. Й, Х. Ли, О. В. Дубинина

Перспективы применения гидрогелей для транспортировки и хранения природных газов 507
А. А. Кибкало, G. Pandey

Материалы на основе криогелей 508
Е. Ю. Ким, Л. К. Алтунина, М. С. Фуфаева, В. Н. Манжай

Предсказание свойств магнитных наночастиц-агентов для МРТ и гипертермии с помощью машинного обучения 509
П. В. Ким, Д. В. Кладько

Оценка радиационной стойкости фторопласта–4МБ – К 510
Н. М. Клюкин, Д. С. Теляшкин

Изучение оптических свойств наночастиц твердых растворов состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ 512
А. И. Ковалев, Е. А. Белая, Д. А. Винник, Д. А. Жеребцов

Дизайн гибридного углеродного функционального материала на основе металл-органического каркаса UiO-66 и вторичного PET 513
Д. А. Коголев, Н. М. Метальникова, М. И. Фаткуллин

Определение окна оптимальных входных параметров процесса электронно-лучевого плавления Ti-42Nb сплава 514
М. Козадаева, И. Ю. Грубова, Р. А. Сурменев

Гибридные антикоррозионные покрытия нового поколения для защиты алюминиевых сплавов 516
Я. И. Кононенко, А. С. Гнеденков, В. С. Филонина, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

In vitro исследование взаимодействия магнитоэлектрических наночастиц на основе $MnFe_2O_4$ и $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ с клетками 517
Д. А. Копцев, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, А. Л. Холкин

Квантово-химическое исследования новой двумерной нанопористой структуры на основе молекул F4-TCNQ 518
А. В. Коровина

Определение оптимальных условий синтеза наноразмерных частиц феррита никеля 519
А. Е. Кроликов, Д. И. Немкова

Оптические свойства керамического композиционного материала на основе гидроксиапатита 521
Б. С. Кудряшов, А. Е. Резванова, А. Н. Пономарев, Д. Д. Скоробогатов, Г. В. Белоус

Влияние температуры кристаллизации на электропроводность стеклокерамики $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$ 522
Е. С. Кузнецова, С. В. Першина, С. Г. Власова

Квантово-механическое описание электронных спектров поглощения красителей класса bis(BODIPY) 523
А. Е. Курцевич

Лазер-опосредованная карбонизация металл-органического каркаса Ni-BDC на поверхности полиэтилентерефталата для создания электродных систем 525
Е. А. Курцевич, Д. А. Коголев

Исследование биоразлагаемых пленок на основе крахмалов различных типов 526
Т. Е. Кусков

Лазерно-индуцированное осаждение функциональных материалов из растворов глубоких эвтектических растворителей 528
А. С. Левшакова, Е. М. Хайруллина, А. Ю. Шишов, И. И. Тумкин, А. А. Маньшина

Влияние предварительного ЭИПС керамики ATZ на уплотнение и структуру при последующей термической консолидации 529
Ц. Ли, О. С. Толкачев, Х. Хи, Ц. Ху

Получение функционально-градиентного керамического материала на основе ZrO_2 и $MgAl_2O_4$ 530
Ли Шухуэй, Д. Е. Деулина, В. Д. Пайгин

Конденсация vs. кросс-сочетание в синтезе тиазолотиазолсодержащих сопряженных полимеров – полупроводниковых материалов p-типа 531
А. В. Лолаева, А. Н. Живчикова, А. В. Аккуратов, И. Е. Кузнецов

Полимерный гель на основе яблочного пектина, как тест-система диагностики коррозии металлов 532
Я. Лю, О. В. Дубинина

Исследование влияния температурной обработки на фазовый состав наночастиц силиката меди 534
Д. Г. Маглакелидзе, А. А. Блинова, М. А. Тараванов, М. А. Ясная

Наноколлоидные гели: дизайн и применение 535
С. М. Морозова, Т. Г. Стаценко, А. В. Кирейнов, Ю. Хуанг, Е. Кумачева

Использование наночастиц и слоистых двойных гидроксидов для улучшения реологических и фильтрационных свойств бентонитового бурового раствора 537
М. А. Мулюкин, А. Ф. Хагай, Д. О. Зеленцов, В. В. Аркаченкова, Ю. Ю. Петрова

Физико-химические исследования отхода гранитного отсева Приаральского региона для использования в качестве компонента к цементу 538
Ж. Б. Нажимов, А. П. Пурханатдинов, А. М. Хожабаев

Гибридные композиционные материалы на основе нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ и наночастиц α-Fe_2O_3: синтез и свойства 539
А. И. Неумоин, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, В. Ю. Майоров, А. Ю. Устинов, С. В. Гнеденков

Кинетика высвобождения лекарственных средств из полимерных матриц 540
А. А. Николаев, А. А. Снегирева, О. И. Андреева, М. Н. Курасова, А. С. Критченков

Электрохимические свойства Ce^{3+}-содержащих smart-покрытий на поверхности сплавов магния 541
А. Д. Номеровский, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Управление морфологией и функциональными параметрами платиносодержащих электрокатализаторов 543
К. О. Паперж, Ю. А. Баян, А. С. Павлец

Исследование влияния магнитных наполнителей на морфологию и структуру скэффолдов на основе поли (L-лактида) 544
И. Парий

Исследование процесса синтеза наночастиц гексацианоферратов d-элементов, как перспективного материала для селективных сенсоров 545
М. А. Пирогов, Е. С. Кузнецов, Ф. Г.-У. Эркинов, З. А. Рехман

Модификации дисперсных систем, используемых для синтеза гидратов природного газа 547
К. А. Плетнева, G. Pandey

Синтез сложных MAX-фаз с добавлением диоксида гафния 548
П. А. Пономарёва

Исследование биосовместимости магнитных матриксов на основе полиоксибутирата полученных методом электроформования 550
А. Прядко, Л. Е. Шлапакова, Ю. Р. Мухортова, М. А. Сурменева

Применение наночастиц оксидов металлов, как ингибиторов коррозии бронзы 551
Пэн Лижу

Адсорбционные свойства поверхности высшего борида вольфрама из первых принципов 552
А. Д. Радина, А. Г. Квашнин

Влияние оксида титана на термические свойства стекол системы $Li_2O–Al_2O_3–GeO_2–P_2O_5$ 554
С. К. Рамазанова, С. В. Першина, С. Г. Власова

Модуль Юнга композитной керамики «гидроксиапатит-многостенные углеродные нанотрубки» 555
А. Е. Резванова, А. Н. Пономарев, Б. С. Кудряшов

Синтез многокомпонентных наночастиц AlOOH@ZnO/Ag с высокой антибактериальной активностью 556
А. О. Речкунова, А. М. Волков

Формирование поверхностных слоев с повышенной твердостью на металлических образцах за счет лазерной микрообработки 557
К. А. Розанов, К. А. Егорова, А. Д. Сидорова, А. Д. Агарков, Ф. А. Горенский

Глауконит: активация в качестве основного нанокомпозитного минерала при модификации фосфатных нутриентов 558
М. А. Рудмин

Получение водорода при использовании электрокаталитических материалов на основе карбида кремния 560
Д. Н. Рыскулов, А. Р. Насырбаев, Д. С. Никитин

Фильтрационные испытания химической кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР 561
А. Р. Сайденцаль, М. Р. Шолидодов, В. В. Козлов

Квантовая емкость азотированного графена с присоединенными кислородными группами 562
Т. А. Сапежинская

Модификация пористой керамики для улучшения адгезии клеток 563
Е. И. Сенькина, А. С. Буяков, А. С. Ложкомоев

ГКР-активные материалы на основе металлических наноструктур для выявления пестицидов 565
К. В. Серебренникова, Н. С. Комова, А. В. Айбуш, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев

Критерии гидротермальной стойкости керамики на основе диоксида циркония 566
Х. Си, О. С. Толкачев, Ц. Ху, Ц. Ли

Оптические свойства и фотокаталитическая активность пленок SnO_2–CeO_2 567
Д. М. Скрылева, О. С. Халипова, С. А. Кузнецова

Исследование подходов к управлению проводимостью полимерных металлокомплексов с саленовыми лигандами для электрохимических транзисторов 568
Е. А. Смирнова, И. А. Чепурная

Исследование физико-химических свойств твёрдых композиционных электролитов $(1–x)(н\text{-}C_4H_9)_4NBF_4$–xMgO 570
И. А. Стебницкий, Д. М. Шивцов

Плазмохимический синтез наноразмерных порошков оксидов редкоземельных элементов из водных нитратных растворов с добавлением органического компонента 571
А. Е. Тихонов, И. Ю. Новоселов

Высокоэнергетические материалы для 3-D печати 572
Д. А. Ткачев, Я. А. Дубкова, Я. Ю. Верхошанский

Получение поверхностно модифицированных нанокристаллических крахмалов 573
Д. Е. Тряхов

Влияние добавок на структуру и свойства нетканых материалов на основе полигидроксибутирата 575
П. М. Тюбаева, И. А. Варьян, А. А. Попов

Исследование каталитической активности магнитоэлектрических наночастиц системы «ядро-оболочка» на основе феррита марганца и модифицированного титаната бария 576
А. О. Уракова, Р. В. Чернозем, М. А. Сурменева, А. Л. Холкин

Изучение сорбции смешанных оксидных систем на основе магния и алюминия 577
В. В. Фадеев, А. П. Тронов

Лазерное восстановление оксида графена: фотохимический и фототермический вклады 579
М. И. Фаткуллин, Д. Л. Чешев, А. А. Аверкиев, Г. Мурастов, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет

Лазерно-индуцированный композит между графеном и стеклом 580
М. И. Фаткуллин, А. С. Гарсия, И. С. Петров, А. А. Аверкиев, А. А. Липовка, Л. Лу, С. В. Щаденко, Р. Ванг, Д. Сун, К. Ли, К. Джиа, Ч. Ченг, О. Канун, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет

Особенности электронного транспорта и морфологии полимерных композитов с углеродными нанотрубками 581
А. А. Федоров, В. А. Кузнецов, Б. Ч. Холхоев

Биорезорбируемые стеаратсодержащие покрытия с эффектом самозалечивания для коррозионной защиты магниевого сплава МА8 582
В. С. Филонина, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Влияние морфологии УНТ как компонентов гибридных наполнителей на свойства композитов 583
Ю. А. Хан

Физико-химическое исследование глиногипса и отхода отсев вермикулита для получения пеногипса 585
А. М. Хожабаев, Ж. Б. Нажимов, А. П. Пурханатдинов

Исследование электрохимических свойств гибридных материалов 586
А. В. Храменкова, В. В. Мощенко, П. В. Лаптий

Особенности формирования микроструктуры сплава Ti-42Nb, полученного в разных режимах методом электронно-лучевого плавления 587
Д. А. Храпов, И. Ю. Грубова, М. П. Козадаева

Влияние добавки оксида алюминия на гидротермальную стойкость керамики на основе диоксида циркония 588
Ц. Ху, О. С. Толкачёв, Х. Си, Ц. Ли

Ингибитор коррозии на основе глюконата кальция и оксида магния для углеродистых сталей в коррозионных средах 590
Ш. Цзян, О. В. Дубинина

Особенности получения эпсилон-фазы оксида железа плазмодинамическим методом 591
А. И. Циммерман, И. И. Шаненков, А. Р. Насырбаев

Фотокаталитическое разложение фурацилина в присутствии нанокомпозитов g-C_3N_4/$PrFeO_3$ под действием видимого света 592
М. И. Чебаненко, Л. А. Лебедев, А. С. Сероглазова

Влияние концентрации гидроокисида калия на скорость травления полиимидных пленок 593
М. П. Черепова, О. А. Голованова

Разработка биосовместимых магнитоэлектрических «ядро-оболочка» наночастиц с использованием микроволнового гидротермального синтеза 595
П. В. Чернозем, Р. В. Чернозем, А. Л. Холкин, М. А. Сурменева

Сорбционное удаление неорганических загрязнителей с использованием наноструктурных материалов 596
О. В. Чертихина, А. А. Филаткина

Изучение свойств двумерного слоистого кристалла $Zn_2In_2S_5$ 597
Д. Л. Чешев, Туан Хоанг Тран, Е. С. Шеремет

Высокоэффективные фотокатализаторы разложения воды на основе полипропилена, декорированного янус-наночастицами ZnO/Ag с расширенным спектральным диапазоном 598
В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз

Получение наноструктурных пористых материалов анодированием поверхности металлов 599
Б. Чэнь, Г. А. Воронова

Наноархитектуры сурьмы в качестве анодных материалов для натриевых систем: проблематика, методика, перспективы 601
Е. А. Шарова, А. С. Фальчевская

Структура, физико-механические и магнитные свойства магнитоактивных кондуитов для инженерии нервной ткани 602
Л. Е. Шлапакова, М. А. Сурменева

Применение гидрогелей на основе яблочного пектина в качестве модельных сред для изучения коррозии магниевого сплава 603
И. Янь, Я. Лю, О. В. Дубинина

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 605

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

ПОРИСТОСЛОЙНЫЕ КОЛОНКИ С НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗОЙ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИН) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРИРОДНОГО ГАЗА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Е. Ю. Яковлева

ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН»
630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 5, yakovl@catalysis.ru

В последние годы в качестве перспективного хроматографического материала хорошо себя зарекомендовал пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП). Использование хроматографических колонок, приготовленных на основе ПТМСП, представляет важный практический интерес для решения разных аналитических задач.

Определения компонентного состава смесей, образующихся в результате протекания различных каталитических реакций:

- реакции каталитического синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена.

Определение состава природного газа и продуктов его переработки:

- определения остаточных количеств ароматических углеводородов, насыщенных и ненасыщенных алифатических углеводородов C_1–C_{10} и метанола в *н*-бутане, с содержанием не менее 99 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

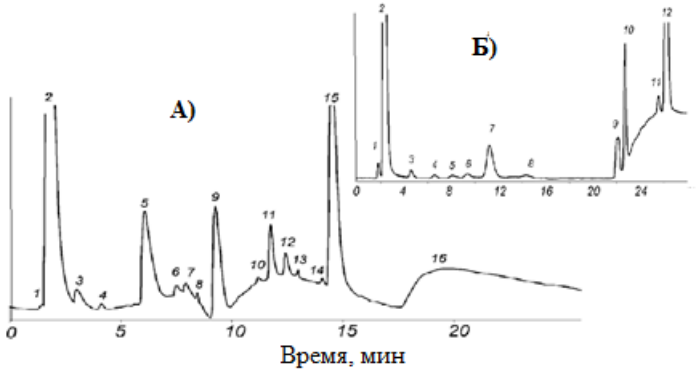


Рис. 1. *Хроматограмма компонентов каталитического синтеза пентафторэтана*

(А) на колонке с Chromosorb P NAW + 10 масс. % (97 % ПТМСП + 3 % ПФП). 1 – N_2, 2 – CO_2, 3 – R-125; 4 – R-115; 5 – R-124a + R-124; 6 – R-114; 7 – R-133a; 8 – R-1112; 9 – R -123a + R-123; 10 – R-113; 11 – R-1111; 12 – R-122; 13 – x; 14 – x; 15 – тетрахлорэтилен; 16 – вода;

(В) на колонке с гидроксилированным силохромом С-80. 1 – азот, 2 – CO_2, 3 – R-125, 4 – R-114, 5 – R-1112, 6 – R-124a, 7 – R-124, 8 – R-133a, 9 – R-123a + R-1111, 10 – R-123, 11 – R-122, 12 – тетрахлорэтилен.

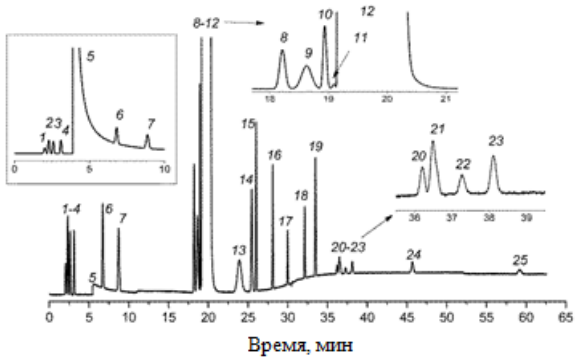


Рис. 2. *Хроматограмма компонентов смеси на капиллярной колонке размером длину 30 м × 0,32 мм и толщиной пленки 1,55 мкм полимера поли(1-триметилсилил-1-пропина)*

1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан, 5 – метанол, 6 - пропилен, 7 – пропан, 8 – 1-бутен, 9 – *i*-бутан, 10 – *trans*-2-бутен, 11 – *cis*-2-бутен, 12 – *n*-бутан, 13 – *нео*-пентан, 14 – *i*-пентан, 15 – *n*-пентан, 16 – *n*-гексан, 17 – бензол, 18 – *n*-гептан, 19 – толуол, 20 – *n*-ксилол, 21 – *м*-ксилол, 22 – *о*-ксилол, 23 – *n*-октан, 24 – *n*-нонан, 25 – *n*-декан.

зования Российской Федерации в рамках государственного задания на ИНЦ СО РАН (проект № АААА-А21-121011390007-7).

Список литературы

1. *Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В., Белоцерковская В. Ю. // Катализ в промышленности, 2015. – V. 15. – № 5. – С. 15–19.*
2. *Patrushev Yu. V., Yakovleva E. Yu., Shundrina I. K., Ivanov D. P., Glasneva T. S. // J. Chromatogr. A., 2015. – V. 1406. – P. 291–298.*
3. *Yakovleva E. Yu, Patrushev Y. V., Ivanov D. P., Prosvirin I. P. // Chromatographia, 2018. – V. 81. – P.1305–1315.*
4. *Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V. // Petroleum Chemistry, 2022. – V. 62. – № 1. – P. 112–120.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОСТАВЕ СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

А. В. Алина
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ava82@tpu.ru

Пиролиз – это термическое разложение соединений при недостатке кислорода. В настоящее время широко представлены детерминированные модели пиролиза с учетом различных характеристик: количества реагирующих компонентов, условий проведения процесса, стационарности модели, накопления кокса, постоянства состава исходного сырья.

Используя модель пиролиза пропан-бутановой фракции углеводородов, разработанную на основе кинетической модели, предложенной Жоровым Ю. М., Васильевой Н. И., Панченковым Г. М. [1], был произведен анализ трех смесей разного состава: при схожем количестве бутана и пропана и при преобладании одного из двух в составе при постоянной температуре 825 °С, и времени контакта равному 1,1 с. Данные представлены в таблице 1.

Согласно рисунку 1 можно сделать следующие выводы:

А) изменение соотношений бутана и пропана в смеси незначительно влияет на монотонное возрастание концентрации метана и бутадиена;

Б) концентрации этилена и пропилена уменьшаются, независимо от количества бутана и пропана в смеси, однако при преобладании пропана в смеси процесс протекает более асимптотически;

В) пропан в смеси расходуется быстрее бутана, только если его изначальная массовая доля не близка к нулю, а также концентрация этана уменьшается медленнее при содержании пропана в смеси больше, чем бутана.

На формирование кокса влияют: температура, давление, время пребывания смеси в реакторе, состав исходного сырья. Из рисунка 2 видно, что скорость роста отложений кокса незначительно уменьшается при одинаковом соотношении пропана и бутана в смеси.

Таким образом, для оптимизации выхода целевых продуктов в ходе работы данной модели следует увеличить массовые доли пропана и бутана с превалированием первого в составе.

Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ № 21-79-00233 и в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

Таблица 1. Состав исходного сырья для модели

№ смеси	Состав углеводородной смеси, % масс.						
	Метан	Этан	Этилен	Пропан	Пропилен	Бутан	Бутадиен
1	16,8	10,7	20,1	16,5	15,8	15,7	4,4
2	23,8	6,8	25,5	1,5	17,4	19,5	5,5
3	26,8	3,6	27,2	19,6	16,0	1,0	5,8

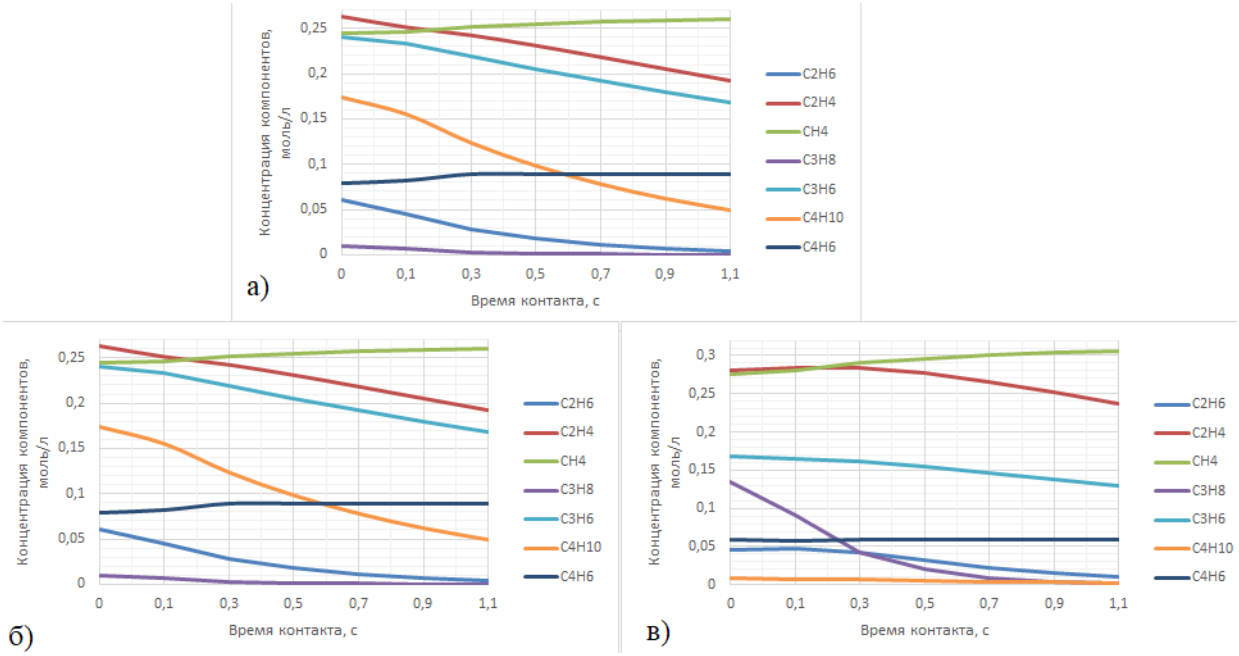


Рис. 1. *Изменение концентраций компонентов в течение процесса пиролиза: а – 1 смесь; б – 2 смесь; в – 3 смесь*

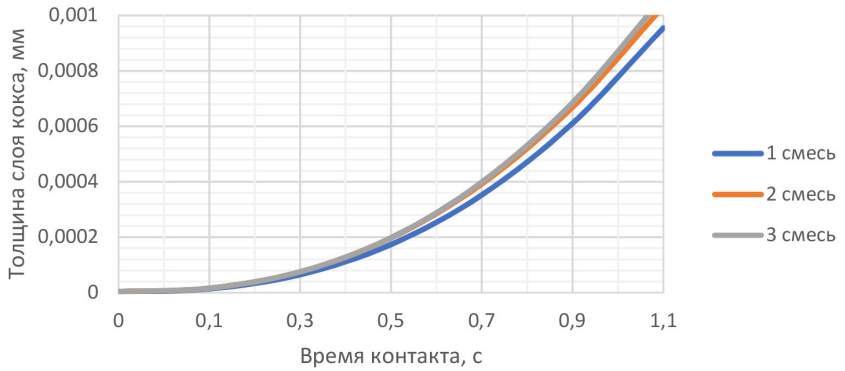


Рис. 2. *Изменение толщины слоя кокса при различном составе исходной смеси*

Список литературы

1 *Долганов И. М., Бунаев А. А. // Журн. Neftegaz. RU, 2020. – № 3.*

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИЗЕЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

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

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

Среди задач по охране окружающей среды и противодействию изменениям климата, поставленных нефтеперерабатывающей отрасли Энергетической стратегией Российской Федерации на период до 2035 года, следует отметить стимулирование использования наилучших доступных технологий нефтепереработки в целях технического и экологического регулирования, а также приобретения энергоэффективного оборудования для оптимизации затрат [1].

Именно с сераорганическими соединениями, концентрация и молекулярность которых только увеличивается с утяжелением сырья, связаны возрастающие токсичные и коррозионные свойства углеводородного сырья [2].

Цель данной работы – разработка и экспериментальное исследование научных и технологических основ адсорбционной очистки сернистых соединений из дизельных дистиллятов.

В процессе работы три образца прямогонной дизельной фракции, полученные с различных месторождений, с интервалом выкипания 180–340 °С, были обработаны адсорбцией в статическом и динамическом режимах. Динамический режим представлял собой непрерывное перемешивание смеси дизельной фракции с адсорбентом мешалкой, когда в статическом режиме наблюдался контакт в неподвижной фазе. В качестве адсорбентов применяли силикагель КСКГ ($d_з$ < 0,35 мм, $d_з$ = 2,8–7,0 мм), цеолит типа NaX.

Условия эксперимента: температура 25 °С, 40 °С, давление – атмосферное, для динамического режима – w = 1200–1300 об/мин. Адсорбенты предварительно высушивались при температуре 160 °С в течении 2 часов. Результаты и параметры экспериментов отражены в таблицах 1,2.

Полученные данные могут быть использованы для построения изотермы адсорбции и разработки математической модели и технологии процесса адсорбции. Результаты эксперимента показали, что адсорбционная очистка может быть эффективным дополнением как к процессам гидроочистки и окислительного обессеривания, так и нацелено сорбировать тиофен и его гомологи, бензотиофен и дибензотиофен.

Таблица 1. Адсорбция силикагелем КСКГ в динамическом и статическом режимах

Адсорбент	Соотношение ДФ : адсорбент	Динамический режим (t = 40 °С)			Статический режим (t = 25 °С)		
		τ, мин	Sобщ, % масс.	ф, %	τ, мин	Sобщ, % масс.	ф, %
КСКГ ($d_з$ < 0,35)	4 : 1	0	0,666	0	0	0,426	0
		20	0,327	50,9	5	0,352	17,37
		40	0,446	33,03	10	0,324	23,94
		60	0,464	30,3	15	0,52	–22,06
		80	0,417	37,38	20	0,516	–21,12
		100	0,396	40,54	40	0,51	–19,72

Таблица 2. Адсорбция силикагелем КСКГ в динамическом и статическом режимах

Адсорбент	Соотношение ДФ : адсорбент	Динамический режим (t = 40 °C)			Статический режим (t = 25 °C)		
		τ, мин	Sобщ, % масс.	ф, %	τ, мин	Sобщ, % масс.	ф, %
КСКГ ($d_з$ = 2,8–7,0)	3 : 1	0	1,049	0	0	1,049	0
		20	0,979	6,67	5	1,033	1,53
		40	0,952	9,25	10	1,02	2,76
		60	0,924	11,92	15	1,027	2,10
		80	0,898	14,39	20	1,028	2,00
		100	0,881	16,02	25	1,023	2,48
		120	0,874	16,68	30	1,008	3,91
		140	0,854	18,59	–	–	–
		160	0,858	18,21	–	–	–
		180	0,829	20,97	–	–	–

Список литературы

1. *Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://minenergo.gov.ru/node/1026.*
2. *Камышникова А. С. Адсорбционное удаление серосодержащих соединений из бензиновой фракции в присутствии силикагеля, модифицированного карбоксилатами переходных металлов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / А. С. Камышникова. – Астрахань: Астраханский ГТУ, 2022. – 20 с.*

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

А. В. Антонов, В. А. Чузлов, Г. Ю. Назарова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ava77@tpu.ru

Двухфазный поток газ-твердое вещество в регенераторе напрямую влияет на его производительность и степень восстановления активности катализатора.

Для описания гидродинамики двухфазного потока газ-твердое тело было использовано CFD моделирование в качестве инструмента для детального изучения и дальнейшей оптимизации регенератора. Метод вычислительной гидродинамики, примененный в данной работе, основан на уравнениях сохранении массы, импульса и энергии. Он позволяет исследовать гидродинамику и механизм переноса в двухфазном потоке газ-твердое тело с хорошей эффективностью и точностью [1].

В работе выполнено моделирование 3D геометрии регенератора, что позволило более детально учесть эффекты взаимодействия фаз. Как показано на рисунке 1, при моделировании регенератор упрощен: отсутствуют шесть групп двухступенчатых циклонов используемых для доочистки дымовых газов и улавливания частиц катализатора; отсутствует распределительная решетка воздуха.

При моделировании учтены следующие химические реакции, протекающие при выжиге кокса:

$$C_{24}H_{12} + 27O_2 \rightarrow 24CO_2 + 6H_2O \quad (Р.1)$$

$$C_{24}H_{12} + 15O_2 \rightarrow 24CO + 6H_2O \quad (Р.2)$$

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad (Р.3)$$

Пред-экспоненциальные множители в уравнении Аррениуса определены решением обратной кинетической задачи, исходя из заводских данных по составу дымовых газов. Энергии ак-

тивации перечисленных реакций взяты из литературы [2].

Под влиянием низкотемпературного входного воздуха (433 К) температура в нижней части регенератора находится в диапазоне 836–903 К (рисунок 2). С увеличением высоты регенератора температура повышается из-за значительного выделения тепла при сжигании кокса. В разбавленной фазе частицы катализатора проявляют низкую концентрацию и хорошо диспергируются, что благоприятно для контакта газа с частицами и теплопередачи. Кроме того, происходит последующее сгорание монооксида углерода (рисунок 3) и выделение тепла. Следовательно, температура в разбавленной фазе на 20–40 К выше, чем в плотной фазе.

Таким образом, данное исследование углубляет понимание взаимодействия жидкости и твердого тела и гидродинамики в режиме турбулентного псевдоожижения. С увеличением вычислительной мощности, CFD моделирование является надежным инструментом для описания гидродинамики, механизмов переноса тепла, массы и энергии в многофазных системах.



Рис. 1. *Вычислительная сетка используемая в моделировании*

Представленное исследование профинансировано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 21-53-10004) и Королевским обществом (грант IEC\R2\202051).

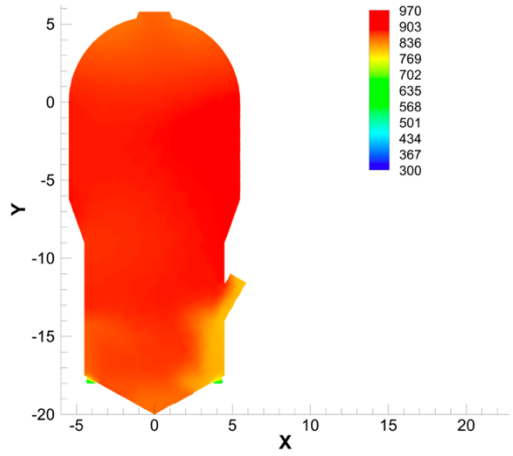


Рис. 2. *Распределение температуры катализатора по объему аппарата*

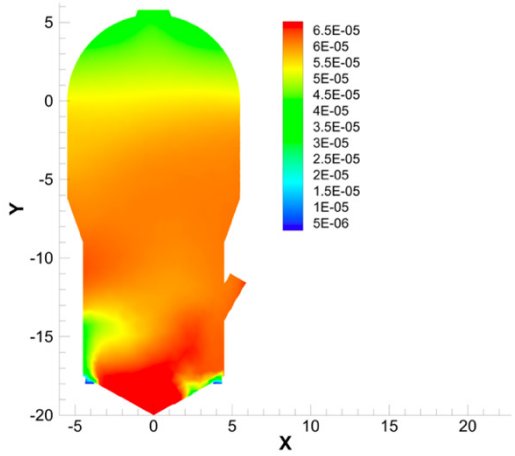


Рис. 3. *Распределение доли CO в результате окисления кокса*

Список литературы

1. *Chang J. // Computational Investigation of a turbulent Fluidized-bed FCC Regenerator. Ind. Eng. Chem. Res., 2013. – Vol. – 52. P. 4000–4010.*
2. *Kanervo J. M. // Kinetics of Regeneration of a Cracking Catalyst Derived From TPO Measurements. Chem. Eng. Sci., 2001. – № 56. – Vol. 4. – P. 1221–1227.*

ОПТИМИЗАЦИЯ И ПИНЧ-АНАЛИЗ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ УСТАНОВКИ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Е. С. Апарина
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ Е. В. Бешагина
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634034, Томская обл., г. Томск, проспект Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Введение

В рамках работы была рассмотрена ранее смоделированная установка двухступенчатой низкотемпературной конденсации с точки зрения теплообменного оборудования. Ввиду значительного количества теплообменников, а также требуемой низшей температуры на выходе минус 58 °С, для максимизации межремонтного периода работы теплообменников проводится пинч-анализ.

Работа была выполнена при использовании исходных данных с УКПГ Кировской области для действующего объекта, что обуславливает ее актуальность.

Практическая значимость работы состояла в анализе теплообменного оборудования установки с последующей сравнительной характеристикой полученных вариантов распределения потоков установки НТК между теплообменниками. Моделирование производилось в средах программ Aspen HYSYS и Aspen Energy Analyzer [1].

Теоретическая часть

В контексте пинч-анализа каждый оптимизируемый процесс рассматривается как совокупность горячих и холодных потоков.

Для процесса, проводимого на установке НТК, была построена одна кривая на диаграмме «энтальпия-температура», представляющая совокупность всех горячих потоков, и одна кривая, представляющая совокупность всех холодных потоков процесса [2]. Эти кривые называются соответственно горячей и холодной составными кривыми.

Первостепенно были определены исходные данные для выполнения анализа, а именно температура на входе и выходе из теплообменника, расход потока, теплоемкость охлаждаемой (нагреваемой) среды.

Следующим этапом было задание представленных параметров в программу Aspen Energy Analyzer и расстановка теплообменников между линиями горячих и холодных потоков установки НТК.

При сочетании различных вариаций было получено три схемы перенаправления потоков между теплообменниками в добавок к реализованной на установке в ходе первоначального моделирования. Среди полученных вариантов приемлемыми для реализации на установке является четвертый, поскольку он предполагает доведение до требуемых конечных температур основных потоков установки, что делает его конкурентноспособным с вариантом распределения потоков, реализованным на установке на этапе моделирования в программе Aspen HYSYS.

Следующим этапом являлось интегрирование обвязки потоков между теплообменниками в среду моделирования установки НТК в Aspen HYSYS, после чего в качестве подтверждения работоспособности установки были получены следующие продукты: сухой газ, метанол технический, вода и ШФЛУ. Непосредственно сухой газ, как товарный продукт установки, соответствует требованиям СТО Газпром 089-2010.

Результаты работы и вывод

Целью работы являлась оптимизация теплообменного оборудования процесса низкотемпературной конденсации в моделирующей среде Aspen HYSYS посредством программы Aspen Energy Analyzer. В результате рассмотрения всех вариантов перераспределения потоков между теплообменниками установки были определены 2 варианта для сравнения, что дало исходные данные для выполнения последующих этапов работы.

Определение оптимальной схемы установки НТК с точки зрения теплообменного оборудования будет осуществляться на основании многих факторов, к числу которых можно отнести соотношение капитальных и эксплуатационных затрат предприятия на обслуживание теплообменного оборудования, эффективность использования тепла и холода потоков установки в разные времена года и на разных этапах разработки

месторождения, особенности конструкции теплообменников.

Таким образом, в результате исследования был выполнен пинч-анализ теплообменного оборудования установки, разработаны три варианта перенаправления потоков между теплообменниками на установке, определены 2 наиболее перспективных варианта, выполнено интегрирование теплообменного оборудования на установку согласно одному из сравниваемых вариантов.

Список литературы

1. *Кузнецов О. А. Основы работы в программе Aspen HYSYS. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 153 с.*
2. *Энергосбережение Сибири [Электронный ресурс]. – URL: http://energosibir.ru/docs/index.php?SECTION_ID=115&ELEMENT_ID=555.*

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КАРМАЛЬСКОГО БИТУМА И СУРГУТСКОЙ НЕФТИ

В. В. Аркаченкова[1], П. В. Поваляев[1,2], Д. О. Зеленцов[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Ю. Петрова

[1]Сургутский государственный университет
628400, г. Сургут, пр. Ленина, 1, arkachenkova_vv@surgu.ru

[2]Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, pvp13@tpu.ru

С уменьшением запасов легкой нефти растет количество добываемой тяжелой нефти, отходы переработки которой могут содержать до 20 масс. % асфальтенов – высоковязких компонентов, слабо подверженных биоразложению. В связи с чем актуальной становится задача поиска рационального способа утилизации нефтяных отходов с целью минимизации пагубного воздействия на окружающую среду.

Целью данного исследования является поиск способа утилизации нефтяных отходов путем их плазменной обработки в реакторе дугового разряда с получением углеродных материалов.

В качестве исследуемых материалов были использованы асфальтены выделенные из Сургутской нефти и Кармальского битума. Извлечение асфальтенов проводили осаждением в растворе гексана (40 мл/г). Для обработки выделенных асфальтенов в плазме применяли электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов [1, 2]. Параметры реактора – время обработки 30 с при силе тока 100 А.

Выделенные асфальтены (из Кармальского битума – АК, Сургутской нефти – AS) и полученный после их обработки в реакторе углеродный материал (из АК – СМАК, из AS – CMAS) исследовали комплексом методов: ИК-Фурье спектроскопия, лазерная дифракция, термогравиметрия и рентгенофлуоресцентный анализ.

Термогравиметрический анализ проводили в инертной среде (N_2). Потери масс для образцов АК и AS составили 92 и 73 % соответственно. Возможно образец АК имеет более термически стабильные связи С–С, которые разрушаются при более высоких температурах. Потери масс образцов СМАК – 3 % и CMAS – 6 %, подтверждают гипотезу о том, что при обработке более термически устойчивых асфальтенов в плазме, были получены более термически устойчивые углеродные материалы.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа содержание углерода для образцов составило: АК – 97,78 %, AS –91,22 %, СМАК – 98,47 %, CMAS – 99,71 %. Помимо углерода в образцах содержится Na, S, Cl, Fe, V, Ni.

По результатам ИК-Фурье спектроскопии в образцах AS и АК было показано, что в момент плазменной переработки до СМАК и CMAS соответственно, в структуре асфальтенов происходит окислительная деструкция. Это под-

тверждается снижением интенсивности деформационных колебаний C–C (730 $см^{-1}$, 780–900 $см^{-1}$), валентных C–C в ароматических структурах (1620 $см^{-1}$) и симметричных и ассиметричных валентных колебаний C–H (2770–3010 $см^{-1}$) [3]. Полоса в области 1030 $см^{-1}$ относится к валентным колебания S=O и на ИК-спектрах CMAK и CMAS ее интенсивность снижается, подтверждая окисление асфальтенов в ходе плазменной обработки с выделением соответствующих газообразных продуктов SO_2, H_2S [4].

Методом лазерной дифракции было изучено распределение частиц по размерам исследуемых образцов. Анализ проводили в водной суспензии (0,12 % олеат натрия). Средний диаметр частиц в образцах составил AK – 104,4 мкм, AS – 18,8 мкм, CMAK – 88,2 мкм, CMAS – 2,0 мкм. Было показано, что при обработке более крупных частиц асфальтенов, получаются более крупные частицы углеродного материала.

По итогам исследования была подтверждена возможность получения углеродных материалов из нефтяных отходов и установлено влияние состава исходных асфальтенов на получаемый продукт.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в СурГУ и ТПУ.

Список литературы

1. *Petrova Yu. Yu., Frantsina E. V., Grin'ko A. A., Pak A. Ya., Arkachenkova V. V., and Povalyaev P. V. // Materials Today Communication, 2022. – V. 33. – P. 25.*
2. *Пак А. Я., Поваляев П. В., Франщина Е. В., Гринько А. А., Петрова Ю. Ю., Аркаченкова В. В. // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов, 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 19.*
3. *Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. Chichester: Wiley, 2001. – 347 p.*
4. *Asemani M., Rabbani A. // Geosciences J., 2015. – P. 1–12.*

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

С. Б. Аркенова, Е. Ф. Гриценко
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 является одним из фундаментальных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности с технико-экономической и экологической точек зрения и требует постоянного усовершенствования (разработка цифровых двойников, поиск новых, эффективных катализаторов) [1, 2]. Данный процесс позволяет снизить количество выбрасываемых в атмосферу оксидов серы, азота и ароматических соединений при сжигании топлива, что актуально в свете ужесточения экологического законодательства.

Одним из эффективных способов прогнозирования поведения работы технологического процесса является метод математического моделирования. Модели реакторов для описания процессов гидроочистки часто ограничиваются изучением производительности в лабораторном масштабе. Большинство этих исследований учитывают условия, типичные для промышленных процессов, чтобы сообщить о тенденциях и поведении модельных решений. Однако воспроизводимость промышленных данных по-прежнему является недостатком существующих моделей, особенно прогнозирующих фазовые изменения.

Целью данной работы является разработка трехфазной кинетической модели процесса гидроочистки сырья каталитического крекинга.

Трехфазный каталитический реактор представляет собой цилиндр, в котором присутствует три фазы: газ, жидкость и твердое тело (катализатор представляет собой твердую фазу). Газ и жидкость движутся параллельно вниз через неподвижный слой катализатора.

Материальный баланс модели описывается системой следующих уравнений [3]:

$$\frac{\varepsilon_G}{RT_G}\frac{\partial p_i^G}{\partial t} = -\frac{u_G}{RT_G}\frac{\partial p_i^G}{\partial z} - k_i^L a_L\left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L\right) \quad (1)$$

$$\varepsilon_L\frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L\frac{\partial C_i^L}{\partial z} - k_i^S a_S(C_i^L - C_i^S) \quad (2)$$

$$\varepsilon_S\frac{\partial C_i^S}{\partial t} = -k_i^S a_S(C_i^L - C_i^S) \pm v_i r_i \quad (3)$$

где ε_j – объемная доля j-фазы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; t – время, с; z – координата вдоль реактора, см; u_j – скорость j-фазы, см/с; p_i^G – парциальное давление i-компонента в газовой фазе, МПа; C_i^j – концентрация i-компонента в j-фазе, моль/см^3; H_i – постоянная Генри; r_i – скорость химической реакции. Произведение $k_i^j a_j$ описывает массоперенос между фазами.

Энергетический баланс модели описывается с помощью системы из следующих уравнений [3]:

$$\varepsilon_G\rho_G c_{pG}\frac{\partial T_G}{\partial t} = -u_G\rho_G c_{pG}\frac{\partial T_G}{\partial z} - h_{GL}a_L(T_G - T_L) \quad (4)$$

$$\varepsilon_L\rho_L c_{pL}\frac{\partial T_L}{\partial t} = -u_L\rho_L c_{pL}\frac{\partial T_L}{\partial z} - h_{LS}a_S(T_L - T_S) \quad (5)$$

$$\varepsilon_S\rho_S c_{pS}\frac{\partial T_S}{\partial t} = -u_{LS}a_S(T_L - T_S) + \sum_i v_i r_i(-\Delta H_R) \quad (6)$$

где ρ_j – плотность j-фазы, г/см^3; c_{pj} – удельная теплоемкость j-фазы, Дж/(г·К); ΔH_R – теплота реакции, Дж/моль. Произведение $h_j a_j$ описывает теплоперенос между фазами.

В модели тепло- и массообмен происходят между газовой и жидкой фазами, и между жидкой и твердой. Тепло- и массообмена между жидкой и газовой фазой нет.

В процессе эксплуатации катализатор теряет свою активность в следствие побочных процессов коксообразования. Образующийся кокс оседает на поверхности катализатора и блокирует его активные центры. Накопление кокса моделируется следующим образом:

$$C_{\text{кокс } i,j} = C_{\text{кокс } i,j-1} + K_{\text{коксообразования}} \cdot C_{\text{смолы } i,j}$$

где i – координата длины реактора, j – координата по времени.

С повышением концентрации кокса значение активности катализатора уменьшается в соответствующей точке реактора:

$$A_i = Ae^{-\alpha C_{\text{кокс } i,j}}$$

Таким образом, разработанная модель позволит спрогнозировать изменение концентраций веществ в продуктовой смеси реактора гидроочистки с учетом накопления кокса и дезактивации катализатора.

Список литературы

1. *Казаков М. О., Надеина К. А., Климов О. В., [и др.] // Катализ в промышленности, 2016. – Т. 16. – № 6. – С. 85–93.*
2. *Воробьев А. М., Белинская Н. С., Афанасьева Д. А. [и др.] // Катализ в промышленности, 2022. – Т. 22. – № 5. – С. 40–52.*
3. *Mederos F. S., Ancheyta J. // Applied Catalysis A: General, 2007. – V. 332. – P. 8–21.*

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ УСТАНОВКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

Д. Е. Балабашкина

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Хабибрахманова

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске

446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

Сырьевыми потоками промышленного производства мото- и авиа-алкилатов являются изобутановая и бутан-бутиленовая фракции, содержащие в своём составе инертный для реакции сернокислотного алкилирования изобутана олефинами компонент – н-бутан [1–2]. В соответствии с Техническими условиями ТУ 0272-024-00151638-99 [3] содержание н-бутана в изобутановой фракции в зависимости от марки фракции составляет 0,7–20 % мас. Его присутствие уменьшает полезный реакционный объём реактора алкилирования, а при разделении ком-

понентов реакционной массы алкилирования необходимо использование ректификационной колонны (дебутанизатор).

В данной работе рассматривается возможность включения в технологическую схему дополнительной колонны для вывода н-бутана из состава фракции (соответственно концентрирования изобутана) до её подачи в реактор алкилирования. Особенное значение это имеет для фракций с маркой ниже «Высшая марка». Исследование проводится с использованием программной системы Honeywell UniSim Design. Для расчета свойств компонентов технологических потоков использовали метод Peng-Robinson [4].

Рассчитано теоретически оптимальное оформление аппарата: при использовании ректификационной колонны с давлением в аппарате порядка 400 кПа для уменьшения содержания н-пропана в дистилляте (получаемая изобутановая фракция) до 0,001 мол. доля и содержания изобутана в кубе (получаемая н-бутановая фракция) 0,001 мол. доля потребуется 48 теоретических тарелок, принятое флегмовое число R = 8,9, температуры в конденсаторе и ребойлере 26,88 °C и 47,27 °C соответственно.

Для проведения вычислительного эксперимента использовали следующие конструкционные параметры колонны: число тарелок $N_т$ = 60, тарелка питания $N_{пит}$ = 15, эффективность контактного устройства 0,8 (предполагается использование клапанных тарелок). На рис. 1 показана схема моделируемой ректификационной колонны.

Значения технологических режимов и компонентный состав потоков колонны **КРдоп-2** приведены на рис. 2 (оценка флегмового числа R = 20,41).

В результате вычислительного эксперимента конструкционные параметры колонны КРдоп-2 составили: $D_{колонны}$ = 3,658 м; $H_{колонны}$ = 27 м.

При рассчитанных технологических режимах достигается уменьшение содержания (практическое отсутствие) н-бутана до 0,1 % мас. Как следствие, поступление получаемой изобутановой фракции устойчивого компонентного состава в реактор алкилирования обеспечит достижение достаточно постоянных характеристик алкилата Включение в технологическую схему дополнительной ректификационной колонны позволит вывести из сырьевого потока н-бутан и пентаны, и, следовательно, повысить удельную производительность реактора, а также снизить нагрузку на дебутанизатор реакционной массы алкилирования.

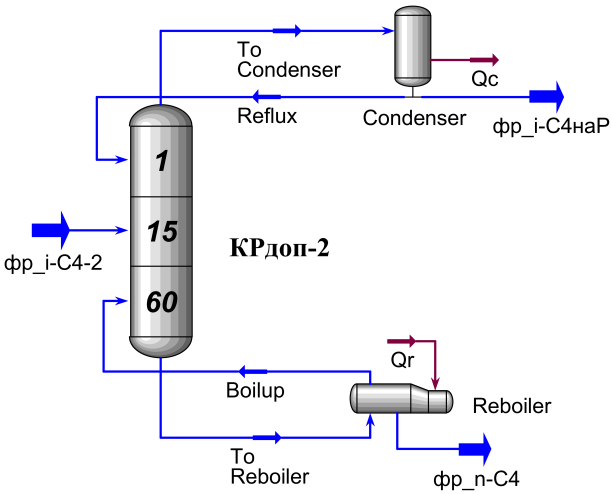


Рис. 1. *Ректификационная колонна КРдоп-2 (распечатка в Honeywell UniSim Design)*

Name	фр_i-C4-2	фр_n-C4-2	фр_i-C4наР-2
Vapour	0,0000	0,0000	0,0000
Temperature [C]	21,20	47,25	29,05
Pressure [kPa]	882,6	450,0	400,0
Molar Flow [kgmole/h]	896,2	57,14	839,0
Mass Flow [kg/h]	5,194e+004	3340	4,860e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	92,28	5,704	86,57
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1,537e+005	-1,417e+005	-1,532e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	83,45	62,47	87,50
Heat Flow [kJ/h]	-1,378e+008	-8,098e+006	-1,285e+008

а

	фр_i-C4-2	фр_n-C4-2	фр_i-C4наР-2
Propene	0,000000	0,000000	0,000000
Propane	0,013147	0,000000	0,014042
i-Butene	0,000783	0,000025	0,000834
1-Butene	0,000783	0,000252	0,000819
tr2-Butene	0,001029	0,015128	0,000069
cis2-Butene	0,001029	0,016080	0,000004
i-Butane	0,920614	0,001002	0,983238
n-Butane	0,060834	0,939563	0,000994
i-Pentane	0,000978	0,015342	0,000000
n-Pentane	0,000804	0,012609	0,000000

б

Рис. 2. *Значения технологических режимов (a) и компонентный состав потоков (b) колонны КРдоп-2 (распечатка в Honeywell UniSim Design)*

Список литературы

1 *Солодова Н. Л., Хасанов И. Р. Перспективные процессы алкилирования изопарафинов олефинами // Вестник технологического университета, 2015. – Т. 18. – № 9. – С. 117–121.*
2 *Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Л. Ф. Олбрайта и А. Р. Голдсби. – Пер. с англ. / Под ред. В. Г. Липовича. – М.: Химия, 1982. – 336 с.*
3 *Технические условия ТУ 0272-027-00151638-99.*
4 *Honeywell Unisim Design. User Guide, 2013.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Д. Безруких, А. А. Орешина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, просп. Ленина, 30, pdb1@tpu.ru

В качестве сырья процесса каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих предприятиях используются: гидроочищенный и негидроочищенный вакуумный газойль, композиционное сырье с добавками деасфальтизата, остатков масляного производства и др. Распределение серы в сырье и продуктах крекинга существенно зависит от как типа перерабатываемого сырья (состава и предварительной обработки), так и технологических условий промышленных установок. Это обуславливает актуальность создания математической модели, пригодной для прогнозирования степени превращения углеводородов и серосодержащих соединений в продукты крекинга для возможности учета состава бензиновых компонентов и содержания серы на стадии компаундирования.

В основе математической модели положена реакционная схема каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений (рисунок 1). Для оценки термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга сернистых соединений использованы методы квантово-химического моделирования (таблица 1). Расчеты были проведены с использованием функционалов B3LYPPBE и ωB97X-D. При выборе были использованы стандартные базисных наборов 6-31-G с расщепленной валентностью, базис 6-31-G+(d,p) с расщепленной валентностью, дополненный поляризоционными и диффузными функциями.

Согласно полученным результатам для расчета реакций с участием высокомолекулярных сернистых соединений в условиях каталитического крекинга был выбран функционал wb97xd и базис 6-31G (d,p), обеспечивающий наименьшую погрешность по величинам энтальпии и энергии Гиббса реакции.

Модель представлена системой обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающей уравнения баланса массы и тепла с учетом изменения объёма реакционной смеси.

$$\begin{cases} q\dfrac{dC_i}{dl} + C_i\dfrac{dq}{dl} = A_t\sum_{j=1}^{35}(\pm\Psi r_j) \\ q\rho C_p\dfrac{dT}{dl} = A_t\sum_{j=1}^{35}(\pm\Psi(\Delta_r H_T^{\circ})\, r_j) \end{cases}$$

где q – объемный расход, C – концентрация, l – длина лифт-реактора, At – площадь сечения аппарата, r – скорость реакции, T – температура, ρ – плотность, ср – теплоемкость, $\Delta r H_T^{\circ}$ – тепло-

Таблица 1. Выбор функционала при использовании базиса 6-31G (d,p)

№	Базис	ΔrHº 768–848, кДж/моль		ΔrGº 768–848, кДж/моль	
		768	848	768	848
1	Справочные данные	82,11	80,24	–76,10	–92,03
2	wb97xd 6-31G (d,p)	73,58	73,12	–67,26	–81,91
3	B3LYP 6-31G (d,p)	52,75	52,23	–108,42	–125,19
4	PBEPBE 6-31G (d,p)	95,17	94,62	–65,35	–82,05

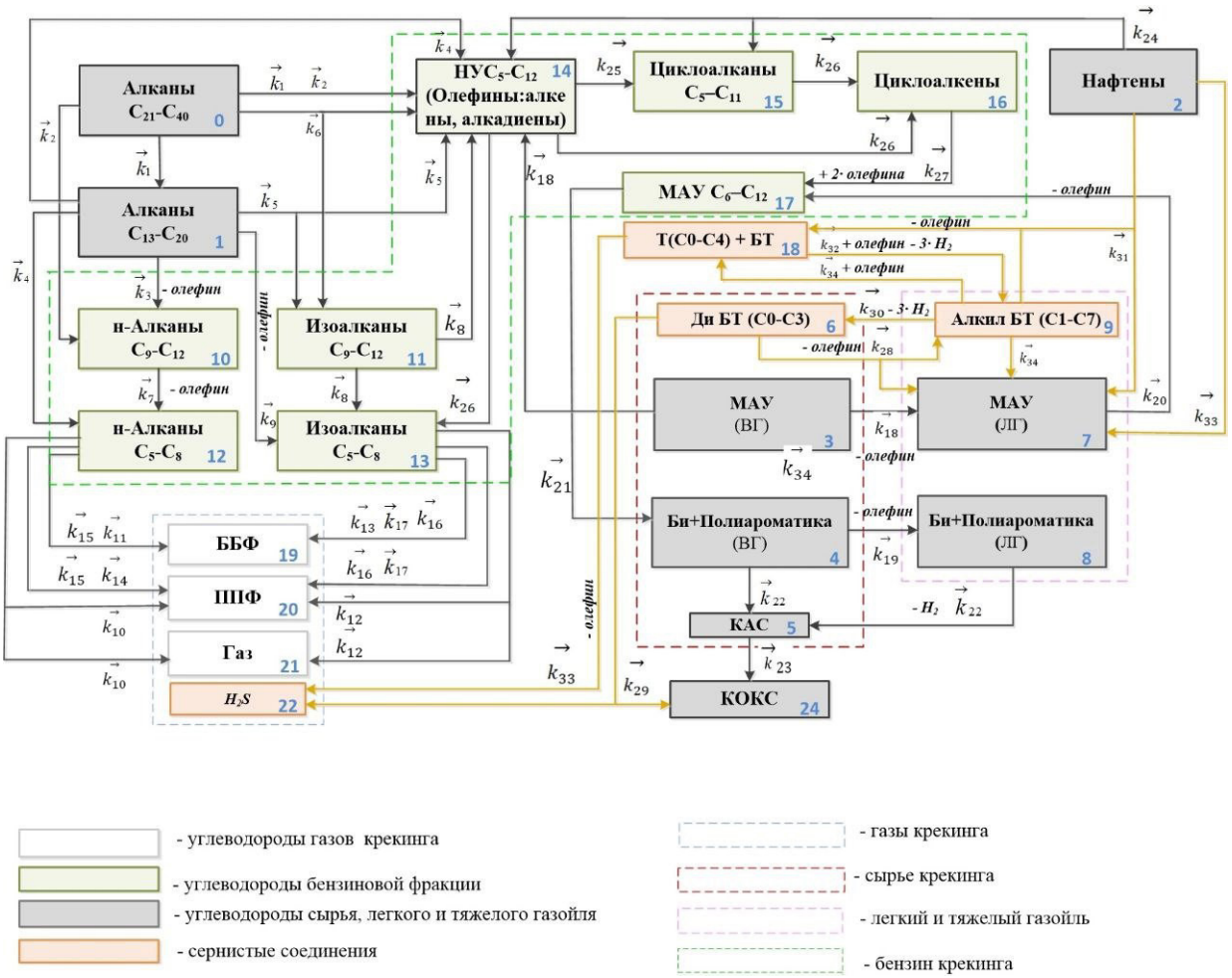


Рис. 1. *Схема превращений химических соединений в процессе каталитического крекинга*

вой эффект реакции, ψ – параметр дезактивации катализатора.

Такая модель позволяет прогнозировать влияние состава сырья, в том числе степени цикличности ароматических углеводородов и распределения алканов в соответствии с длинной цепи, на выход и состав продуктов крекинга с учетом изменения реакционного объема, количество кокса, а также степень дезактивации катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-79-00238.

Список литературы

1. *Corma A., Martinez C., Ketley G., Blair G., // Applied Catalysis, 2001. – Vol. 208. – P. 135.*
2. *Lappasb A. A., Vasalosa I. A., C. W. Kuehler N. J. Gudded J. A. Valla et al. // Applied Catalysis, 2004. – Vol. 276. – P. 75–87.*

РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРОЙ НЕФТИ ДЛЯ ПРОЕКТИРУЕМОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА В КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

М. В. Белова, Я. А. Масютин
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИЖС Я. А. Масютин
ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта»

Нефтяные ресурсы Балтийской самостоятельной нефтеносной области (СНО) играют важную роль в развитии Калининградской области, не имеющей сухопутной границы с основной территорией РФ. Общие балансовые запасы нефти на суше и море по категориям (A+B+C1) составляют около 275 млн т. Ежегодно в Калининградской области добывается свыше 1 млн т нефти.

В настоящее время Калининградская область получает нефтепродукты за счет их транспортировки морским или железнодорожным путями в готовом виде, однако уже в течение длительного времени ведутся активные обсуждения по поводу строительства собственного НПЗ в регионе. Для понимания концепции переработки нефти на проектируемом НПЗ был проведен ряд физико-химических анализов проб нефти с четырех месторождений Балтийской нефтегазоносной провинции по важнейшим показателям: плотность по ГОСТ Р 51069-97, фракционный состав по ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88), содержания воды и серы по ГОСТ 2477-2014 и ГОСТ Р 51947-2002, соответственно. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что в нефти Калининградской области преобладают дизельная фракция и мазут (рисунок 1), однако суммарная доля светлых нефтепродуктов составляет более 50 % масс., что создает большие возможности для производства наиболее ценных нефтепродуктов. Нефти Балтийского щита можно отнести к классу лёгких, а также калининградская нефть является малосернистой и содержит минимальное количество воды, что делает ее очень ценным сырьем для переработки (рисунок 2).

Основываясь на проведенных анализах можно сделать вывод, что топливный неглубокий метод переработки, который позволяет получать максимальный выход светлых нефтепродуктов, является наиболее эффективным для переработки нефти в Калининградской области, в связи с тем, что в настоящее время область ежегодно потребляет порядка 235 тыс. т бензина различных марок и порядка 430 тыс. т дизельного топлива.

На данный момент оптимальным вариантом для Калининградской области будет строительство малого НПЗ с возможностью дальнейшего наращивания мощностей. Для того, чтобы закрыть потребности региона в светлых нефтепродуктах на данном этапе достаточно каталитического риформинга для получения высокооктановых компонентов бензина и гидроочистки керосиновой и дизельной фракций. Потребности региона в мазуте относительно невелики исходя из этого строительство таких до-

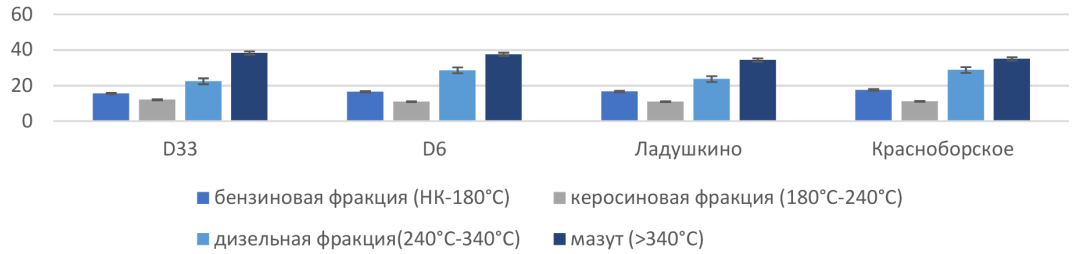


Рис. 1. *Сравнение процентного содержания по массе*



Рис. 2. *Процентное содержание воды и серы*

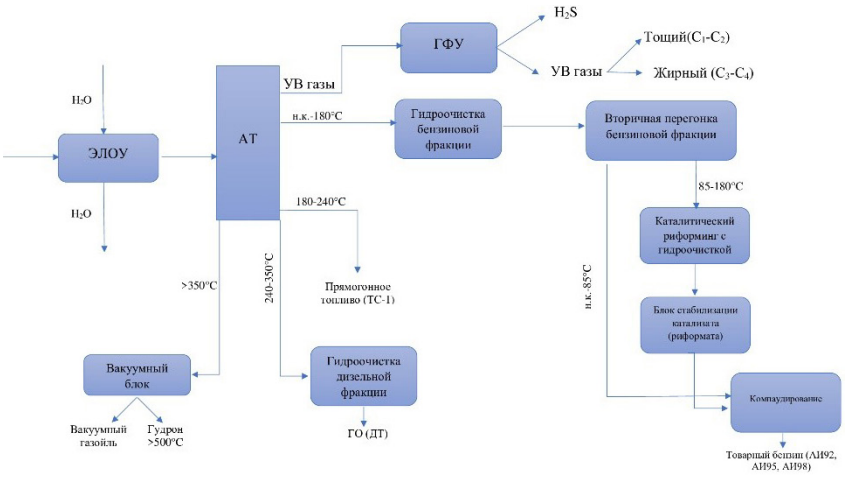


Рис. 3. *Предлагаемая блок-схема процессов для проектируемого НПЗ*

рогостоящих процессов как каталитический крекинг и гидрокрекинг нерентабельно. Сам мазут может использоваться как котельное и флотское топливо, что актуально в связи с морским положением Калининградской области.

Список литературы

1. *Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Синицын С. А. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.: ил. – (Профессиональное образование).*
2. *Новый Калининград [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.newkaliningrad.ru/news/briefs/economy/11918199-korporatsiya-razvitiya-vystupila-za-poyavlenie-v-regione-neftepererabatyvyushchego-zavoda-.html (дата обращения: 27.02.2023).*

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

А. В. Белоусов, П. С. Иванцов, Д. И. Баранова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, avb141@tpu.ru, psi6@tpu.ru, dib18@tpu.ru

Пиролиз – это процесс глубокого разложения углеводородов при высокой температуре. Процесс представляет ценность как источник углеводородного сырья для нефтехимического и органического синтеза. А также является одним из основных методов получения этилена и пропилена в промышленности.

Самый большой импульс развития пиролиза приобрел в конце XIX века при исследованиях Александра Александровича Летнего, они были направлены на понимание влияния больших температур на вещества нефтепереработки.

В данное время процесс представляет собой неизменно прогрессирующий крупномасштабный процесс переработки вариативного углеводородного сырья, на котором исходит весь органический и нефтехимический синтез.

Аппаратом, в котором происходит пиролиз является печь. Конструктивно трубчатая печь состоит из двух камер – радиантной и конвекционной. В конвекционной камере, служащей для подогрева, 65 % всего тепла передаётся сырью конвекцией и 35 % излучением от дымовых газов. Радиантная камера является реакционной частью печи.

Ученые еще давно определили, что механизм реакции пиролиза является радикально-цепной. Согласно ему, превращение углеводородов проходит в несколько стадий: зарождения цепи, развития цепи и ее обрыв.

Математическое моделирование пиролиза УВ хаарктеризуется исследованием теплофизических и термокинетических свойств мономеров. Моделирование происходит за счет зависимости Аррениуса – A exp(–E/RT), обычно первого порядка. Для определения коэффициентов переноса термокинетических постоянных (энергий активации и предэкспоненциальных множителей) необходимо проводить экспериментальные исследования процесса.

Простейший свободно-радикальный механизм можно наблюдать при крекинге этана, когда этан расщепляется на два метильных радикала в цепи этап инициирования (уравнение (1.1)). Распространение происходит посредством реакции молекулы этана с метильным радикалом, в результате чего образуются молекула метана и этильный радикал (Уравнение (1.2)).

Образовавшийся этильный радикал может быть диссоциирован на радикалы этилена и водорода (уравнение (1.3)). Водородные радикалы атакуют другие молекулы этана и образуют новый этильный радикал и молекулу водорода (уравнение (1.4)).

Инициация цепи:

$$CH_3 - CH_3 \rightarrow CH_3^+ + CH_3^+ \quad (1.1)$$

Развитие цепи:

$$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^+ + CH_4 \quad (1.2)$$

$$C_2H_5^+ \rightarrow H^+ + C_2H_4 \quad (1.3)$$

$$H^+ + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^+ \quad (1.4)$$

$$C_2H_5^+ + C_2H_4 \rightarrow C_4H_9^+ \quad (1.5)$$

Обрыв цепи:

$$H^+ + H^+ \rightarrow H_2 \quad (1.6)$$

$$CH_3^+ + H^+ \rightarrow CH_4 \quad (1.7)$$

$$C_2H_5^+ + H^+ \rightarrow C_2H_6 \quad (1.8)$$

В дополнение к радикальным реакциям, вторичные реакции и другие реакции также могут иметь место во время термического крекинга, как показано ниже:

Вторичные реакции:

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad (1.9)$$

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2 \quad (1.10)$$

$$C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_6 + 2H_2 \quad (1.11)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4 \quad (1.12)$$

$$C_5H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6 \quad (1.13)$$

Целью данного исследования является разработка модели процесса с использованием математического моделирования, которая обеспечивала бы качественные и количественные сведения о влиянии различных технологических параметров на конверсию этана.

Список литературы

1. *Пиролиз [Электронный ресурс]. – URL: https://gas-burners.ru/pechi-gazohimiya-neftehimiya/piroliz/ (дата обращения 24.02.2023 г.).*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДЕГИДРАТОРОМ

А. Р. Боровской, А. А. Сидорова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Т. Е. Мамонова

Томский политехнический университет
arb14@tpu.ru

Одним из основных этапов подготовки товарной нефти является обессоливание и обезвоживание эмульсионной нефти, происходящее на электрообессоливающих установках в электродегидраторах. Внед-рение автоматизированной системы управления электродегидратором в технологический процесс подготовки нефти является актуальной задачей для нефтегазовых предприятий.

Целью работы является разработка автоматизированной системы управления электродегидратором с целью моделирования технологического процесса обезвоживания.

Для проектирования автоматизированной системы управления был выбран горизонтальный электродегидратор ЭГ-200, оснащенный: решетчатой электродной системой, расположенной по всей длине аппарата и подключенной к высоковольтному источнику питания; технологическими штуцерами: для ввода нефтяной эмульсии и промывочной воды, вывода обезвоженной и обессоленной нефти, сброса воды и газа, а также для установки контрольно-измерительных приборов [1].

Структурная схема разрабатываемой автоматизированной системы управления электродегидратором построена по принципу открытой трехуровневой иерархии, включающей в себя полевой уровень (нижний), контроллерный уровень (средний) и верхний уровень.

Функциональная схема разрабатываемой системы является техническим документом и разрабатывается для отображения значимых технических решений. Разработан алгоритм сбора данных измерений уровня границы эмульсионного слоя.

Одним из основных регулируемых технологических параметров в электродегидраторе является уровень границы эмульсионного слоя. Регулирование осуществляется с помощью регулирующего клапана, установленного на выходном трубопроводе.

На первом этапе разработки системы автоматического регулирования уровня границы эмульсионного слоя была разработана операторно-структурная схема (рис. 1), включающая: задающее устройство, ПЛК на основе регулятора, преобразователь частоты, исполнительное устройство (электропривод и регулирующий клапан), волноводный уровнемер и объект управления – электродегидратор.

Принцип работы замкнутого контура регулирования: уровень границы эмульсионного

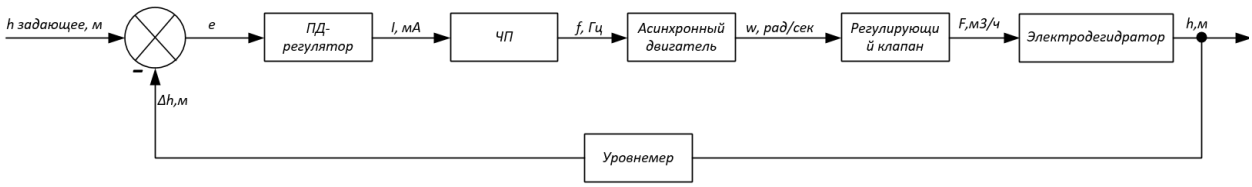


Рис. 1. *Операторно-структурная схема системы*

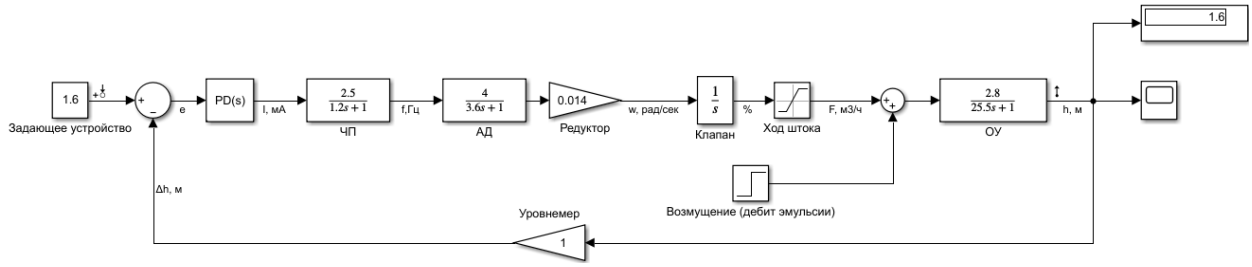


Рис. 2. *Модель процесса обезвоживания нефти в Simulink*

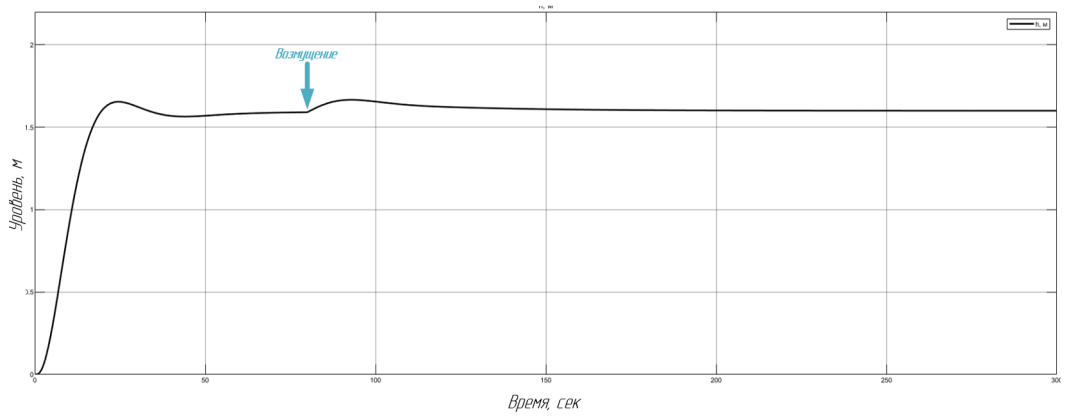


Рис. 3. *График переходного процесса изменения уровня границы эмульсионного слоя*

слоя измеряется уровнемером, сигнал с которого поступает на ПЛК и сравнивается с заданным значением, вычисляется ошибка регулирования и подается на преобразователь. На электропривод сигнал поступает с частотного преобразователя, электропривод оказывает воздействие на регулирующий клапан, влияющего на величину уровня границы эмульсионного слоя.

Кроме этого, стоит проверить работоспособность системы (рис. 2) с возмущающим воздействием – дебит нефтяной эмульсии.

Разработанная система справляется с возмущающим воздействием (рис. 3), следовательно, система является работоспособной.

В результате выполненной работы разработаны структурная, функциональная схемы автоматизации, алгоритм сбора данных измерений и алгоритм управления технологическим параметром.

Список литературы

1. *Нефтегазовое оборудование. Технический каталог [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://saulit.ru/catalog2014/6.pdf (Дата обращения: 13.11.2022).*

ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni–Zn СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕАКЦИОННОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

А. А. Ботин[1,2], А. В. Можаев[2], Р. Э. Болдушевский[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор П. А. Никульшин[1,2]

[1]ФГАОУ ВО Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина 119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1

[2]АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» 111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, дом 6, строение 2, botin-andrey@mail.ru

Доминирующую роль среди современных процессов обессеривания дистиллятных фракций занимают процессы гидроочистки. Однако процессы гидрирования, которые протекают при глубокой гидроочистке нефтепродуктов, являются нежелательными для переработки некоторых вторичных дистиллятов, например, бензина каталитического крекинга (БКК). Для обессеривания таких систем разрабатываются альтернативные технологии, в том числе реактивная адсорбция сернистых соединений. Данный процесс реализуется на Ni–Zn сорбентах, в составе которых никель отвечает за обессеривание молекул сернистых соединений, а оксид цинка – за связывание выделяющегося сероводорода. Несмотря на то, что механизм данного процесса хорошо изучен [1, 2], влияние характеристик сорбентов на их селективность в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования (ГДС/ГИД селективность) систематически не рассматривалось и является актуальной задачей.

В ходе данной работы было исследовано изменение характеристик активной фазы в зависимости от состава носителя, а также их влияние на ГДС/ГИД селективность адсорбционно-каталитических систем. Были синтезированы системы, отличающиеся поверхностной концентрацией никеля, нанесенные на Al_2O_3, SiO_2, $ZnO–Al_2O_3$, $ZnO–SiO_2$ (25 масс. % ZnO). Были проведены исследования синтезированных образцов методами рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Испытания сорбентов в обессеривании БКК были проведены при температуре 400 °С и 0,5 МПа. В качестве сырья использовалась модельная смесь, содержащая 20 масс. % гексена-1 и 1000 ppm S.

Методами РФЭС и ПЭМ было установлено, что после предварительного восстановления на поверхности Al_2O_3-систем преобладает оксидный никель, тогда как на поверхности SiO_2-систем значительная часть никеля находится в восстановленном состоянии.

Таблица 1. Результаты исследований

Образец	Доля Ni^0, % (РФЭС)	Дисперсность активной фазы, % (ПЭМ)	ГДС, %	СФ	Емкость, мг S/г
Ni/Al_2O_3	9,9	15,8	96,6	1,37	22,1
$Ni/ZnO–Al_2O_3$	10,4	19,4	95,5	0,98	30,3
Ni/SiO_2	41,1	8,7	98,4	2,37	11,7
$Ni/ZnO–SiO_2$	34,6	12,0	95,8	5,66	15,5

Результаты исследований показали, что наибольшую обессеривающую активность проявляют системы с поверхностной концентрацией никеля 8 ат/нм^2. При этом наибольший ГДС/ГИД селективный фактор (СФ) проявили SiO_2-системы (таблица 1).

Можно отметить, что увеличение доли металлического никеля на поверхности частиц активной фазы и снижение дисперсности позволяет увеличить СФ. Однако наилучшую ГДС/ГИД селективность показали системы, нанесенные на $ZnO–SiO_2$, что является следствием сильного Ni–Zn взаимодействия. В свою очередь, преимуществом Al_2O_3-систем является более высокая емкость по сере.

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальными сорбентами для селективного реакционного обессеривания БКК являются $Ni/ZnO–SiO_2$ нанесенные системы с высокой поверхностной концентрацией никеля, низкой дисперсностью частиц активной фазы, сильным Ni–Zn взаимодействием и слабым взаимодействием активной фазы с SiO_2-носителем.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.

Список литературы

1. *Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou,G., Gao J. Research on reactive adsorption desulfurization over $Ni/ZnO–SiO_2–Al_2O_3$ adsorbent in a fixed-fluidized bed reactor // Industrial & engineering chemistry research, 2010. – V. 49. – P. 8450–8460.*
2. *Meng X., Huang H., Shi L. Reactive mechanism and regeneration per-formance of $NiZnO/Al_2O_3$-diatomite adsorbent by reactive adsorption desulfurization // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. – V. 52. – P. 6092–6100.*

РАЗРАБОТКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

А. А. Бунаев, И. М. Долганов, И. О. Долганова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. О. Долганова

ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет»
634034, г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, aiurbunaev@gmail.com

На сегодняшний день производство полимерных материалов является одной из критических отраслей промышленности. Сырьевая база для данного сектора экономики, в свою очередь формируется на предприятиях производства олефинов. Основным способом производства мономеров на данный момент является пиролиз углеводородов в трубчатых печах. Тем не менее, в течение процесса пиролиза помимо основных химических процессов, в результате которых образуются непредельные соединения, протекают также побочные процессы коксообразования. Вследствие отложения кокса в змеевиках печей снижаются выходы целевых продуктов, а также могут возникать аварийные ситуации.

Целью настоящей работы является оптимизация процесса пиролиза бензиновой фракции через управление скоростью роста слоя кокса. Для достижения данной цели необходимо решить такую задачу как разработка нестационарной модели пиролиза, в основе которой

лежит схема превращений, представленная на рисунке 1.

Расчеты в модели происходят итеративно. Внешним циклом расчета является шаг по оси астрономического времени. В ходе одной итерации по времени происходит расчет всей длины змеевика печи – то есть, модель проходит все шаги по оси длины. После расчета последней точки на оси длины, на выходе из змеевика, происходит переход на следующую координату по времени

Начальным этапом расчета в некоторой точке координатной плоскости времени и длины является расчет плотности потока по уравнению Пенга-Робинсона исходя из состава потока на данный момент времени, в предыдущей точке длины змеевика.

На следующим этапе рассчитываются константы скоростей реакций в текущий момент времени, но уже в рассматриваемой точке змеевика [1]:

$$K_{j,t,l} = K_{0j} \frac{K_{0\,t,l}}{T_{t,l}^{\,2}} exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT_{t,l}}\right)$$

Далее, соответственно, рассчитываются скорости реакций, внесенных в схему превращений. Модель является псевдостационарной. То есть, учитываются изменения концентраций компонентов по длине реактора. Изменения концентраций происходит вследствие участия данного компонента в химических реакциях:

$$\frac{dC}{dl} u = \sum a_{i,j} \bullet K_{j,t,l} \bullet \prod c_{i,t,l}^{\ \beta_{i,j}}$$

Данное выражение для коксогенных компонентов имеет следующий вид [2]:

$$\frac{dC}{dl} u = \sum w - R_S$$

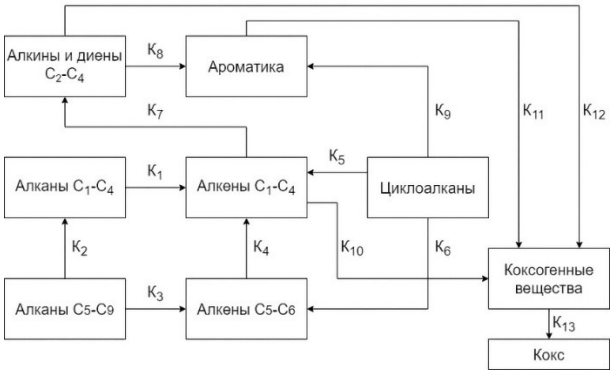


Рис. 1. *Формализованная схема реакций процесса пиролиза*

Здесь R_S является скоростью осаждения веществ-прекурсоров кокса к пристеночной области змеевика пиролиза из реакционного потока:

$$R_S = \frac{0{,}023}{(0{,}25\,\pi)^{0{,}8}} \left(\frac{R^{0{,}8}\,\mu^{0{,}2}\,\omega_{\text{коксогены}}}{D^{1{,}8}\,Sc^{\frac{2}{3}}M_{\text{см}}}\right)$$

Данное значение имеет размерность моль/(м2 ·с), то есть выражает количество коксогенов на единицу поверхности змеевика. Соответственно, объемная концентрация коксогенов, из которых образуется в результате химических реакций кокс выражается как:

$$R_m = \frac{2R_S}{r_{\text{эфф}}},$$

где $r_{эфф}$ – внутренний радиус змеевика с учетом толщины слоя кокса, м.

Интегрирование целевых функций изменения концентраций производится по методу Рунге-Кутта четвертого порядка.

Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ № 21-79-00233 и в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

Список литературы

1. *Samedov F. A., Morozov A. Y., Samoilov N. A., Prosochkina T. R. Mathematical Modeling of the Unsteady Hydrocarbon Pyrolysis Process. // Pet. Chem., 2019. – V. 59. – P. 151–159.*
2. *Fernandez-Baujin J. M., Solomon S. M. New reactor design offers benefits // Oil Gas J., 1976. – V. 74. – P. 94–95.*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С УЧЕТОМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Р. Буцыкина, К. Н. Туралин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина 30, erk3@tpu.ru

В процессе гидроочистки азотсодержащие соединения являются наиболее распространенными ядами в силу их сильной адсорбционной способности на каталитических центрах. Из-за своей основной природы они адсорбируются на кислотных участках катализатора, тем самым препятствуя протеканию ключевых реакций процесса гидроочистки – реакциям десульфуризации.

Таким образом, учет превращений азотсодержащих соединений при разработке математической модели процесса гидроочистки позволит иметь более широкое представление о протекании процесса.

Цель работы разработать математическую модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений.

Для реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений был проведен расчет термодинамических параметров на программном комплексе GAUSSIAN. Термодинамический анализ показал, что реакционная способность сернистых соединений уменьшается в ряду: сульфид > тиофен > бензотиофен > дибензотио-

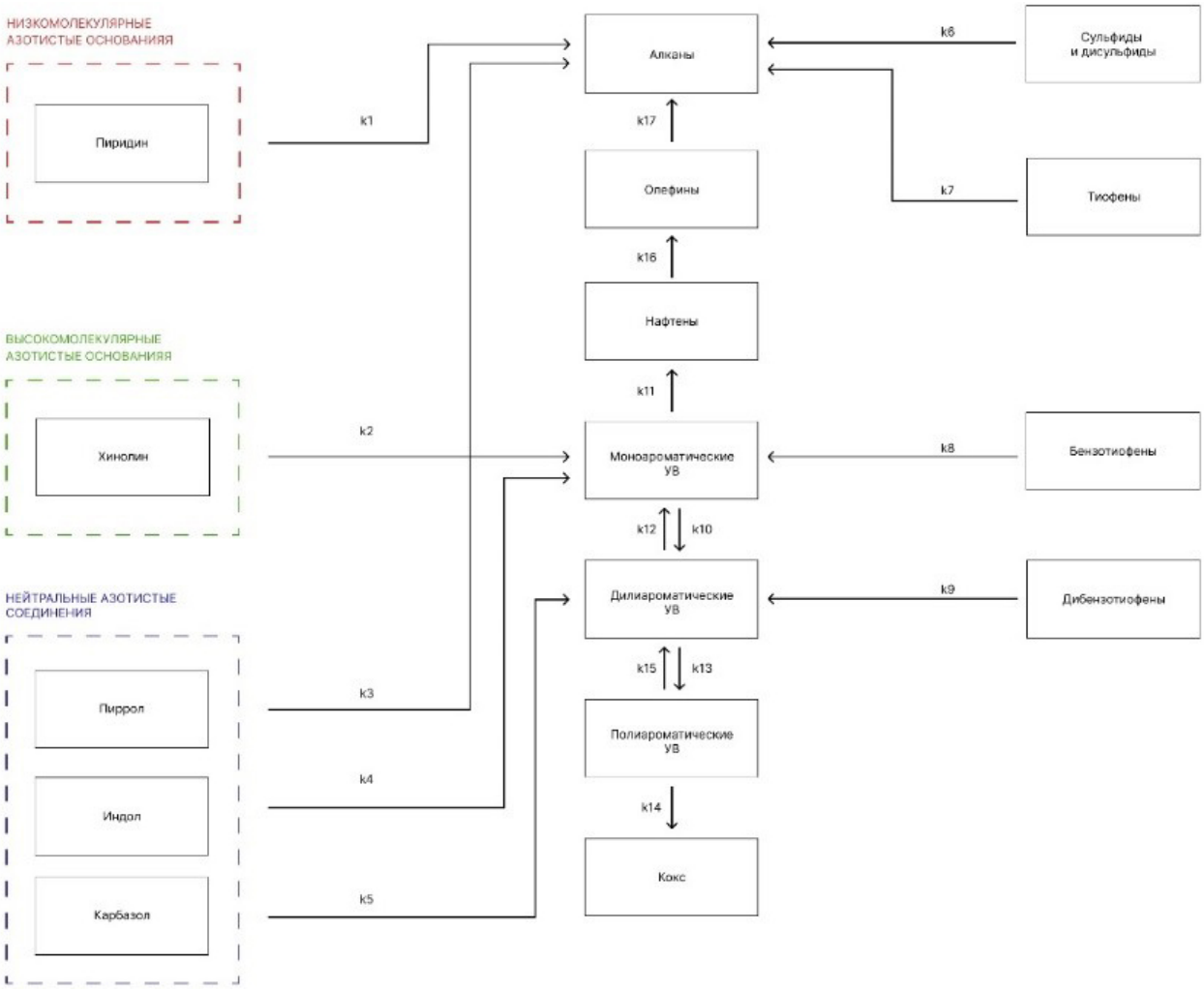


Рис. 1. *Формализованная схема превращений веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива*

фен, что соответствует увеличению их стабильности; реакционная способность азотистых соединений увеличивается в ряду: индол < хинолин < изохинолин < пиридин < пиррол, что соответствует уменьшению их стабильности.

Определение общего азота определяли по ASTM D 5762. Определение основного азота (азотистые основания) методом потенциометрического титрования. Выделение азотсодержащих соединений из образца дизельного топлива проводили по методике описанной в литературе [1].

Определение общего содержания серы осуществляли по ГОСТ Р 51947. Анализ образца на индивидуальные группы сернистых соединений проводили с использованием Хроматографа «Кристалл-200М».

Исходя из полученных экспериментальных данных для дизельной фракции принято следующее распределение серосодержащих соединений: 16 % – сульфиды, дисульфиды; 68 % – бензотиофены и 16 % – дибензотиофены, азотсодержащих соединений: 64 % – пиррол, индол и карбазол; 18 % – пиридин; 18 % – хинолин.

На основе проведенных термодинамических расчетов и литературных данных была принята следующая формализованная схема превращений:

Математическая модель, записанная согласно формализованной схеме процесса, представлена системой дифференциальных уравнений материального баланса:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} W_j$$

где W_j – скорость j-ой химической реакции, записанная согласно закону действующих масс, моль/с; n – количество химических реакций; C_i – концентрация i-того компонента, моль; t –время реакции, с.

Список литературы

1. *Н. Н. Герасимова, Е. Ю. Коваленко, С. С. Яновская, В. П. Сергун, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин // Известия Томского политехнического университета, 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 127–131.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

С. Е. Вакалова
Научный руководитель – доцент ОХИ ИШПР ТПУ В. А. Чузлов

Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30, vakalova-s@yandex.ru

Технология алкилирования изобутана олефинами является ключевой технологией, служащей для производства высокооктанового компонента бензина – алкилата. Широкое распространение получили промышленные способы алкилирования, в которых в качестве катализатора используют серную либо плавиковую кислоты [1]. Помимо высокой токсичности, негативного влияния на окружающую среду и высокой коррозионной активности, применение жидких кислот в процессе алкилирования приводит к получению опасных побочных продуктов, таких как кислоторастворимые масла и тяжелые полимеры. Тенденции совершенствования процесса алкилирования изобутана олефинами направлены на изучение твердофазных кислотных катализаторов процесса [1]. Целью работы является создание математической модели технологии твердофазного алкилирования изобутана олефинами.

Для создания математической модели твердофазного алкилирования были поставлены следующие задачи:

1. Проведение термодинамического анализа, позволяющего установить возможность и направление протекания реакций;
2. Проведение кинетического анализа, необходимого для получения кинетических уравнений, отражающих взаимосвязь скорости протекания процесса и концентрации реагирующих веществ;
3. Определение механизма диффузии с целью учета коэффициентов диффузии при создании математической модели;
4. Разработка математической модели реакторного блока;

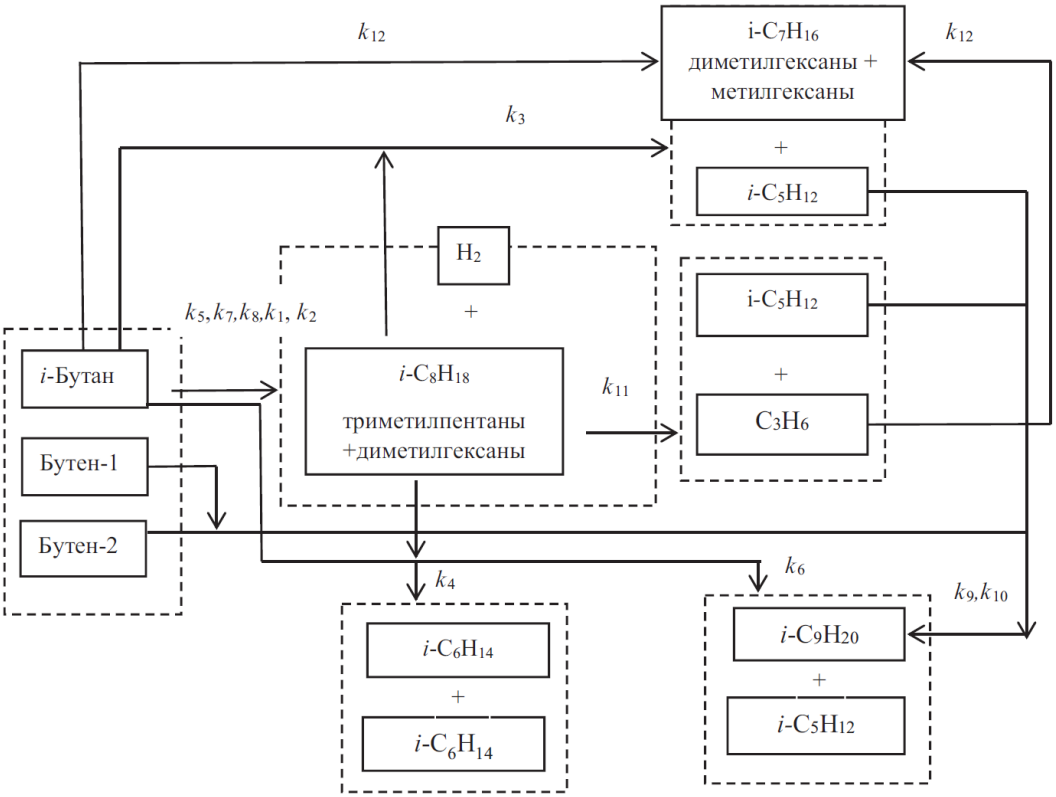


Рис. 1. *Схема превращений углеводородов*

5. Разработка математической модели блока ректификации;

6. Валидация полученных математических моделей путем сравнения результатов расчетов на данных моделях с результатами пробега промышленной установки.

В качестве исходных параметров в работе использованы условия реализации процесса, приведенные в литературных данных [3]: температура протекания процесса 40–120 °С, давление – 2 МПа.

На рисунке 1 представлена формализованная схема превращений [3].

Разработанная модель может быть использована как инструмент для управления промышленным процессом алкилирования и при проектировании новых установок твердофазного алкилирования. Так же модель может служить основой для создания тренажеров и цифровых двойников процесса алкилирования.

Список литературы

1. *Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Л. Ф. Олбрайта и А. П. Голдсби. – М.: Химия, 1982. – 366 с.*
2. *Гарифзянов Г. Ф., Башкирцева Н. Ю., Ибрагимова Д. А., Петров С. М., Ибрагимов Р. К., Ганачевская М. Б. Тенденции в разработке катализаторов алкилирования изобутанаолефинами // Вестник Казанского технологического университета, 2016.*
3. *Разработка кинетической модели процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах / Н. А. Руднев, Е. Ф. Трапезникова, С. Р. Хафизова [и др.] // 2018. – № 4 (608). – С. 16–19. – EDN XWPTWX.*

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПЛАСТОВЫХ ВОД НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Винокуров[1], А. С. Портнягин[2]
Научный руководитель – н.с. ИПНГ СО РАН А. С. Портнягин

[1]Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова
677007, Россия, г. Якутск, ул. Белинского 58, artibbou7@gmail.com

[2]Институт проблем нефти и газа СО РАН
677007, Россия, г. Якутск, ул. Октябрьская 1, al220282@mail.ru

В работе исследованы водонефтяные эмульсии (ВНЭ) водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), полиакриламида (ПАА) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) с концентрациями 5, 1 и 30 г/л соответственно, в нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) в соотношении 80 мас. % к 20 мас. %. Установлено, что в процессе интенсивного перемешивания дистиллированной воды и нефти продолжительностью 226 сек., образуется стабильная эмульсия, с плотной и вязкой консистенцией, которая по внешнему виду напоминает «шоколадный мусс» (Табл. 1). При смешивании нефти с растворами полимеров, образование ВНЭ происходило по-разному: Так, смешение раствора Na-КМЦ с нефтью, продолжительностью более 900 с, не приводило к образованию эмульсий, тогда как при смешении нефти с раствором ПАА стабильная эмульсия образовывалась через 336 сек., а с раствором ПЭГ уже через 26 сек.

В процессе экспозиции полученных ВНЭ, быстрее всех, менее чем за сутки, произошла дестабилизация ВНЭ с раствором ПАА, время образования которой было 336 секунд. Эмульсии с дистиллированной водой (время образования 226 с), разделились через 35 суток, а время разложения эмульсий с растворами Na-КМЦ не учитывалось, так как их получить не удалось (Табл. 1).

Таким образом, время образования ВНЭ характеризует их устойчивость к разделению. Увеличение времени образования эмульсий приводит к снижению их устойчивости. Следовательно, наиболее устойчивыми являются эмульсии, приготовленные из смеси нефти с раствором ПЭГ, а наименее устойчивыми, эмульсии из растворов Na-КМЦ.

Далее были приготовлены водонефтяные эмульсии из смеси растворов полимеров с моделью пластовой воды (раствор $CaCl_2$, конц. = 400 г/л) и нефти. Установлено, что при внесении в систему соли $CaCl_2$ время образования стабильных ВНЭ из этих смесей уменьшается (рис. 1).

Дальнейшее увеличение концентрации $CaCl_2$ в смесях по-разному влияет на время образования и стабильность получаемых эмульсий. Время образования ВНЭ из растворов $CaCl_2$ и ПЭГ с увеличением концентрации соли практически не изменяется, тогда как этот параметр для эмульсий из растворов ПАА и Na-КМЦ увеличивается. Наиболее устойчивыми являются

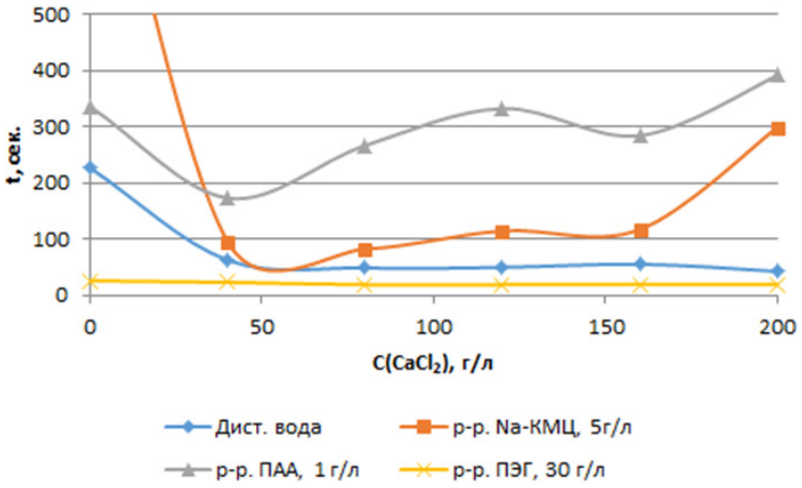


Рис. 1. *Зависимость времени образования ВНЭ от концентрации $CaCl_2$*

Таблица 1. Параметры образования и разложения ВНЭ

Состав ВНЭ	Время образования ВНЭ, с.	Время расслоения ВНЭ, сут.
Дистиллированная вода + Нефть	226	35
ПАА + Нефть	336	< 1
Na-КМЦ + Нефть	> 900 (не обр.)	–
ПЭГ + Нефть	26	> 60 (не рассл.)

эмульсии, полученные из растворов $CaCl_2$, всех смесей ПЭГ и смесей раствора Na-КМЦ с содержанием $CaCl_2$ равным 40–180 г/л.

Таким образом, показано, что небольшие количества соли $CaCl_2$ в системе выступают в роли стабилизатора ВНЭ. Увеличение концентрации соли в системе приводит к снижению стабильности получаемых эмульсий приготовленных из растворов ПАА и Na-КМЦ.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 122011100157-5 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН и гранта № 13.ЦКП.21.0016.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УСТАНОВОК ГАЗОФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. В. Воронов
Научный руководитель – к.т.н., доцент С. В. Попов

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске
446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

Четкость разделения широкой фракции углеводородов (ШФЛУ) на отдельные фракции углеводородов является важнейшей задачей для различных нефтегазовых предприятий. От чистоты получаемых предельных углеводородов на установке газофракционирования зависит их дальнейшие применение на нефтехимических предприятиях [1–3].

В данной работе предложена модернизированная технологическая схема действующих газофракционирующих установок, которая поможет добиться более четкого разделения угле-

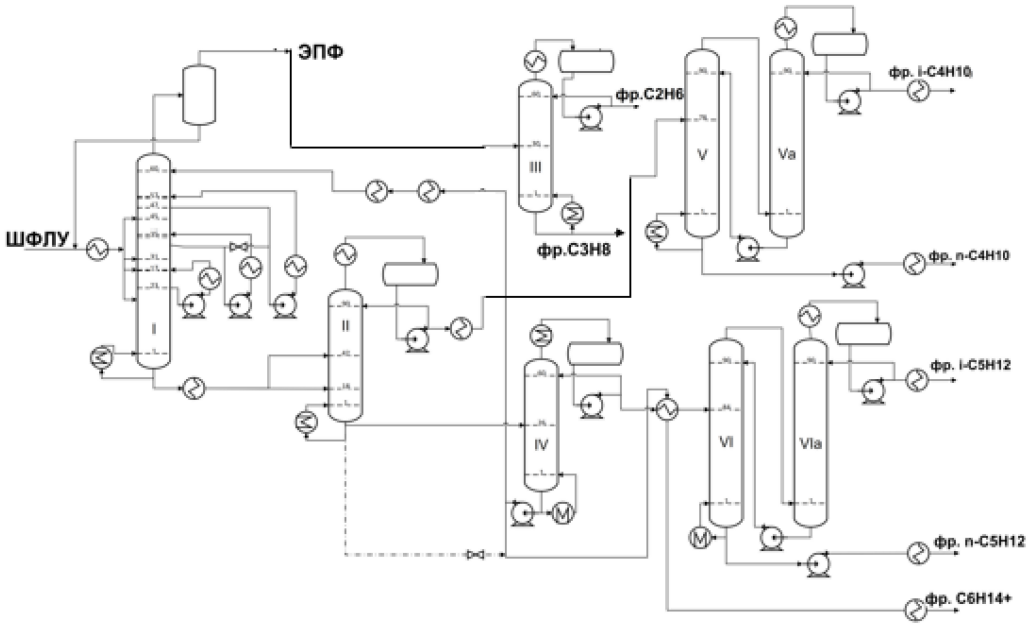


Рис. 1. *Модернизированная технологическая схема газофракционирующей установки*

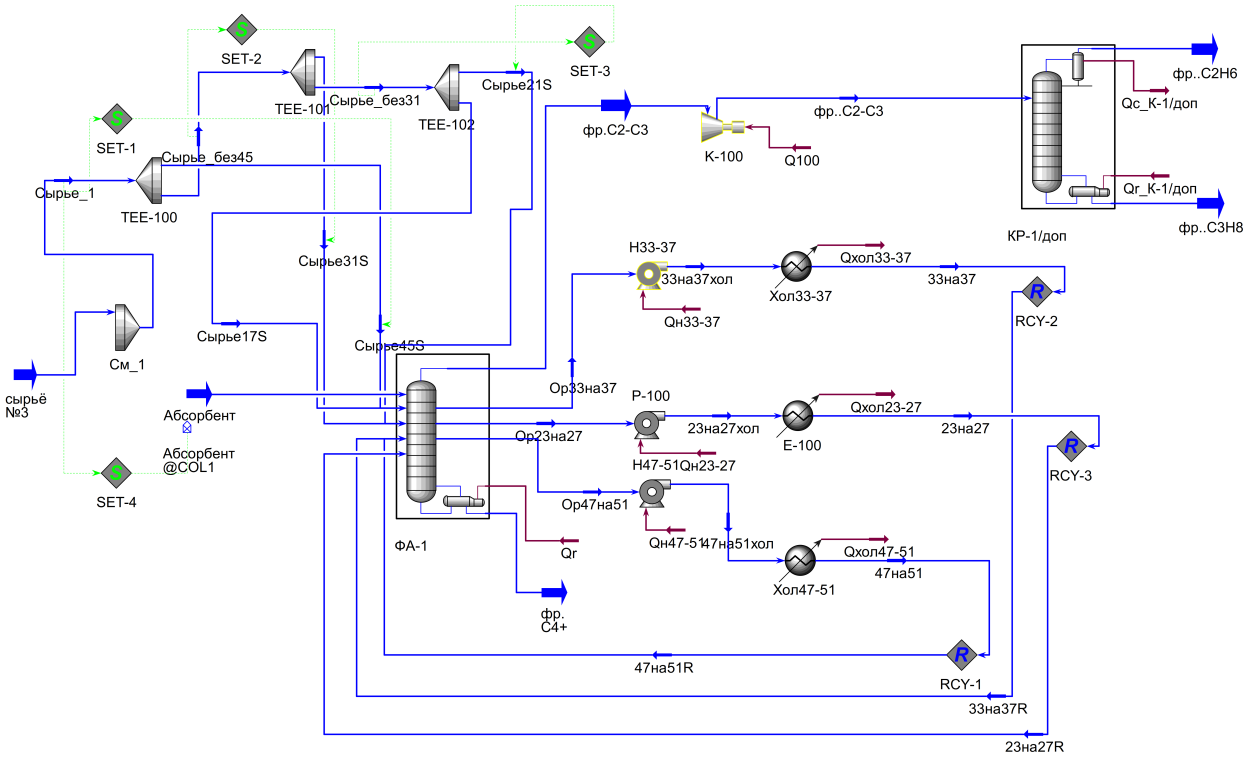


Рис. 2. *Модернизированная схема разделения ЭПФ (распечатка в среде UniSim Design)*

	фр..C2-C3	фр_C3H8	фр_C2H6
Methane	0,016941	0,000000	0,054221
Ethane	0,295807	0,000734	0,945123
Propane	0,686559	0,998257	0,000656
i-Butane	0,000679	0,000988	0,000000
n-Butane	0,000015	0,000021	0,000000
i-Pentane	0,000000	0,000000	0,000000
n-Pentane	0,000000	0,000000	0,000000
n-Hexane	0,000000	0,000000	0,000000

Рис. 3. *Состав входных и выходных потоков КР-1/доп (распечатка в среде UniSim Design)*

водородов C_1–C_3 в этан-пропановой фракции (ЭПФ) (рис. 1):

Построение модели колонны деэтанизатора было выполнено в моделирующей программе UniSim Design (рис. 2).

В данной расчётной среде была получена следующая четкость разделения предельных углеводородов (рис. 3):

По итогам выполненной работы можно сделать заключение, что предложенная технологическая схема с применением колоны деэтанизатора помогает добиться более четкого разделения этан-пропановой фракции на отдельные предельные углеводороды.

Список литературы

1. *Технические условия ТУ 38.101524-2015 Фракция широкая легких углеводородов.*
2. *Технические условия ТУ 0272-022-00151638-99 Фракция этановая.*
3. *Технические условия ТУ 0272-022-00151638-99 Фракция пропановая.*

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, Violet2021fiolent@gmail.com

К основным магнитным свойствам веществ относят магнитную восприимчивость и магнитный резонанс, которые дают информацию о материале: степени намагничивания и напряжённости магнитного поля. В зависимости от значений этих характеристик вещества могут быть диамагнитными, парамагнитными или ферромагнитными.

На сегодняшний день преобладает добыча тяжёлой нефти, характеризующейся высоким содержанием асфальто-смолистых компонентов и механических примесей, содержащих в своём составе микрочастицы соединений железа, никеля, ванадия и др. Наличие таких примесей приводит к удорожанию хранения, транспортировки и всех процессов нефтепромысловой подготовки нефти в целом. Нефть с таким наполнением проявляет ферромагнитные свойства.

Исходя из прошлых исследований было определено, что эффективность обработки постоянным магнитным полем зависит от количества механических примесей. К разрушению агрегатов асфальтосмолопарафиновых веществ (АСПО) приводит наличие субмикронных ферромагнитных микрочастиц соединений железа, находящихся при концентрации 10–100 г/т, содержание в таком количестве позволяет магниту уловить частицы и разделить их между собой, тем самым постоянное магнитное поле приводит механизм в движение и разрушение смолисто-асфальтеновых веществ происходит быстрее.

Такое поведение свойственно ферромагнитным жидкостям, обладающим самопроизвольной намагниченностью, которая меняется под действием внешних воздействий – температуры, давления и действия магнитного поля.

Таким образом, магнитная обработка малоэффективна для малопарафинистой нефти с низким содержанием ферромагнитных микрочастиц соединений железа (рисунок 1–2), так как магнит не может уловить эти соединения в минимальных дозах.

В качестве оценки эффективности действия постоянного магнитного поля на нефть измерялось время релаксации или «магнитная память» нефти. Исходя из поставленных экспериментов выявлено, что величина «магнитной памяти»

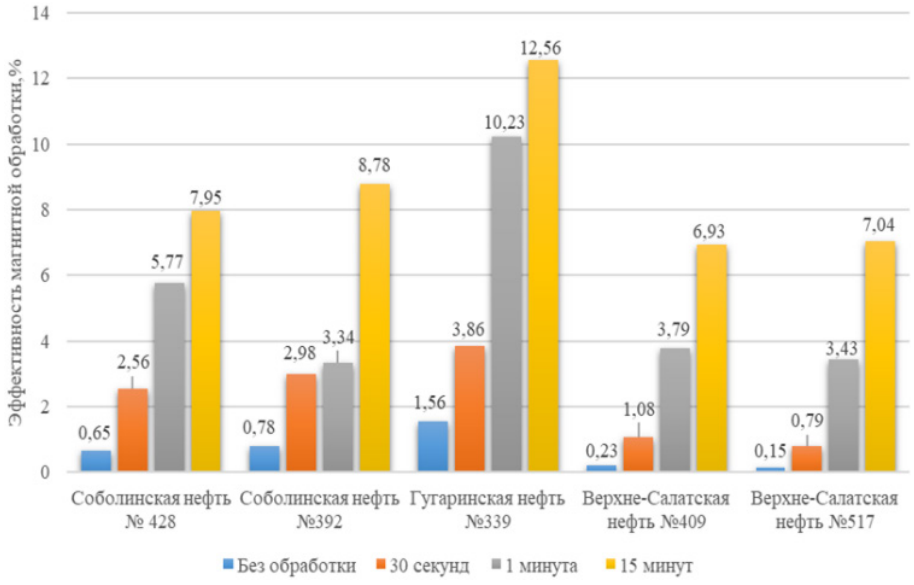


Рис. 1. *Зависимость эффективности магнитной обработки от времени нахождения высокопарафинистой нефти в магнитной системе*

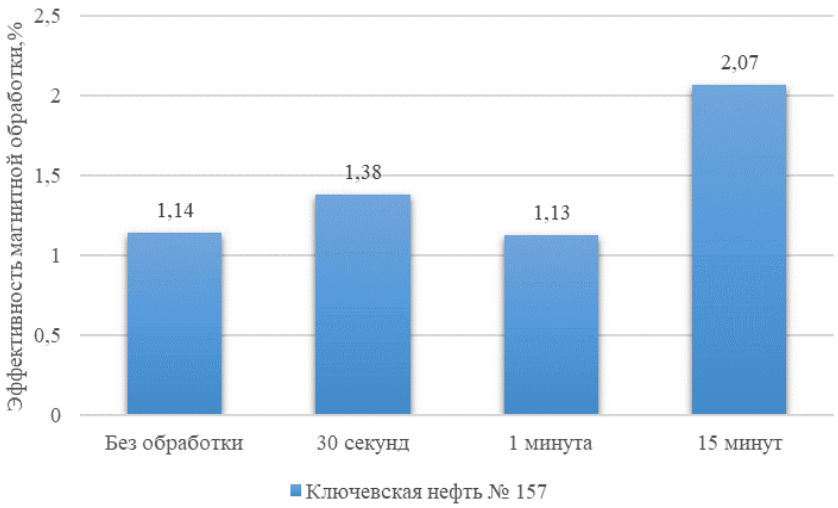


Рис. 2. *Зависимость эффективности магнитной обработки от времени нахождения малопарафинистой нефти в магнитной системе*

нефти нелинейно увеличивается с увеличением напряжённости магнитного поля и времени пребывания образцов в магнитной системе. Эффект памяти может длиться от 5 до 10 часов в зависимости от состава сырой нефти.

Список литературы

1. *Пивоварова Н. А. Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья: Обз. информ. – М.: ООО «Газпром экспо», 2009. – 120 с.*
2. *Александров И. В., Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых неметаллических парамагнетиках. – М., 1975. – 27 с.*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЯ ДОБАВЛЕНИЕМ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ И МОДИФИКАЦИЕЙ СОСТАВА ТОПЛИВА

А. А. Гермов, Я. П. Морозова
Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР Я. П. Морозова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, Томск, пр. Ленина, д. 30, aag148@tpu.ru

Арктическое дизельное топливо (ДТ) пользуется на территории Российской Федерации большим спросом.

Получение такого вида топлива возможно различными способами, самыми актуальными из которых являются депарафинизация и добавление в ДТ депрессорных присадок. Объектом исследования в данной работе стали депрессорные присадки, из-за доступности для массового потребления, а также простоты в эксплуатации и транспортировке. Стоит учесть, что для использования присадок, в отличие от депарафинизации, не требуется большого количества оборудования, что также облегчает производство ДТ арктической марки.

Изменение состава топлива может оказывать влияние на результат действия присадки, как увеличивая ее эффективность, так и снижая. Общие тенденции от подобных модификаций возможно выявить только экспериментально.

Целью работы является оценка возможности получения арктического дизеля добавлением депрессорной присадки и модификацией состава топлива. В ходе работы были приготовлены смеси ДТ с присадкой, а также ДТ с добавлением гексадекана (ГКД) и гептадекана (ГПД) в концентрациях 1, 3, 5 и 10 % от объёма ДТ и добавлением присадки. ГКД и ГПД представляют собой индивидуальные н-парафиновые углеводороды с содержанием углерода 16 и 17

атомов соответственно. Далее согласно методикам, представленным в [1–3], были определены предельная температура фильтруемости (ПТФ), а также температура помутнения (ТП) и застывания (ТЗ) образца ДТ и полученных смесей. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных характеристик

Образец	ТП, °С	ПТФ, °С	ТЗ, °С
ДТ	–25	–25	–34
ДТ + присадка	–25	–38	–50
ДТ + 1 % об. ГКД + присадка	–26	–41	–42
ДТ + 3 % об. ГКД + присадка	–24	–31	–32
ДТ + 1 % об. ГПД + присадка	–27	–31	–35
ДТ + 3 % об. ГПД + присадка	–22	–26	–25

Исходя из Таблицы 1, видно, что согласно [4] исследуемый образец ДТ по значениям ПТФ соответствует зимней марке топлива. После добавления присадки показатель ПТФ снизился на 13 °С, однако марка образца осталась неизменной.

При дальнейшем добавлении н-парафиновых углеводородов можно видеть снижение значений ПТФ смеси ДТ + 1 % об. ГКД + присадка на 3 °С относительно смеси топлива с присадкой, однако полученные значения также не соответствуют необходимым для получения ДТ арктической марки. Добавление 3 % об. ГКД и 1, 3 % об. ГПД не приносит желаемого результата.

Добавление к ДТ присадки и дальнейшее добавление углеводородов практически не влияет на ТП и отрицательно влияет на ТЗ топлива.

Таким образом, можно сделать вывод, что модификацией состава топлива, а именно введением малых концентраций н-парафинов можно добиться снижения значений ПТФ и более выраженного эффекта действия депрессорной присадки.

Список литературы

1. *ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 22 с.*
2. *ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – М.: Стандартинформ, 2006. – 14 с.*
3. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации». [Электронный ресурс] – URL: http://docs.cntd.ru/document/1200007918 (дата обращения 03.04.2021).*
4. *ГОСТ 305-2013. «Топливо дизельное. Технические условия». – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.*

АНАЛИЗ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е. Ф. Гриценко, С. Б. Аркенова
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

Современная нефтепереработка немыслима без катализа. Однако, существует проблема дезактивации каталитических систем с течением времени. При эксплуатации в «жестких» условиях происходит физическая блокировка пор, разрушение и отравление активного компонента, что замедляет протекание гетерогенного каталитического процесса. Основными причинами дезактивации катализаторов служат высокие температуры, наличие непредельных углеводородов и аренов – предшественников кокса, содержание гетероциклических соединений в сырье, а также каталитических ядов (As, Si, Na, P, V, Ni, Fe). В этой связи проводятся исследования с целью разработки способов снижения скорости дезактивации катализаторов нефтепереработки: применение катализаторов защитного слоя; разработка более химически и термически

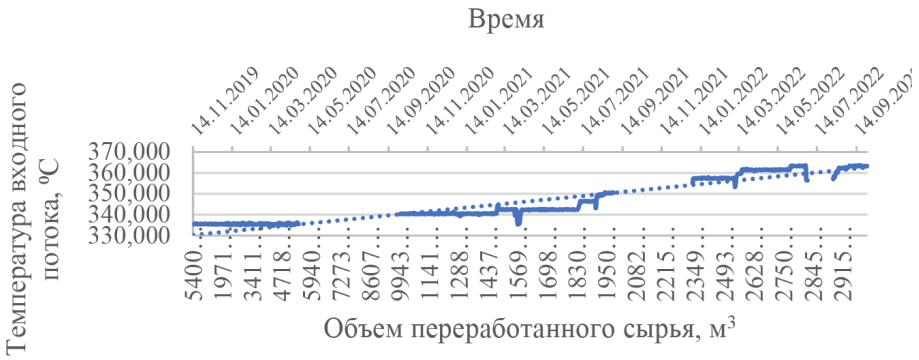


Рис. 1. *Изменение температуры входного потока во времени (с увеличением объема переработанного сырья)*



Рис. 2. *Изменение относительной активности катализатора с течением времени (с увеличением объема переработанного сырья)*

устойчивой каталитических систем; разные способы загрузки; оптимизация технологических режимов эксплуатации катализаторов [1].

Цель работы заключалась в анализе работы промышленного катализатора гидроочистки вакуумного газойля с целью построения математической модели, учитывающей изменение активности при дезактивации катализатора коксом.

Процесс гидроочистки вакуумного газойля реализуется в реакторе с неподвижным слоем алюмокобальтмолибденового катализатора. Одним из основных управляющих параметров технологического режима работы установки является температура. При правильном подборе оптимальной температуры возможно увеличить скорость протекания реакций гидрогенолиза сернистых и азотистых соединений, повысить скорость диффузии, снизить выход нецелевых продуктов, уменьшить коксообразование и увеличить селективность катализатора.

При снижении активности каталитической системы, когда заданная глубина обессеривания не достигается, осуществляется повышение температуры входного потока (рисунок 1).

За время работы установки гидроочистки вакуумного газойля с ноября 2019 г. по сентябрь 2022 г. изменение температуры, компенсирующей снижение катализатора, составило 28 °С.

На рисунке 2 представлена данные по изменению относительной активности катализатора гидроочистки вакуумного газойля. За три года эксплуатации относительная активность снизилась практически на 0,5 отн. ед.

Таким образом, активность катализатора гидроочистки ВГ снижается по мере закоксовывания катализатора по экспоненциальному закону:

$$a = a_0 e^{(-\propto Ck)}$$

где a – относительная активность катализатора, C_k – концентрация кокса на катализаторе, м^3, a_0, $\propto$ – эмпирические коэффициенты ($a_0 = 1$; $\propto = 0{,}0000004$).

Данная зависимость включена в качестве функции в математическую модель реактора гидроочистки, обеспечив тем самым прогностический потенциал модели по отношению к сроку его службы.

Список литературы

1. *Будква С. В., Уваркина Д. Д., Климов О. В., Носков А. С. Дезактивация катализаторов гидроочистки (обзор) // Катализ в промышленности, 2022. – Т. 22. – № 3. – С. 38–65.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В. А. Емельянова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Хабибрахманова

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске
446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

При принятии технологических решений в процессе переработке и транспортировки нефти важную роль играют физико-химические показатели, такие как плотность, содержание хлористых солей и воды, а также содержание серы.

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны нефти Оренбургской области, Самарской области и Республики Башкортостан. Нефти – легкие, с незначительной вязкостью, малосернистые, малосмолистые, парафинистые.

Физико-химические показатели исследованных нефтей проводились в соответствии с нормативными документами [1–4].

Рассматриваемые нефти, исходя из их характеристик, можно отнести:

Месторождения Оренбургской области – 3 класс (высокосернистая нефть, максимальное содержание серы 1,9 % мас.), 2 тип (средняя нефть, плотность при температуре 20 °С равна 854,7 кг/м^3), 1 группа (массовая доля воды – 0,03 %, массовая концентрация хлористых солей – 40 мг/дм^3).

Месторождения Самарской области – 2 класс (сернистая нефть, максимальное содержание серы 0,907 % мас.), 0 тип (особо легкая нефть, плотность при температуре 20 °С равна 819,7 кг/м^3), 1 группа (массовая доля воды – 0,05 %, массовая концентрация хлористых солей – 10,1 мг/дм^3).

Месторождения республики Башкортостан – 2 класс (сернистая нефть, максимальное содержание серы 0,838 % мас.), 2 тип (средняя нефть, плотность при температуре 20 °С равна 869,7 кг/м^3), 1 группа (массовая доля воды – 0,03 %, массовая концентрация хлористых солей – 15 мг/дм^3).

Для того, чтобы достигнуть высокого качества товарной продукции, а также минимизировать экономические затраты на процессы получения этой продукции перед переработкой нефть подвергают специальной подготовке сначала на нефтепромыслах, а затем непосредственно на НПЗ.

Назначение установки ЭЛОУ это подготовка нефти перед её подачей на установку первичной переработки с целью получения высококачественных фракций.

В целом, согласно ГОСТ Р 51858-2020 [5], для легких нефтей типа 0, 1 и 2 по плотности используется двухступенчатая обработка, а для тяжелых нефтей типа 3 и 4 по плотности 3–4-х ступенчатая.

Для промышленной реализации подготовки Оренбургской и Башкирской нефти показана целесообразность использовать по три электродегидратора 2ЭГ-200-10 на каждой из трёх ступеней переработки, для подготовки Самарской нефти – по три электродегидратора 2ЭГ-200-10 на каждой из двух ступеней переработки.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефтей

№ п/п	Месторождение	Показатели			
		Плотность при 20 °С (кг/м^3)	Хлористые соли (мг/дм^3)	Сера (% m/m)	Вода (% масс.)
1	Самарская область	819,7	10,1	0,907	0,05
2	Оренбургская область	854,7	40,0	1,90	0,03
3	Республика Башкортостан	869,7	15	0,838	0,03

Список литературы:

1. *ГОСТ 3900-2022 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: Стандартинформ, 2020.*
2. *ГОСТ 21534-2021 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. – М.: Стандартинформ, 2023.*

3. *ГОСТ 2477-2014 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – М.: Стандартинформ, 2018.*
4. *ГОСТ 32139-2013 Нефть и нефтепродукты. Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрией. – М.: Стандартинформ, 2014.*
5. *ГОСТ Р 51858-2020 Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020.*

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПАРАФИНОВ НА ЭФФЕКТ, ОКАЗЫВАЕМЫЙ УТЯЖЕЛЯЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ НА ДЕЙСТВИЕ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

А. О. Ефанова
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, aoe4@tpu.ru

Дизельное топливо является основным видом топлива, используемым в северных и арктических регионах Российской Федерации. Основная проблема при его использовании состоит в нехватке топлива, соответствующего по низкотемпературным свойствам требованиям [1]. В работе [2] установлено, что добавление н-парафинов в малых концентрациях в состав дизельного топлива повышает эффективность действия депрессорной присадки, которую добавляют в топливо для улучшения его низкотемпературных свойств.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния содержания парафинов в составе топлива на эффект, оказываемый утяжеляющим компонентом на действие депрессорной присадки.

В качестве объектов исследования были использованы топливные смеси следующего состава: прямогонное дизельное топливо, депрессорная присадка и утяжеляющие компоненты (парафинистая фракция (ПФ), вакуумный газойль (ВГ) и тяжелая фракция (ТТ)). Концентрация используемой депрессорной присадки составила 0,26 мл на 100 мл дизельного топлива (согласно рекомендациям от производителя), концентрация утяжеляющих компонентов – 5 % об.

Для получения данных о влиянии утяжеляющих компонентов на эффективность действия депрессорной присадки были определены низкотемпературные свойства – предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания ($Т_з$) топливных смесей, молекулярная масса утяжеляющих компонентов, а также определено содержание парафинов в парафинистой фракции.

В Таблице представлены результаты определения молекулярной массы утяжеляющих компонентов.

Таблица 1. Молекулярная масса утяжеляющих компонентов

Молекулярная масса, г/моль		
ПФ	ТТ	ВГ
181,186	272,971	325,567

Как можно видеть, наименьшей молекулярной массой обладает образец ПФ, содержание парафинов в котором составляет 3 % мас. Наибольшее значение молекулярной массы у образца ВГ.

На Рисунке отображены результаты определения низкотемпературных свойств исследуемых топливных смесей.

Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что добавление наиболее легкого по молекулярной массе утяжеляющего компонента (ПФ) оказывает значительный положительный эффект на показатель ПТФ (снижается на 6 °С), что позволяет из некондиционного топлива получить топливо летней марки. Однако добавление ПФ негативно сказывается на изменении значения $Т_з$ (повышается 6 °С). При добавлении наиболее тяжелого по молекулярной массе утяжеляющего компонента (ВГ) можем видеть эффект, противоположный эффекту при добавлении ПФ, а именно улучшение показателя $Т_з$ (на 4 °С) и ухудшение значения ПТФ (на 1 °С). Добавление тяжелой фракции (ТТ) влечет улучшение показателей ПТФ и $Т_з$ на 5 и 2 °С соответственно, вследствие чего ДТ можно отнести к летней марке.

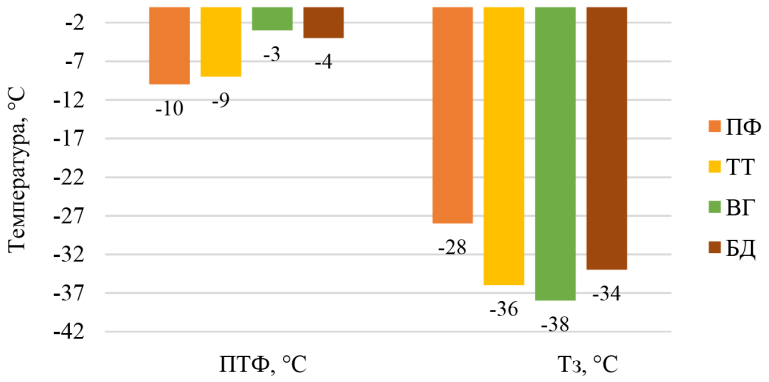


Рис. 1. *Низкотемпературные свойства топливных смесей*

БД – дизельное топливо с депрессором без добавления утяжеляющего компонента

Таким образом, для повышения эффективности действия депрессорной присадки в отношении ПТФ рекомендовано использовать утяжеляющий компонент – ПФ, а в отношении $Т_з$ – ВГ в концентрации 5 % об. в обоих случаях.

Список литературы

1. *ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.*
2. *Орлова А. М., Богданов И. А., Киргина М. В. Влияние добавления твёрдых парафинов нормального строения в дизельное топливо на эффективность действия депрессорных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2021. – № 6. – С. 11–16.*

АВТОМАТИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ШНАПСА НА ОСНОВЕ КАРТОФЕЛЬНОГО СУСЛА

В. А. Жгута, А. А. Сидорова

Томский политехнический университет

vaz24@tpu.ru

Аннотация: в статье представлена схема устройства по изготовлению шнапса из картофельного сусла путём дистилляции. Целью работы является разработка автоматизированной системы управления дистилляционной установки.

В качестве объекта для автоматизирования был выбран именно процесс дистилляции спиртов по нескольким основным причинам:

1. Дистилляция спиртов представляет из себя работу с углеводородами, что наиболее близко соответствует направлению конференции.

2. Относительная сложность процесса: при дистилляции самогона образуется около 15 различных фракций спирта, из которых только одна является пригодной для употребления человеком. То есть перед автоматизированной системой стоит задача разделить фракции спирта на различные части. Этот процесс будет описан ниже.

3. В данной управляющей системе будет использовано несколько различных параметров управления. Несмотря на то, что основная часть процесса зависит от температуры, в проекте также будут востребованы системы отслеживания уровня и расхода жидкости.

Для достижения поставленной цели была разработана функциональная схема автоматизации процесса изготовления шнапса.

Технологический процесс

Данная установка представляет собой промышленный самогонный аппарат. В первый резервуар по трубе поступает первичная смесь – картофельное сусло. В начале процесса сусло в первом резервуаре необходимо нагреть посредством проведенной трубки, по которой подаётся горячий пар, внутрь камеры с суслом. Важно, чтобы температура внутри камеры находилась в пределах 76–95 °С (т. к. при температуре ниже 76 °С не будет происходить достаточно интен-

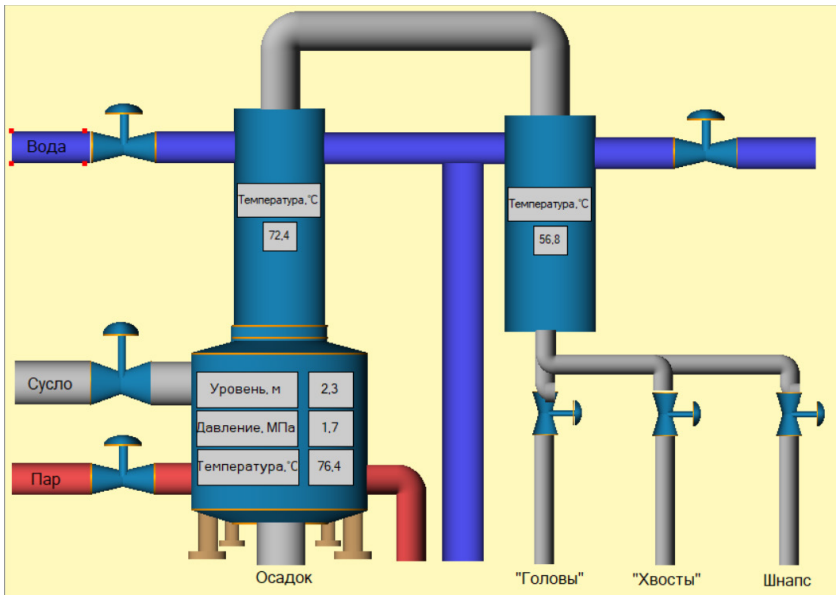


Рис. 1. *Мнемосхема SCADA-системы проекта*

сивного испарения спиртов, а при температуре выше 95 °С начнётся испарение излишнего количества воды) [1].

Далее паровая смесь поступает в дефлегматор, стенки которого остужаются холодной водой. Суть данного модуля состоит в том, чтобы избавится от флегмы – слизистой субстанции, содержащей в себе большое количество опасных веществ. Происходит это следующим образом: тяжёлые флегматические пары, посредством низкой скорости прохождения через дефлегматор, неминуемо соприкасаются с его холодными стенками, конденсируются и стекают вниз. Позже, по завершении процесса, оставшуюся флегму можно слить с помощью трубы, выходящей из первого резервуара. Спиртовые и водяные пары, в свою очередь, из-за высокой скорости продвижения беспрепятственно преодолевают дефлегматор и далее по трубе поступают в охладитель [2].

Принцип работы охладителя аналогичен принципу работы дефлегматора. Однако, в отличие от дефлегматора, он конденсирует все пары, в том числе водные и спиртовые. На выходе получается продуктовая смесь.

Здесь возникает проблема – дело в том, что первые 10–15 % от общего выхода продукта, так называемые «головы» представляют собой ничто иное, как смесь большого количества опасных фракций спирта. Эти 15 % будут распределены в соответствующую трубу. Позже данную смесь можно будет использовать в качестве технического спирта. Далее идёт выход самого шнапса – это и есть наш целевой продукт. Последние 5–7 % от общего объёма продукта представляют из себя наиболее тяжёлые спиртовые фракции, также не пригодные для употребления человеком. Они называются «хвостами» и могут быть использованы как ацетон [3].

По завершении процесса, необходимо слить оставшуюся жидкость из первого резервуара и процесс можно будет начинать заново.

Разработанная мнемосхема управления процессом изготовления шнапса представлена на рисунке 1.

Заключение

Разработанная автоматизированная система управления процессом изготовления шнапса из картофельного сусла позволит оптимизировать производство напитков в промышленных масштабах.

Список литературы

1. *Жиров В. М. и др. Основы технологии виски. – М.: Пробел-2000, 2011. – С. 192.*
2. *Герасимов М. А. Технология вина. – М.: Типография Московской картонажной ф-ки, 1959. – С. 644.*
3. *Беловинский Л. В. Самогон // Иллюстрированный энциклопедический историко-бытовой словарь русского народа. XVIII – начало XIX в. / под ред. Н. Ерёминой. – М.: Эксмо, 2007. – С. 594. –784 с. – 5000 экз.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ХЛОРИДОВ В НЕФТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ ОПТОДОВ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Sasha747665@gmail.com

Содержание хлоридов в нефти оказывает отрицательное влияние во время ее подготовки и переработки, в ходе таких процессов, как дистилляция, гидрирование, каталитический крекинг и т.п., которые проводят в условиях высокой температуры и давления. Хлориды в нефти присутствуют как в органических соединениях (хлорорганические соединения нефти) так и в неорганическом виде (растворенные в воде соли хлора).

Так органические хлориды, в особенности кальция и магния, гидролизуются с выделением соляной кислоты, содержание которой в нефти и нефтепродуктах увеличивает коррозию металла, и приводит к уменьшению срока службы оборудования. Содержание значительного количества минеральных солей вызывает сильную хлористо-водородную коррозию оборудования технологических установок при переработке сырья.

В лаборатории оопределение хлорорганических соединений в нефти проводится в соответствии с ГОСТ 52247-2021, в котором выделяется 4 метода. Определение содержания хлористых солей проводится в соответствии с ГОСТ 21534-2021, где выделяется 2 метода. Существующие методы определения хлоридов в нефти занимают значительное количество времени и реактивов или требуют дорогостоящего оборудования.

Целью данной работы в разработке метода определения для определения количества хлоридов в нефти с использованием полиметакрилатных оптоидов, что позволит упростить существующие

В данной работе использовались полиметакрилатные оптоды представляющие собой полимерную матрицу синтезированную на основе метилметакрилата (ММА) где в качестве активного компонента использован комплекс ртути (II) с дифенилкарбазоном. При взаимодействии оптоида с пробой происходит взаимодействие с хлорид-иономи и образуются устойчивые комплексы с ртутью (II), результатом чего является ослабление окраски комплекса. Реакция протекает по следующей схеме:

$$Hg[\text{дифенилкарбазон}]2 + 2Cl^- + \\ + 2H+ \rightarrow Hg(Cl)2 + 2\text{дифенилкарбазон}$$

Эксперимент проводили с использованием растворов с различной концентрацией NaCl – 0,05 мг/л, 0,5 мг/л и 2,5 мг/л. Все растворы были

Таблица 1. Изменение окраски оптодов в зависимости от концентрации хлоридионов и pH среды

№ эксп.	pH	Период измерения	холостое испытание	0,05 мг/л NaCl	0,5 мг/л NaCl	2,5 мг/л NaCl
1	2	до взаимодействия				
		после взаимодействия				
2	3	до взаимодействия				
		после взаимодействия				
3	4	до взаимодействия				
		после взаимодействия				

приготовлены из одной партии дистиллированной воды, для которой проводилось холостое испытание определения влияния на окраску оптоида. Определение концентрации ионов хлора проводили при контакте раствора с оптоидом в течении 5 минут. Также проводилось прослеживание окраски оптода в зависимости от pH раствора. Подкисление раствора проводилось азотной кислотой.

Отмечено, что при взаимодействии с раствором, содержащим ионы хлора, оптод меняет свою окраску с фиолетового до прозрачного, с промежуточным розовым окрашиванием (Табл. 1).

Таким образом, определение концентрации хлор соединений возможно по оптической плотности полиметакрилатных оптодов. При использовании которых достаточно градуировочной шкалы перехода окраски, что позволяет в кратчайшее время сказать о диапазонах концентрации хлор соединений в исследуемом растворе.

Данный метод определения концентрации может быть использован как для определения концентрации неорганических хлоридов, так и определения хлорорганических соединений в нефти путем перевода органического хлора в неорганический при взаимодействии с бефинилом натрия.

Можно сделать вывод, что оптоды это оптические химические сенсоры, которые являются перспективными для определения хлор соединений в нефти.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ НА ПРИМЕРЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРЕДПРИЯТИЯ КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ

Р. Ф. Каримов, И. А. Махоткин, М. Ю. Лазарев
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ОХЗ И. А. Махоткин

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, office@kstu.ru

Этилен – основное сырье нефтехимической промышленности. С его помощью получают такие продукты как: полиэтилен высокого и низкого давления, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), оксид этилена, дихлорид этилена и т. д. [1].

Этилен, а также его производство обладает важным значение и для экономических показателей страны, и для народного хозяйства. Это предложение может иметь право на жизнь хотя бы потому, что правительство Российской Федерации утвердило план мероприятий по развитию нефтегазохимического комплекса до 2025 года [2].

Производство полиэтилена высокого, низкого давлений зависит от чистоты этилена [3]. Для благополучного производства полиэтилена необходима чистота этилена 99,9 % об. Рассмотрим, например, Казаньоргсинтез. В настоящее время для получения такой чистоты этан-этиленовую фракцию (ЭЭФ) разделяют в тарельчатых ректификационных колоннах, с числом тарелок 100 шт. и более. Это, не говоря о том, что флегмовое число в некоторых колоннах достигает до 5 единиц, а в некоторых случаях и до 8 [4].

Для решения данной научно-технической задачи по поиску путей увеличения производительности этилена были проанализированы все колонны на КОС, а также был смоделирован данный процесс с помощью компьютерной программы CHEMCAD.

Компьютерное моделирование колонны К-14 и ручной расчет по литературам [5–7] показывают, что количество ступеней в колонне К-14 установлено с большим запасом, также можно привести в пример авторское свидетельство Комиссарова Ю. Н. [8], где говорится о этан-этиленовой колонне с 41 тарелками и флегмовым число до 1 единицы, не говоря о рассмотренных колоннах с флегмовыми числами до 5 единиц. Еще подтвердить наши слова о большом запасе тарелок можно авторским свидетельством о способе получения 99,9 % этилена [9], где говорится о колонне с 80 тарелками.

На сегодняшний день, исходя из анализа данных с производства, имеющихся патентов, авторских свидетельств имеем следующие пути интенсификации:

- создание зон сепараций в колонне (для колонн, имеющих более 100 тарелок);

- использование новых контактных устройств, которые также позволяют эксплуатировать колонну и при минимальной и при максимальной нагрузке;
- использование добавочной колонны по примерам [8–10].
- новая технология процесса получения этилена на основе [8–10].

Список литературы

1. *О. Б. Прозорова. Автореф. дисс. канд. тех. наук. – Уфа: Уфимский гос. неф. техн. ун-т, 2011. – 24 с.*
2. *Распоряжение ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ от 28 февраля 2019 года № 348-р. – Москва.*
3. *Набиев М. С., Мухитдинов М. М., Солодова Н. Л. Основные факторы, влияющие на систему фракционирования на этиленовых установках // Вестник технологического университета. – Т. 20. – № 14. – С. 66–70.*
4. *Постоянный технологический регламент № 13-74-18 производства этилена и пропилена третьей очереди: утв. гл. инженер завода этилен 15.09.2018: ввод в действие с 20.09.2018. в 3 т. Т 1/ ПАО «Казаньоргсинтез», 2018. – 671 с.*
5. *Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г. С. Борисов, В. П. Брыков, Ю. И. Дытнерский и др. Под ред. Ю. И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Химия, 1991. – 496 с.*
6. *Иоффе И. Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для техникумов / И. Л. Иоффе. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.*
7. *Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования / И. А. Александров. – М.: Химия, 1971. – 296 с.*
8. *Комиссаров Ю. А. Авт. свид. СССР 1.295.562 (1996).*
9. *Герш В. С. Авт. свид. СССР 151328 (1962).*
10. *Пат. РФ. RU 2.733.380 C1 (2020).*

ПОИСК ЭНЕРГО- И РЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ПРЯМОГОННЫХ ФРАКЦИЙ

Е. Б. Ковалева, Т. Н. Буханова
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии С. Г. Дьячкова

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, K0valevaEB@yandex.ru

Наблюдаемая в последние годы тенденция к ужесточению требований к качеству топлив мотивирует исследователей к поиску новых путей обессеривания, которые не только приводили бы к высокой степени десульфуризации сырья, но и были бы экономически оправданы. Наиболее распространенным способом удаления сероорганических соединений из нефтепродуктов на сегодня является гидроочистка. Однако серосодержащие гетероциклы труднее, чем алифатические сульфиды и тиолы, поддаются деструкции в условиях гидроочистки. Для их удаления необходима усиленная работа реакторного блока гидроочистки, при этом имеет место частичный крекинг углеводородного сырья, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств нефтепродукта и влечет дополнительные энергетические и материальные затраты [1, 2].

С целью поиска энерго- и ресурсоэффективных методов десульфуризации прямогонных фракций нефти нами было проведено сравнительное обессеривание прямогонных фракций (30–180 °С) и (130–270 °С) различными физико-химическими и химическими способами.

В качестве методов десульфуризации были испытаны адсорбционные, экстракционные и окислительные (рис. 1). Установлено, что использование в качестве адсорбентов активированного угля, разной степени пористости и силикагеля, варьирование времени контакта нефтепродукта с адсорбентом и температуры процесса не привело в сколько-нибудь значительному снижению содержанию серы в образце. Экстракция нефтепродукта диметилформамидом (ДМФА), с последующим отмывкой продукта от экстрагента водой позволила сни-

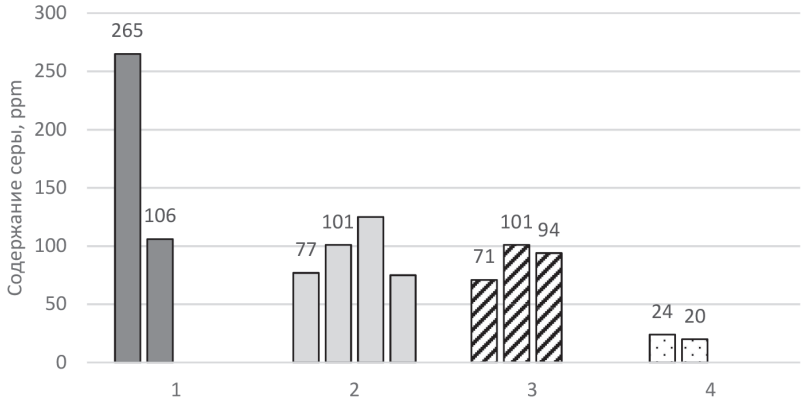


Рис. 1. *Содержание серы в образцах нефтепродуктов*

Образцы: 1 – исходные; 2 – после адсорбционных методов; 3 – после экстракционных методов; 4 – после окислительной десульфуризации.

зить содержание серы приблизительно на треть. Однако экстракция водным ДМФА (1 : 1) вообще не снизила содержание серы. Метод экстракции раствором щелочи является простым и технологичным химическим способом удаления тиолов из нефтепродуктов. Методом ГЖХ нами был определен групповой состав сероорганических соединений в исследуемых фракциях. На меркаптаны приходилось 15–25 % от всех серосодержащих соединений. Снижение содержания серы в образцах при экстракции щелочью хорошо коррелирует с количеством детектируемых во фракции методом ГЖХ тиолов и объясняется образованием водорастворимых тиолятов, удаляемых таким образом из органической фазы.

В работе [3] были исследованы особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля, а авторами [4] было показано преимущество методов окислительной десульфуризации перед гидроочисткой для топлива судового маловязкого, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов. Описанный в работе [4] метод был применен нами для удаления сероорганических соединений из прямогонных фракций. Установлено, что данный метод из всех изученных нами наиболее эффективно снижает содержание сероорганических соединений в исследуемых фракциях от 265–106 ppm до 24–20 ppm, что позволяет эффективно далее вовлекать эти фракции как во вторичные процессы (например риформинг), так и в компаундирование с целью получения товарных топлив.

Список литературы

1. *Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с.*
2. *Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: КДУ, 2008. – 278 с.*
3. *Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б., Головко А. К. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 52–60.*
4. *Artemeva Zh. N., Dyachkova S. G., Gershpigel T. N., Prudnikova E. V. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2022. – V. 56. – № 3. – P. 358–368.*

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ЦИФРОВИЗАЦИЯ ОБЪЕКТОВ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Е. А. Коваленко
Научный руководитель – к.т.н., доцент О. Е. Митянина

Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30

Актуальность темы автоматизации процесса проектирования и цифровизации объектов добычи нефти обусловлена тем, что в современной макроэкономической обстановке, при постоянном увеличении спроса на нефть и газ, резервы повышения и поддержания эффективности добычи нефти напрямую зависят от инновационных технологических решений в том числе за счет внедрения цифровых технологий, что позволяет компаниям увеличивать коэффициент нефтеизвлечения.

В ходе исследования внедрений цифровых технологий и автоматизации в нефтехимическом секторе был проведен анализ влияния на всех этапах от освоения месторождения до получения и транспортировки готовой продукции. Большую роль играет внедрение систем САПР на этапе проектирования объектов нефти и газодобычи. Автоматизация и использование цифровых двойников на данном этапе помогает повысить эффективность, качество и скорость функционала, выполняемого проектировщиком, сокращает ошибки, освобождает человеческий ресурс для принятия экспертных решений в нестандартных ситуациях.

В рамках исследования данной проблематики рассмотрен процесс разработки технологического решения для дожимной насосной станции с установкой подготовки попутного нефтяного газа. Вариантов подготовки газа многочисленное разнообразие. Задача технолога спроектировать наиболее эффективную технологическую схему, которая наилучшим образом удовлетворяет критериям для получения товарных продуктов, таких как нефть и попутный нефтяной газ.

На каждом этапе разработки решения исследовали использование системы автоматизированного проектирования. Например, на этапе разработки схем установок и моделирования параметров оборудования использовали САПР – Unisim Design. Для расчета вспомогательных систем, факельных установок, гидравлические расчеты использовали расчетные модули, разработанные специалистами проектного института г. Томска.

Выбранная технология комплексной установки дожимной насосной станции и низкотемпературной сепарации, в качестве подготовки газа, включила в себя следующие аппараты: входной смеситель потока воды, нефти и газа, отстойник, нагревательное устройство, трехфазный сепаратор, насос, смеситель ПГ и ПНГ, входной сепаратор установки НТС, низкотемпературный сепаратор НТС, рекуперативные теплообменники, компрессоры, клапаны, смеситель конденсата.

Основными параметрами для выбора сепараторов является входное давление сепаратора и объемный расход по жидкости и по газу. Отстойники выбирали по производительности. Теплообменники, входящие в систему, подбирались по максимальному давлению входящих в него потоков. Насос, перекачивающий поток нефти, подбирается в зависимости от производительности по жидкости. Компрессоры необходимые для компримирования газовых потоков, подбираются в зависимости от степени сжатия давления газовых потоков. Основным параметром, необходимым для заказа предохранительного клапана с определённым номером пружины является давление настройки клапана.

В ходе исследования процесса проектирования технологического решения для ДНС с УПНГ с использованием САПР были выявлены места с малой долей автоматизации. Одним из таких мест оказался подбор оборудования из каталогов поставщиков по определенным исходным параметрам и автоматическое формирование спецификаций, для закупки оборудования. В работе были предложены механизмы решения данной проблемы. Предложенный подход существенно ускоряет и облегчает рутинную и шаблонную работу технолога, высвобождая ресурсы высококвалифицированного специалиста на разработку новых технологических решений.

Таким образом хотелось бы отметить, что автоматизация даже простых участков процесса проектирования может принести положительные результаты. Такая, казалось бы, простая автоматизация, небольшого функционала позволяет быстро осуществлять подбор подходящего

оборудования, отвечающее по технологическим и стоимостным параметрам. А также данная разработка позволяет оперативно вносить изменения в спецификацию, на любом этапе разработки технологической схемы, без потери времени и отката на предыдущие этапы работы.

Список литературы

1. *Иддрис Р. Влияние цифровизации на устойчивое развитие нефтяных компаний // Управление устойчивым развитием нефтяных компаний // Управление устойчивым развитием топливно-энергетического комплекса – 2021. – Ухта, 2022. – С. 241.*
2. *Пескова Д. Р., Ходковская Ю. В. Цифровизация бизнес-процессов в нефтегазовых компаниях // Евразийский юридический журнал, 2018. – С. 438–444.*

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ

Ю. С. Кокорина, И. А. Богданов

Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ysk14@tpu.ru

Мировая экономика значительно зависит от добычи нефти, так как огромное количество потребляемых людьми товаров производят из продуктов нефтехимии. Но нефть – это невозобновляемый ресурс и при том же объёме добычи, по данным учёных, она закончится через 35 лет [1]. Многие из ученых считают, что нефть можно заменить энергией водорода или термоядерного синтеза, но развитие этих технологий идёт слишком медленно. Исходя из этого, резко вырос спрос на альтернативные и в тоже время возобновляемые источники энергии, чтобы частично или полностью восполнить нехватку нефти.

Данная работа посвящена исследованию свойств различных растительных масел с целью их дальнейшего использования в качестве сырья для процесса гидрооблагораживания, и получения так называемых «Green» углеводородов.

В работе исследовались четыре вида масел. Выбор подсолнечного и кукурузного масла обусловлен их наибольшем распространением на территории Российской Федерации, выбор рапсового масла обусловлен существованием ранее проведенных работ по его использованию в качестве сырья для получения углеводородов. Выбор масла из виноградной косточки обусловлен стремительным развитием винодельческой отрасли в Российской Федерации, вызванным геополитической обстановкой и необходимостью импортозамещения. Для выбора оптимального растительного масла были определены характеристики, представленные в таблицах 1 и 2.

Из результатов, представленных в таблицах 1 и 2, видно, что у подсолнечного масла наименьшие показатели динамической и кинематической вязкости при 15 °C и 20 °C, то есть при нормальных условиях. При 40 °C значения плотности и вязкости для всех масел различаются незначительно.

Для переработки экономически выгодно использовать масло с самой низкой вязкостью и плотностью, так как его наиболее выгодно перекачивать насосами, однако в случае незначительного подогрева масла значительной разницы не будет, что говорит о перспективности

Таблица 1. Результаты определения плотности масел (в г/см^3)

Свойство		Масло			
		Рапсовое	Кукурузное	Подсолнечное	Виноградное
Плотность	15 °C	0,9201	0,919	0,921	0,921
	20 °C	0,9172	0,916	0,917	0,918
	40 °C	0,9040	0,905	0,905	0,905

Таблица 2. Результаты определения вязкости масел (кинематическая – в мм^2/с, динамическая – в мПа·с)

Вязкость		Масло			
		Рапсовое	Кукурузное	Подсолнечное	Виноградное
Динамическая	15 °С	82,337	83,874	76,521	83,390
	20 °С	64,770	66,397	63,687	65,826
	40 °С	29,784	30,590	30,230	30,925
Кинематическая	15 °С	89,482	91,252	83,126	90,517
	20 °С	70,616	72,476	69,457	71,690
	40 °С	32,946	33,816	33,420	34,156

переработки всех рассмотренных масел с целью получения «Green» углеводородов.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-23-00101, https://rscf.ru/project/23-23-00101/.

Список литературы

1. *Мировые запасы нефти и газа. Конец уже близок? [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://dprom.online/oilngas/mirovye-zapasy-nefti-i-gaza-konets-uzhe-blizok/ (дата обращения: 16.02.2023).*
2. *Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива / С. Г. Заварухин, В. А. Яковлев, В. Н. Пармон [и др.] // Химия и технология топлив и масел, 2010. – № 1 (557). – С. 3–7.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Е. И. Кондрашева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е. С. Чернякова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина30, eik21@tpu.ru

В настоящее время каталитический риформинг является одним из наиболее важных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, благодаря которому производятся не только высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, но и индивидуальные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол, а также водородсодержащий газ для использования в других промышленных процессах с потреблением водорода (гидроочистка, гидрокрекинг, изомеризация и др.) [1].

В качестве сырья для процесса обычно используется стабильная гидроочищенная фракция нефти, выкипающая в пределах 85–180 °С. В этом широком интервале температур распределение индивидуальных компонентов может сильно отличаться, что оказывает значительное влияние на выход и октановое число продукта. Поэтому для оценки влияния состава перерабатываемого сырья эффективно использовать математические модели, которые учитывают это распределение [2].

Так как на сегодняшний день углубленная переработка природного сырья является важнейшим приоритетом не только в программе развития нефтеперерабатывающего сектора, но и всего нефтегазового комплекса Российской Федерации [3], вводятся в эксплуатацию установки каталитического, термического крекинга, гидрокрекинга, коксования и других процессов. На этих установках в качестве побочных продуктов получают низкооктановые компоненты, которые можно использовать для облагораживания сырья процесса риформинга.

Исследование влияния состава сырья на эффективность процесса каталитического риформинга проводилось с применением математической модели, которая учитывает распределение индивидуальных углеводородов в сырье до C_{9+}.



Рис. 1. *Групповой состав образцов сырья, % масс*

Сначала были проанализированы экспериментальные данные с промышленных установок риформинга (образцы 1–4) и тяжелая нафта с установки гидрокрекинга (образец 5), которую планируется вовлекать в процесс риформинга в качестве дополнительного потока. Групповое распределение углеводородов в исследуемых образцах представлено на рисунке 1.

Распределение компонентов по группам Парафиновые, Ароматические и Нафтеновые углеводороды в образцах 1–4 и 5 сопоставимы и изменяются в диапазонах 35,88–57,60, 8,70–15,84 и 30,21–42,65 % масс., соответственно. Основной недостаток сырья с установки гидрокрекинга (образец 5) связан с тем, что в его составе высокое содержание олефиновых углеводородов – 12,77 % масс. по сравнению с образцами 1–4, где олефины практически отсутствуют – 0,05–0,51 % масс., но несмотря на это сырье с установки гидрокрекинга может быть использовано для вовлечения в процесс риформинга.

Кроме этого, было выявлено, что в представленных образцах содержатся углеводороды до C_{12+} (порядка 1,00 % масс.). По этой причине необходимо усовершенствовать формализованную схему превращений процесса риформинга, заложенную в модель, с учетом реакций углеводородов, входящих в состав новых видов сырья, вовлекаемых в переработку, а также индивидуальных компонентов до C_{12+}.

Список литературы

1. *Заботин Л. И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти. – Самара: СамГТУ, 2014. – С. 141–227.*
2. *Пчелинцева И. В., Чернякова Е. С., Красовская О. К., Кокшаров А. Г. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2022. – Т. 333. – № 10. – С. 105–116.*
3. *Судоплатова З. Р. // Журн.E-SCIO, 2020. – Т. 40. – № 1. – С. 234–247.*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

У. Н. Копычева
Научный руководитель – к.т.н., доцент В. А.Чузлов

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

Объект исследования – технологический процесс жидкофазного алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией, с использованием концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Сырьем процесса является изобутановая фракция, с блока газофракционирования, и бутан-бутиленовая фракции с установки каталитического крекинга. Продуктом процесса сернокислотного алкилирования является алкилат, содержащий в своем составе разветвленные изомеры C_8 (триметилпентаны и диметилгексаны). Октановое число по исследовательскому методу варьируется в диапазоне 96–98 пунктов, алкилат используется в качестве высокооктанового компонента товарных бензинов. На рисунке 1 изображена принципиальная технологическая схема процесса алкилирования в присутствие серной кислоты.

Строгая модель процесса алкилирования позволит оптимизировать технологический режим, нивелировать производственные риски и сократить удельные нормы расхода. Математическая модель процесса жидкофазного алкилирования позволяет изучить влияние режима на качество получаемого алкилата. Влияние температуры реакции, расхода исходной фракции и переменного углеводородного состава сырья на качество продукт возможно оценить с использованием математического описания процесса жидкофазного алкилирования в присутствие серной кислоты.

Повышение температуры процесса алкилирования отрицательно сказывается на скорости образования целевых углеводородов C_8 и снижает концентрацию серной кислоты, что также отрицательно влияет на состав получаемого алкилата.

Вязкость и плотность катализатора процесса уменьшается при повышении температуры в реакторе алкилирования, а также возрастает степень диспергирования углеводородов в серной кислоте при повышенных температурах. На Рисунке 2 приведена температурная зависимость вязкости и плотности катализатора жидкофазного алкилирования.

Увеличении температуры в реакторе алкилирования ведет к снижению вязкости и плотности кислоты, что позволяет оптимизировать затраты на ведение процесса.

При температуре в реакторе равной –2 °С возрастает скорость образования изооктана, при это операционные затраты на перемешивание возрастают на 4,2 %, при этом, октановое число алкилата возрастает на 2,6 пункта, для оценки изменения температурного режима также необходимо учитывать, что снижение температуры реакционной массы достигается путем увеличения расхода хладогента.

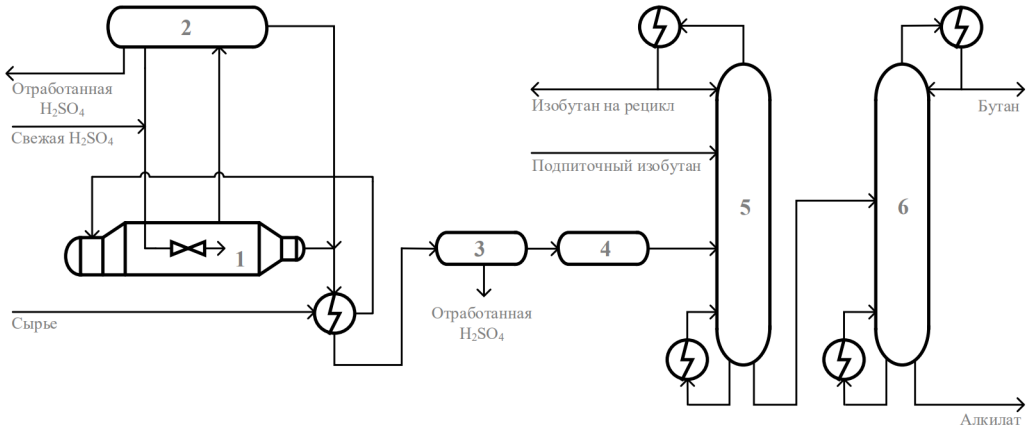


Рис. 1. *Принципиальная схема алкилирования*

1 – ректор; 2 – сепаратор отделения кислоты; 3 – блок кислотной очистки; 4 – блок щелочной и водной промывки; 5 – блок деизобутанизации; 6 – блок дебутанизации.

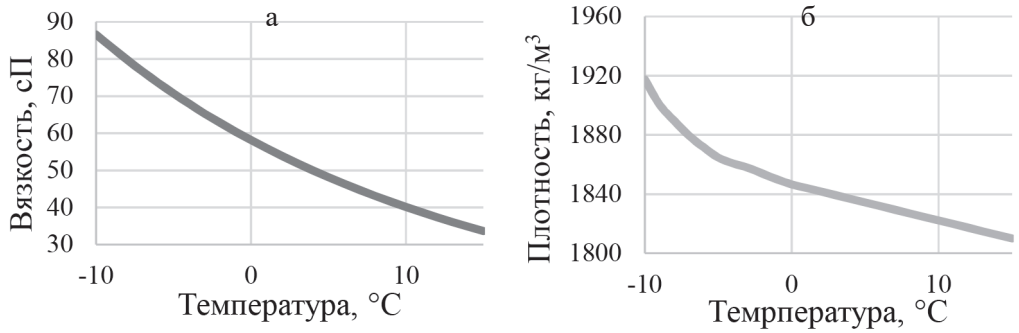


Рис. 2. *Влияние температуры на: а – вязкость, б – плотность*

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 РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

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

Распределение капель воды в эмульсии «вода в нефти» по диаметру оказывает большое влияние на полученные результаты расчетов при математическом моделировании процесса отстаивания (обезвоживания) нефти в отстойных аппаратах.

Для описания изучаемого процесса возможно воспользоваться нормальным и логнормальным распределением. Функции для расчета представленных распределений записываются ниже:

нормальное: $$C_i = \frac{1}{x\sqrt{2\pi}} e^{\frac{(d_i - d_{cp})^2}{2x^2}} \quad (1)$$

где d_{cp} – средний диаметр капли; x – параметр распределения; C_i – концентрация i–го компонента; d_i – диаметр капли i–го компонента.

логнормальное: $$C_i = \frac{1}{xd_i\sqrt{2\pi}} e^{\frac{ln^2(d_i - d_{cp})^2}{2x^2}} \quad (2)$$

Воспользовавшись распределением, возможно рассчитать зависимость концентрации капель различного диаметра. Диаметры капель варьируются от минимального (≈10 мкм) до максимального диаметра, который возможно рассчитать по следующей формуле [2]:

$$D_{max} = 6{,}45\, d_{\text{П}} \, Re^{0,6} / We^{1,4} \quad (3)$$

где $d_{\text{П}}$ – диаметр входящего патрубка, м; Re – безразмерный критерий Рейнольдса; We – безразмерный критерий Вебера.

Критерии подобия являются основой для расчета максимального размера капель. Критерии Рейнольдса и Вебера в данной модели служат основой при варьировании параметров исходной нефти.

Для расчета времени осаждения необходимо определить зависимость между диаметром капли и скоростью стесненного осаждения. Скорость стесненного осаждения может быть рассчитана для капли определенного диаметра по формуле ниже:

$$W_i = \frac{(\rho_{\text{В}} - \rho_{\text{Н}})\, g d_i^2}{18\mu_{\text{ЭМ}}} (1 - W)^{4,75} \quad (4)$$

где $\rho_{\text{В}}$ – плотность воды, кг/м^3; $\rho_{\text{Н}}$ – плотность нефти, кг/м^3; $\mu_{\text{ЭМ}}$ – вязкость эмульсии, Па·с; d_i – диаметр i-й капли, м; W – объёмная доля воды.

Время осаждения капель при варьировании значения диаметра капель может быть выражено следующим соотношением:

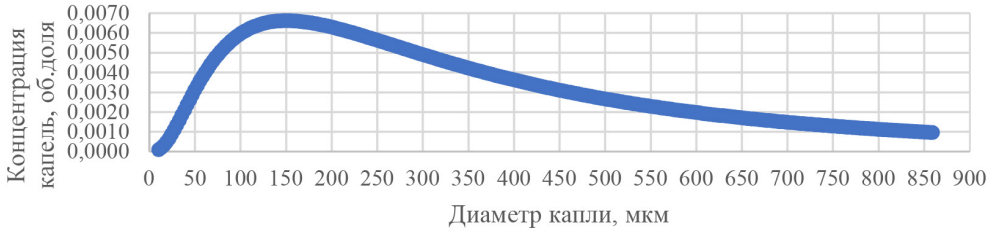


Рис. 1. *График зависимости концентраций капель от их диаметра*

$$\tau_{di} = \frac{S}{W_i}. \quad (5)$$

Время пребывания эмульсии в аппарате определяется по формуле:

$$t_o = \frac{L S_h}{Q} \quad (6)$$

где L – длина аппарата, м; S_h – площадь поперечного сечения, м^2; Q – объемный расход эмульсии, м^3/с.

При сравнении времени пребывания эмульсии в аппарате и времени осаждения капель возможно определить концентрацию и количество капель, которые не успели осесть по длине аппарата.

Таким образом, обводненность на выходе из отстойного оборудования рассчитывается по формуле:

$$W_{ост} = C_{Н.К.} W \quad (7)$$

где W – объемная доля воды в нефти; $C_{Н.К.}$ – концентрация оставшихся капель, которые не успели осесть в аппарате.

Разработанная математическая модель на среде Python рассчитывает на основе физико-химических свойств нефти основные параметры эмульсии (плотность, вязкость), максимальное возможное значение диаметра капель воды, которые устойчивы к дроблению в данных гидродинамических условия, остаточную обводненность нефти на выходе из аппарата, также модель позволяет построить график распределения капель по их диаметру.

Результатом исследования является рабочая программа для расчета остаточной обводненности и графика зависимости концентраций капель от их диаметра.

На рисунке 1 представлено логнормальное распределение капель по диаметру. Ниже представлены результаты расчета программы.

В дальнейшем планируется дополнить модель расчетом трефахного равновесия для включения в модель составы входных и выходных потоков, так как влияние газа в отстойном аппарате достаточное.

Список литературы

1. *Ушева Н. В., Кравцов А. В., Мойзес О. Е., Кузьменко Е. А. Моделирование технологии промысловой подготовки нефти // Известия Томского политехнического университета, 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 127–130.*
2. *Ким С. Ф., Ушева Н. В., Самборская М. А., Мойзес О. Е., Кузьменко Е. А. Модульный принцип построения математических моделей аппаратов и технологических схем промысловой подготовки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. – № 10. – С. 41–44.*

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ

К. Б. Кривцова[1], В. Е. Тарасов[2], В. И. Марченко[1]
Научный руководитель – инженер К. Б. Кривцова

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vet8@tpu.ru

[2]Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49, лит. А

В связи со значительным истощением запасов легкой нефти в разработку вовлекается все более тяжелое сырьё. Основной сложностью использования такого сырья является образование осадка асфальтеновых агрегатов на стенках скважин и технологического оборудования. Возникающий 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. Авторы [2] экспериментально подтвердили возможность применения природных нефтяных смол в качестве ингибиторов процесса коагуляции асфальтенов. Однако, в ходе исследования не было изучено влияние ингибиторов на реологические свойства нефти.

Цель работы – изучение влияния ингибиров на основе природных нефтяных смол на реологические свойства нефтей.

В качестве объекта исследования были выбраны нефти м/р «Верхнесалатское» и м/р «Снежное».

В ходе работы из нефти были выделены и фракционированы нефтяные смолы – бензоловая и спирт-бензоловая фракции, на основе которых были изготовлены четыре группы ингибиторов, имеющих различный состав. Первая группа образцов (2–4) имеет в составе только бензоловые смолы, вторая группа образцов (5–7) – только спирт-бензоловые смолы, для третьей группы образцов (8–10) были использованы обе фракции смол в одинаковом количестве, для четвертой группы образцов (11–13) использовались обе фракции смол, но количество спирт-бензоловых смол в два раза превышает количество бензоловых.

В ходе проведения эксперимента навеска ингибитора растворялась в небольшом количестве толуола и вносилась в нефть. После чего смесь выдерживалась 24 часа, после проводилось измерение плотности.

Реологические свойства полученных образцов исследовали с помощью автоматического вискозиметра Штабингера Anton Paar SVM 3001 (Швейцария).

На Рисунке 1 представлено изменение плотности нефти, после внесения ингибитора. Нефть м/р «Снежное» показала схожий результат при проведении измерений как при 20 °С, так и при 50 °С: в целом, наблюдается повышение плотности жидкости, максимум на 4,1 %, обусловленное уплотнением ССЕ в ходе их перестройки, инициированной внесением ингибитора. Нефть м/р «Верхнесалатское» показала менее однозначный результат: т. к. данная нефть является легкой, при повышении температуры до 50 °С,

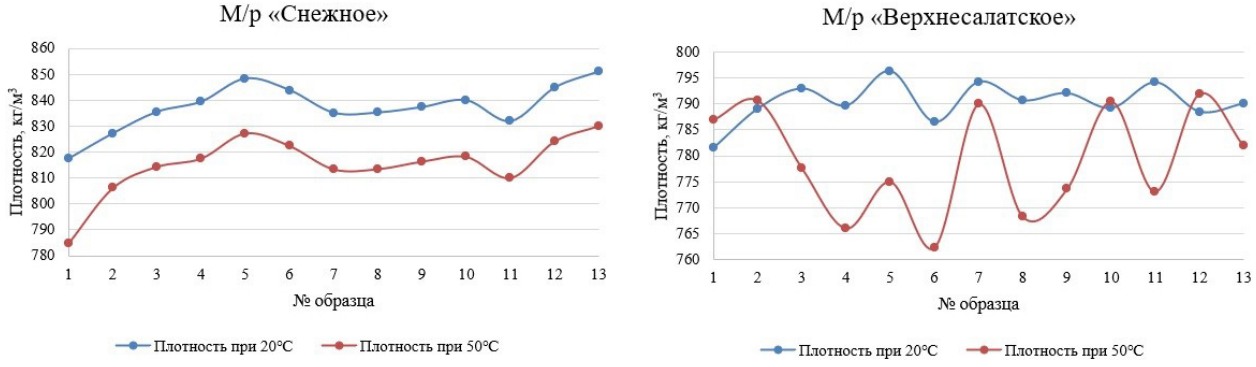


Рис. 1. *Изменение плотности нефти, где образец № 1 – холостая проба*

растворимость газообразных углеводородов снижается, начинается процесс выделения газа, что препятствует измерению реологических свойств нефти. При температуре 20 °С наблюдается повышение плотности, максимально на 2 %, которое также вызвано изменением строения ССЕ НДС.

Таким образом, внесение в НДС ингибиторов на основе природных нефтяных смол приводит к изменению строения сольватных оболочек ССЕ, их уплотнению, сопровождающемуся, как следствие, незначительным повышением плотности исследуемой нефти.

Список литературы

1. *Yen T. F. // Energy Sources, Part ARecovery, Utilization, and Environmental Effects, 1974. – V. 1. – № 4. – 447–463 p.*
2. *Кривцова К. Б. Влияние природных нефтяных смол на агрегативную устойчивость дисперсных систем лёгких и средних нефтей / К. Б. Кривцова, В. Е. Тарасов // 2022. – № 6. – С. 3–8. – EDN MTHGGR.*

ИЗМЕРЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ БЛИЗКОКИПЯЩЕЙ СИСТЕМЫ ГЕКСЕН-1 – ТРАНС-ГЕКСЕН-2

П. И. Кульчаковский[1,2], В. А. Мась[2], Я. И. Рожнева[2], Д. А. Ленев[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

Линейные α-олефины (ЛАО) нашли широкое применение в промышленности в производстве поверхностно-активных веществ, синтетических смазочных масел, пластификаторов, сомономеров при производстве полиолефинов и др. ЛАО с разной длиной цепи имеют разные рынки сбыта, отличающиеся разным наращиванием потребности. По этой причине технологии неселективной олигомеризации этилена, выход продуктов для которых подчиняется распределению Шульца-Флори, начали замещаться технологиями селективной олигомеризации. Наибольшее распространение получила технология синтеза гексена-1, который в значительных количествах (8–10 % масс) используется в качестве сомономера при производстве LLDPE [1].

Основным требованием к товарному гексену-1 является чистота выше 99 % масс. При этом наиболее распространенными примесями являются внутренние олефины, в частности транс-гексен-2. Типовым способом очистки является ректификация. В случае разделения изомеров, требуется большое количество теоретических тарелок, что обусловлено близким составом жидкой и равновесной паровой фазы.

Несмотря на то, что углеводороды хорошо описываются кубическими уравнениями состояния, такими как Peng Robinson, в наиболее полных базах данных термодинамических свойств (NIST TDE & DECHEMA [2]) отсутствуют результаты экспериментальных исследований парожидкостного равновесия (VLE). Таким образом, проведение данных исследований может помочь обосновать выбор уравнения состояния для описания системы разделения.

Исследование проводилось на автоматизированной установке для определения равновесий жидкость-пар PILODIST VLE 110 при постоянном давлении 1200 мбар абс для предотвращения влияния флуктуаций перепада атмосферного давления на температуру кипения смеси.

Для исследования были отобраны образцы гексена-1 (коммерчески доступный сополимер для производства LLDPE, 99,18 % масс.) и транс-гексен-2 (аналитический стандарт, Sigma Aldrich, 98,55 % масс.). Содержание компонентов образцов исходной смеси, жидкости и равновесного конденсата определялось методом газовой хроматографии на Agilent 7890A. Использование 100-метровой капиллярной колон-

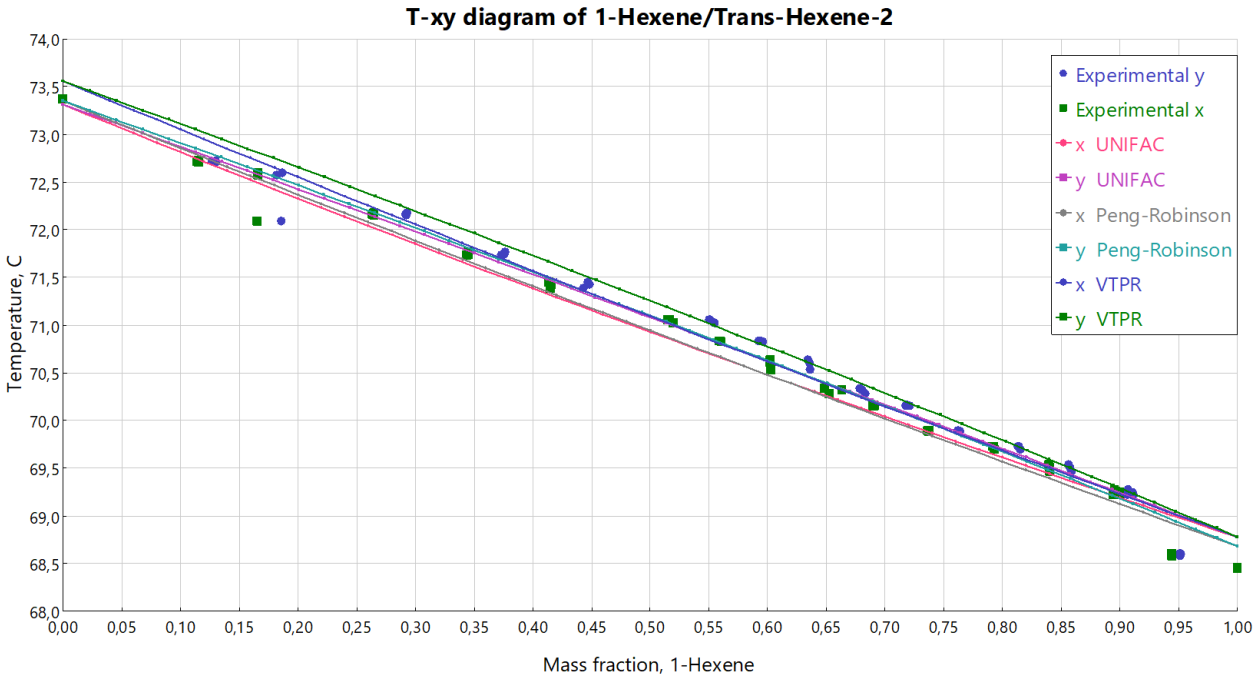


Рис. 1. *Расчетные и экспериментальные кривые T-x,y для системы гексен-1 – транс-гексен-2*

ки HP-1 способствовало оптимальному разделению близкокипящих веществ на хроматограмме.

Результаты измерений, а также расчетные кривые представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что измеренные точки хорошо ложатся на расчетные линии, отклонения носят не систематический характер, абсолютная погрешность по большинству точек температуры составляет менее 0,25С.

Расхождения могут быть обусловлены чистотой используемых компонентов, методологией исследования (качественный характер фиксации установившегося равновесия) и стандартной погрешностью метода ГХ (порядка 5 % отн.). Среднеквадратичное отклонение остатков меняется незначительно от 1,318 для Peng-Rob до 1,307 для UNIFAC.

Список литературы

1. *Kuhlmann S. PhD of technical sciences. Erlangen: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2006. – 163 p.*
2. *Данные организации German Society for Chemical Engineering and Biotechnology [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://i-systems.dechema.de/mixture.php, свободный (28.01.2023).*

ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА КАК ФАКТОР ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

В. П. Кутузова, Я. П. Морозова
Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, vasilina.kutuzova2000@mail.ru

Подвижность дизельного топлива (ДТ) при отрицательных температурах определяется низкотемпературными характеристиками, такими как: температура помутнения (Тп), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (Тз). Эксплуатация зимней

и арктической марок ДТ (ПТФ не выше –25 и –45 °С соответственно) позволяет обеспечить стабильную и бесперебойную работу техники в экстремальных условиях. Для достижения наилучших низкотемпературных характеристик в ДТ вводят депрессорные присадки. Использование депрессоров препятствует укрупнению и ассоциации кристаллов н-парафинов, входящих в состав топлив. Улучшение низкотемпературных свойств происходит за счёт адсорбции присадок на кристаллах н-парафинов или их совместной кристаллизации.

Из литературных данных известно, что качество и различные свойства, в том числе и низкотемпературные, нефтяных топлив также определяются содержанием в их составе гетероатомных соединений [1]. Влияние гетероатомных соединений на низкотемпературные свойства топлив изучено мало, поэтому данная тема представляет большой интерес.

Целью данной работы является оценка влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства образца ДТ для дальнейшей работы по исследованию влияния гетероатомных соединений на эффективность действия депрессорных присадок. Объектом исследования являются товарное ДТ и два различных депрессора.

Представленные выше низкотемпературные свойства: Тп, ПТФ, Тз исследуемого образца ДТ определяли в соответствии с требованиями [2]. Затем были введены две депрессорные присадки и аналогично определены характеристики полученных смесей. Полученные результаты представлены в Таблице.

Исходя из Таблицы, видно, что исследуемый образец ДТ соответствует арктической марке ДТ.

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных свойств образца ДТ и его смесей с присадками

Образец	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ДТ	–35	–45	–46
ДТ + присадка 1	–37	–45	–54
ДТ + присадка 2	–37	–45	–54

Добавление обеих присадок к образцу ДТ оказало значительный положительный эффект в отношении Тз (Тз снизилась на 9 °С).

Введение присадок в исследуемый образец топлива практически не оказало влияния в отношении ПТФ. Эффективность депрессорных присадок, т. е. восприимчивость ДТ к ним, определяется составом самого образца. Для исследования было использовано товарное ДТ, которое уже может содержать в своем составе различные примеси и присадки, вследствие чего дополнительное введение депрессора не оказало ожидаемого эффекта.

Таким образом, экспериментально установлено, что депрессорные присадки от разных производителей оказывают одинаковое влияние на низкотемпературные свойства исследуемого образца ДТ. Можно сделать вывод о том, что введение исследуемых депрессорных присадок положительно влияет только на Тп и Тз образца ДТ.

В качестве исследуемого образца на первом этапе работы было выбрано именно товарное топливо, т. к. в его составе практически не содержатся гетероатомные соединения после процесса гидроочистки. В дальнейшей работе планируется проведение исследования и изучение роли добавления в исследуемый образец индивидуальных гетероатомных соединений на низкотемпературные свойства и эффективность действия депрессорных присадок.

Список литературы

1. *Lei Yang, Shengqiang Wang, Ruicong Wang, Hongbing Yu, Selective Removal of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds from Transportation Diesel Fuels with Reactive Adsorbent, Chinese Journal of Chemical Engineering. – Vol. 21. – Issue 5. – 2013.*
2. *ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.*

ТЕНДЕНЦИИ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ НА ЕЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Т. А. Лакизо, Я. П. Морозова
Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, tal6@tpu.ru

Температурой застывания (Тз) дизельного топлива (ДТ) называется температура, при которой ДТ теряет подвижность при наклоне стандартной пробирки на 45° в течение одной минуты. Добавлением в ДТ депрессорных присадок (Add) можно добиться снижения Тз.

Целью работы является выявление тенденций влияния концентрации Add на Тз образца ДТ.

В ходе работы были приготовлены смеси прямогонного ДТ и трех разных Add в концентрации 0,5 у.е., 0,7 у.е., 1 у.е. 1,5 у.е. и 2 у.е. (за 1 у.е. была принята концентрация, рекомендованная производителем). Далее согласно методике, представленной в [1], была определена Тз образцов прямогонного ДТ и приготовленных смесей.

Полученные результаты представлены на рисунках 1-3.

Из рисунка 1 видно, что при увеличении концентрации Add № 1 Тз смеси снижается и достигает своего минимума при концентрации 1,5 у.е., дальнейшее увеличение концентрации Add № 1 нецелесообразно. Температурная депрессия составила 40 °С относительно исходного образца и 1 °С относительно образца с концентрацией, рекомендованной производителем. В этом случае ввиду низкой температурной депрессии, оптимальной является концентрация, рекомендованная производителем.

Из рисунка 2 видно, что наилучший результат наблюдается при использовании Add № 2 в концентрации 1,5 у.е. (данная концентрация является оптимальной). В этом случае температурная депрессия составила 37 °С относительно исходного образца и 7 °С относительно образца

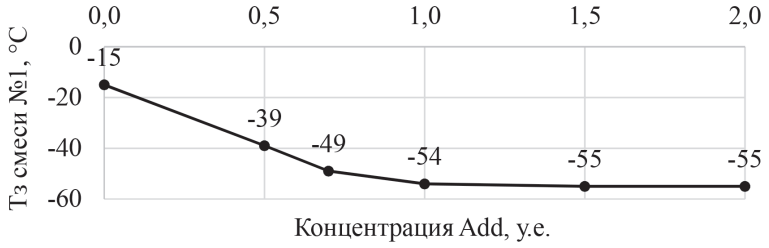


Рис. 1. *Результаты определения Тз смеси с Add № 1*



Рис. 2. *Результаты определения Тз смеси с Add № 2*

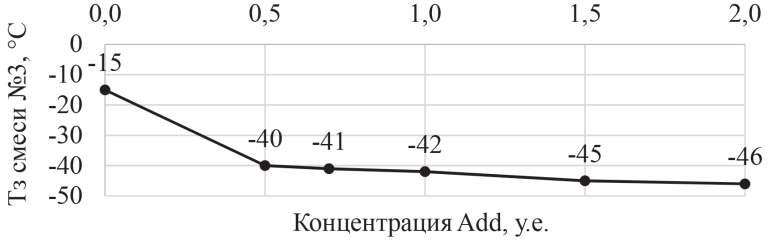


Рис. 3. *Результаты определения Тз смеси № 3*

с концентрацией Add, рекомендованной производителем.

Из рисунка 3 видно, что при увеличении концентрации Add №3 Тз смеси снижается и достигает своего минимума в исследуемом диапазоне при концентрации 2 у.е. Температурная депрессия составила 31 °С относительно исходного образца, 4 °С относительно образца с концентрацией, рекомендованной производителем, а также 1 °С относительно образца с концентрацией 1,5 у.е., поэтому концентрация 1,5 у.е. является оптимальной.

Использование всех Add позволило существенно снизить Тз ДТ. Для смеси с Add №1 оптимальной является концентрация, равная 1 у.е., для смесей с Add №2 и №3 – 1,5 у.е. Наилучший результат оказало добавление Add №1.

Список литературы

1. *ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. Дата введ. 1992-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 9 с. – Текст: непосредственный.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРОЛИЗНОГО ТОПЛИВА ИЗ ТКО

Е. А. Ложкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент В. М. Юрк
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, zhenjzhenj@yandex.ru

В настоящее время мир сталкивается с серьезными экологическими проблемами в области обращения и утилизации твердых коммунальных отходов (ТКО). В России большая часть отходов отправляется на полигоны для захоронения, в результате чего создается опасность загрязнения окружающей среды токсичными соединениями их разложения, а также выбросами биогаза. Одним из перспективных решений в области переработки ТКО является пиролиз. Целью настоящей работы являлась оценка возможности получения жидкого топлива из отходов ТКО на действующей установке пиролиза.

Для получения пиролизного топлива была подготовлена смесь отходов, состоящая из резины (40,9 % мас.), ТКО (40,9 % мас.), электронного лома (13,6 % мас.), изделий из ПВХ (4,6 % мас.). Поскольку существующая установка пиролиза спроектирована для переработки отходов РТИ, то около половины шихты составляли отходы резины. Переработка проводилась на опытно-промышленной установке, точном аналоге промышленного образца. Масса загрузки составила 7,34 кг. Пиролиз проводили при температуре 360 °С.

В результате пиролиза данной смеси были получены следующие продукты:

- неконденсируемые пиролизные газы – 6 %;
- жидкое углеводородное топливо:
  - легкая фракция (110–220 °С) – 18 %;
  - средняя фракция (220–320 °С) – 10 %;
  - тяжелая фракция (> 320 °С) – 29 %;
- твердый остаток – 37 %.

Объектом исследования являлись жидкие фракции, для которых были определены следующие физико-химические показатели: плотность по ГОСТ 3900-85, вязкость в соответствии с ГОСТ 33-2016, содержание воды пиролизного топлива по методу Дина-Старка в соответствии с ГОСТ 2477-65, содержание непредельных углеводородов по ГОСТ 2070-82 определением йодного числа. Результаты проведенных исследований приведены в таблице 1.

Как видно, легкая и средняя фракции почти полностью состоят из воды. При этом не наблюдается формирование эмульсий, что может говорить о наличии водорастворимых органических соединений в образцах. Ввиду того, что в шихте присутствует высокое количество серо- и хлорсодержащих отходов, в процессе пиролиза органические соединения с данными элементами переходят в жидкий продукт при конденсации, что вызывает резкий запах обоих образцов. В легкой фракции непредельные углеводороды отсутствуют, поскольку йодное число равно нулю. Средняя фракция содержит предельные на уровне дизельного топлива.

Таблица 1. Физико-химические свойства фракций пиролизного топлива из ТКО

Фракция	Плотность при 20 °С, г/см^3	Вязкость при 50 °С, мм^2/с	Йодное число, г йода на 100 г нефтепродукта	Массовая доля воды, %
Легкая фракция	0,9978	0,558	0,0	≈ 100
Средняя фракция	1,0042	0,612	4,32	91,17
Тяжелая фракция	–	–	–	26,26

По результатам анализов можно сделать вывод, что легкая и средняя фракция плохо подходят в качестве альтернативного топлива из-за высокого содержания воды и примесей.

Тяжелая фракция – это темная, густая жидкость, напоминающая мазут, содержание воды в ней гораздо меньше по сравнению с другими фракциями. В ней также отмечается присутствие твердых частиц сажи либо непрореагировавшей резиновой крошки, покрытых смолистыми веществами. Присутствие твердой примеси в составе продукта может быть связано с низкой температурой пиролиза.

Тяжелая фракция представляют куда больший интерес, как в качестве печного топлива, так и в качестве ценного источника углеводородного сырья, однако содержание воды осложняет его применение. Таким образом процесс получения жидкого топлива на рассматриваемой установке пиролиза из ТКО в смеси с отходами РТИ требует более тщательного подбора оптимальных условий. Также альтернативным вариантом может быть разработка методов переработки жидких продуктов пиролиза, которые должны включать в себя стадии обезвоживания.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ РАСХОДА СЫРЬЯ НА ГЛУБИНУ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТЕ

Д. М. Лукьянов, А. А. Алтынов
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, dml4@tpu.ru

Проблема рационального использования углеводородного сырья продолжает оставаться актуальной в связи с ростом доли трудноизвлекаемых запасов, смещением добывающих мощностей в северные широты и, как следствие, ростом себестоимости добычи сырья. Тем не менее, последнее десятилетие, несмотря на спад 2022 года, характеризуется ростом добычи природного газа.

Побочным продуктом, выделяемым при подготовке природного газа, является стабильный газовый конденсат (СГК). СГК может быть использован с целью получения автомобильного бензина переработкой его на цеолитном катализаторе (процесс цеоформинг). Отличительной особенностью цеоформинга является его рентабельность при небольших мощностях (30 тыс. тонн/год) [1].

В условиях процесса цеоформинга легкое углеводородное сырье переходит в газовую фазу и реагирует с образованием продуктов на твердой поверхности катализатора.

Целью данной работы является исследование влияние времени контакта СГК с катализатором в процессе цеоформинга на состав продуктов и глубину превращения сырья.

Переработка образца СГК выполнялась на лабораторной установке проточного типа, снабженной термоизолирующим шкафом с нагревающим элементом и холодильником сепаратором на выходе для продуктов реакции. Процесс проводился при постоянной температуре 400 °С и давлении 2,5 бар (изб.) в незначительном токе азота. Расход жидкого сырья регулировался плунжерным насосом. Для исследования влияния времени контакта на глубину переработки сырья была проведена серия экспериментов при объемном расходе жидкого сырья 0,33; 0,50; 0,67; 1,00; 1,50; 2,50 мл/мин.

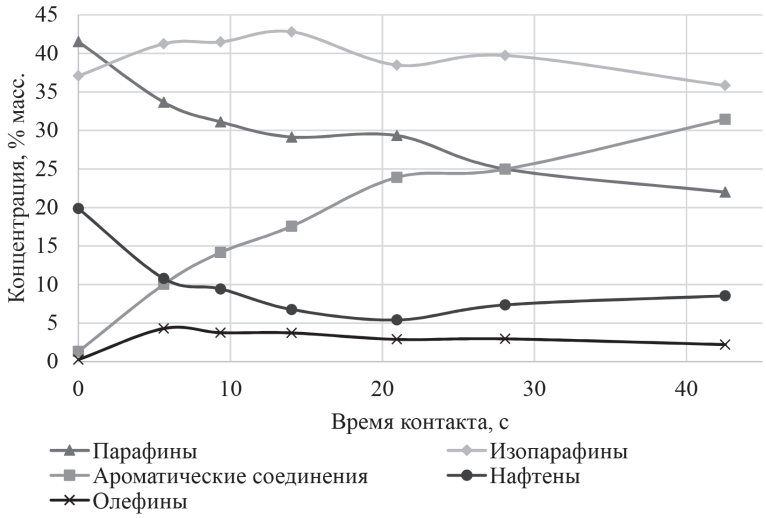


Рис. 1. *Влияние времени контакта на глубину превращения образца СГК в процессе цеоформинга*

Расчет времени контакта был проведен как отношение насыпного объема катализатора к объемному расходу газовой фазы.

Состав жидкой фазы, отделенной на выходе из реактора в стационарном режиме работы установки, определялся методом газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» в соответствии с методикой [2].

Зависимость концентрации углеводородов от времени контакта представлена на рисунке.

По результатам анализа полученных зависимостей можно наблюдать рост глубины переработки сырья, который выражается в снижении концентрации парафиновых и нафтеновых углеводородов, которые реагируют с образованием ароматических и изопарафиновых углеводородов. Концентрация олефиновых соединений практически не зависит от времени контакта и составляет 2–4 % масс., т. к. олефины являются промежуточными соединениями. Таким образом, основными реакциями в ходе цеоформинга являются реакции изомеризации и ароматизации сырья. Протекают также реакции крекинга с образованием олефинов и легких углеводородов, которые отделяется в виде газового потока после сепаратора.

Полученные кинетические кривые будут использованы при разработке групповой кинетической модели цеоформинга.

Список литературы

1. *Токарев Ю. И., Андреев Р. В. Малотоннажное производство нефтепродуктов для отдаленных нефтегазовых регионов РФ // «Экспозиция нефть и газ», 2014. – № 7 (39). – С. 46–47.*
2. *ГОСТ 32507-2013 «Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».*

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РАБОТЫ ЛИФТ-РЕАКТОРА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

У. В. Максимова
Научный руководитель – к.т.н., доцент В. А. Чузлов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, uvm1@tpu.ru

Каталитический крекинг – важнейший этап переработки нефти, в результате которого из вакуумного дистиллята получают бензин с высоким октановым числом [1, 2]. Побочными продуктами процесса являются легкие олефины.

В соответствии с прогнозом долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации [3], повышение эффективности установок каталитического крекинга является важной промышленной задачей. Математическое моделирование широко применяется для исследования процесса каталитического крекинга и улучшения технологии.

Целью работы является создание практического инструмента для эффективного управления промышленным процессом каталитического крекинга, при одновременном ограничении сложности модели и количества входных параметров, необходимых для расчета.

Моделирование реализовали в ПК ANSYS Fluent 2020 R2. В работе использовалась двухфазная трехмерная модель потока газ-твердое. Модель учитывала теплопередачу и химические превращения. Для описания движения газообразной и твердой фаз внутри реактора использовалась модель Эйлера. Геометрия лифт-реактора и его технологические параметры были взяты на основе данных с промышленной установки каталитического крекинга.

Моделирование осложняется сложным составом сырья, а также коксообразованием на поверхности катализатора, в результате которого уменьшается число активных центров. Для упрощения описания химических превращений компоненты объединили в группы и рассмотрели формализованные химические реакции (Рисунок 1). Чтобы учесть изменение активности катализатора, в схему превращений добавили реакции образования кокса. Расчет изменения концентраций компонентов при нестационарном режиме проводили для 100 секунд.

Процесс выходит на стационарный режим за 50 секунд. Дальнейшие расчеты по исследованию влияния технологических параметров были проведены для 50 секунд.

На рисунке 2 представлены векторы скоростей твердой и газовой фазы по объему реактора.

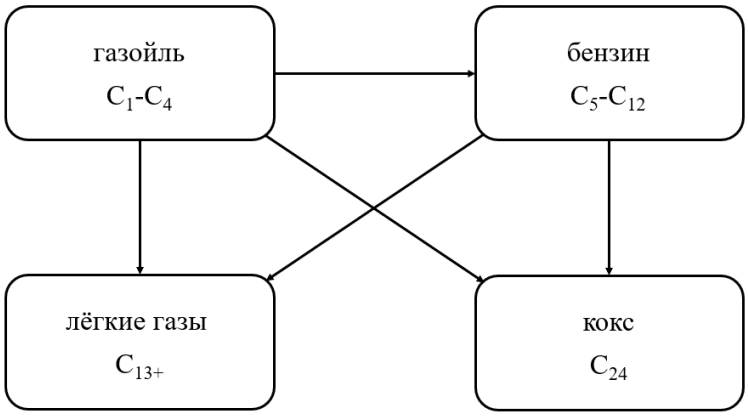


Рис. 1. *Формализованная схема превращений процесса каталитического крекинга*

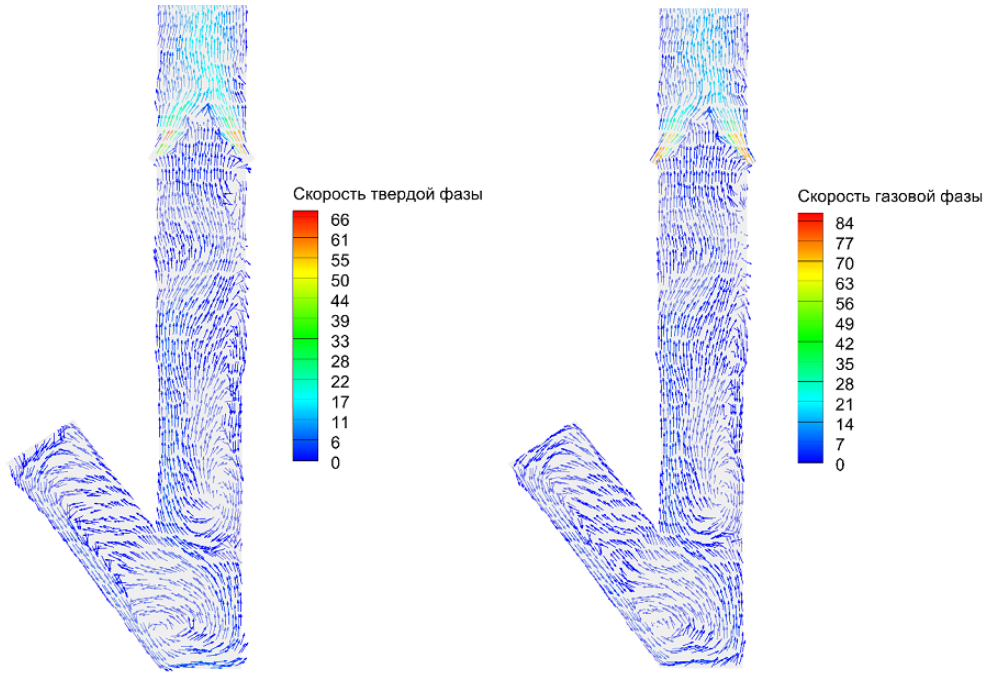


Рис. 2. *Векторы скоростей твердой и газовой фазы по объему реактора, м/с*

Список источников

1. *Ахметов С. А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов; Под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.*
2. *Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.*
3. *Прогноз долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2030 года // Правительство России URL: http://government.ru/news/12582/ (дата обращения: 10.02.2023).*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ И КОКСА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В. В. Мальцев, А. В. Пономаренко, Б. Д. Нафо
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, vvm63@tpu.ru

Целью работы является экспериментальное исследование состава и свойств высокомолекулярных нефтяных фракций и прогнозирование их влияния на показатели процесса каталитического крекинга с применением математической модели процесса [1].

Объектами исследования являются смеси вакуумного газойля и 20 % экстракта, 20 % гача дистиллятного и 20 % деасфальтизата.

В работе использованы ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51947-2002, ГОСТ 18995.2-73 для определения плотности, показателя преломления и содержания серы в смесевых нефтяных фракциях. Для определения компонентного соста-

Таблица 1. Состав и свойства потенциального сырья каталитического крекинга

Состав/свойство	ВГ+ГД	ВГ+ДА	ВГ+Э
Плотность при 20 °С, кг/м^3	0,887	0,911	0,921
Содержание серы, % мас.	0,805	1,031	1,10
Молекулярная масса, г/моль	400,6	309,8	363,6
Показатель преломления при 20 °С	1,4979	1,5111	1,5179
CA, %	18,43	25,02	26,32
CN, %	12,88	20,74	16,50
CP, %	68,69	54,25	57,19
RA	0,92	0,96	1,2
RN	0,8	1,05	1,05
RT	1,72	2,01	2,24
Содержание насыщенных УВ, % мас	78,0	58,9	57,7
Ароматические УВ, % мас.	18,0	37,0	36,4
Смолы	4,0	4,1	5,8

ва и молекулярной массы нефтяных фракций использован метод жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением с использованием установки «Градиент-М» и криоскопический метод с применением лабораторного оборудования КРИОН-1. Структурно-групповой анализ выполнен согласно ASTM D 3238 – 95 в соответствии с которым гипотетический вид средней молекулы представлен отношением количества ароматических (RA) и нафтеновых (RN) колец, а также содержанием углерода, находящегося в ароматических кольцах (CA %), в нафтеновых (CN %), в парафиновых цепочках (CP %)). В таблице 1 показаны физико-химические свойства, структурно-групповой и углеводородный составы нефтяных фракций.

Структурно-групповой анализ потенциального сырья процесса показал, что смесь вакуумного газойля и экстракта характеризуется наибольшим содержанием углерода в ароматических структурах и наибольшей степенью цикличности, общее число колец составляет 2,24 ед, при этом 1 ед – нафтеновые кольца. Смесь вакуумного газойля и гача дистиллятного характеризуется наибольшим содержанием углерода в парафиновых структурах и наименьшей степенью цикличности (1,72 ед.). Полученные значения согласуются с величинами плотности и молекулярной массы. При добавлении к вакуумному газойлю экстракта селективной очистки

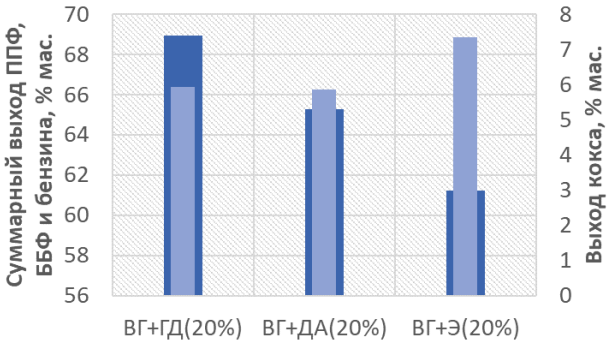


Рис. 1. *Влияние состава потенциального сырья процесса каталитического крекинга на выход целевых продуктов и кокса*

масел, содержание серы, плотность и показатель преломления фракции возрастают значительно.

На рисунке 1 представлены результаты прогнозных расчетов с применением математической модели процесса.

Прогнозные расчеты по модели показали, что вовлечение в переработку высокоароматизированного потока – экстракта селективной очистки масел способстует значительному величению выхода кокса (до 7,4 % мас), что приводит к снижению выхода целевых продуктов на 7,7 % мас. При переработке такого сырья потребуется значительная корретировка технологического режима.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-79-00238.

Список литературы

1. *Nazarova G. Yu., Ivashkina E. N., Ivanchina E. D., Mezhova M. Yu. // Catalysts, 2022. – Vol. 12. – № 1.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕПТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

К. Р. Марупова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В настоящее время производство экологически чистых моторных топлив выступает ключевым аспектом отечественной нефтепереработки. Согласно статистическим данным, а также прогнозу глобального спроса на нефтепродукты объем потребления автомобильных бензинов будет возрастать. Большинство стран мира непрерывно ужесточают требования к качеству автомобильных бензинов.

Ужесточение экологических требований приводит к необходимости корректировки углеводородного состава компонентов бензинов для снижения доли ароматических углеводородов за счет введения высокооктановых компонентов, не содержащих углеводороды ароматического ряда. Один из подобных способов переработки бензиновой фракции изложен в источнике [1].

Целью работы является проведение моделирования процесса изомеризации гептановой фракции и дальнейшая оценка адекватности модели.

В качестве объекта исследования выступает установка изомеризации гептановой фракции, предназначенная для переработки фракции

70–105 °С в метилциклопентан и разветвленные изомеры гептана (высокооктановый компонент автомобильных бензинов без содержания ароматических углеводородов).

Математическая модель позволяет определить зависимость выхода изомеризата от технологических параметров и состава сырья. Благодаря ей можно учитывать давление в системе и разбавление ВСГ, а также изменение температуры в ходе протекания процесса.

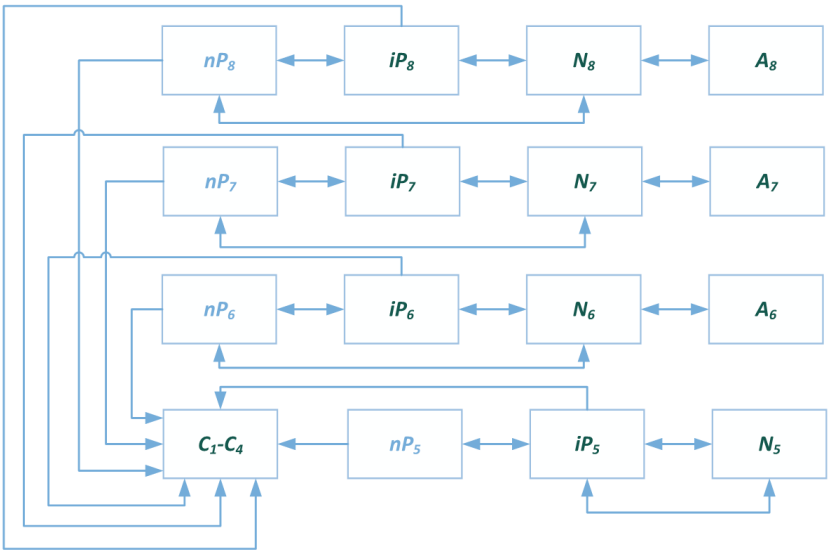


Рис. 1. *Формализованная схема химических превращений [2]*

C_1–C_4 – углеводородные газы; nP_5, nP_6, nP_7, nP_8 – нормальные парафины C_5, C_6, C_7, C_8; iP_5, iP_6, iP_7, iP_8 – изопарафины C_5, C_6, C_7, C_8; N_5, N_6, N_7, N_8 – нафтеновые углеводороды C_5, C_6, C_7, C_8; A_6, A_7, A_8 – ароматические углеводороды C_6, C_7, C_8

Таблица 1. Кинетические параметры основных реакций технологического процесса

Химическая реакция	k_0	E_a, кДж/моль
$nC_5 \rightarrow iC_5$	301,74	48,17
$nC_6 \rightarrow iC_6$	$1{,}87 \cdot 10^7$	84,83
$nC_7 \rightarrow iC_7$	30,51	39,74
$nC_8 \rightarrow iC_8$	4,38	15,24

Для реализации модели необходимо провести термодинамический и кинетический анализы. В ходе проведения термодинамического анализа осуществляется оценка свободной энергии Гиббса и теплового эффекта химических реакций процесса. На основе этого строится кинетическая схема (рисунок 1), включающая наиболее существенные химические превращения [2].

Решением обратной задачи по данным технологической установки определяются кинетические параметры основных химических реакций процесса, которые приведены в таблице 1.

Далее проводится оценка адекватности математической модели посредством сравнения расчетных значений с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2911.2022.4.

Список литературы

1. *Патент РФ RU 2408659 C1, 10.01.2011. Шакун А. Н. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C_7–C_8 парафиновые углеводороды // Патент России № 2408659, 2011. – Бюл. № 1.*
2. *Чузлов В. А. // Деловой журнал Neftegaz.ru, 2022. – Т. 130. – № 10. – С. 72–76.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМА

М. Е. Марченко, Е. В. Бешагина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Е. В. Бешагина

Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, tem3@tpu.ru

В настоящий момент в области нефтепереработки ориентирован на повышении глубины переработки нефти, но также растет тренд повышения качества нефтепродуктов в том числе и битумов дорожного назначения.

Одним из основных показателей, определяющих качество асфальтобетона в процессе эксплуатации, являются физико-химические свойства битума. Несмотря на то, что качество дорожных битумов хоть и соответствует свойствам битумов различных марок согласно ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия», но далеко от совершенства. Под влиянием внешних факторов (температура воздуха, вода, динамические нагрузки и т. д.) в битуме происходят необратимые процессы, приводящие к изменению его структуры и свойств и, как следствие, асфальтобетона и дорожного покрытия в целом.

Целью работы является получение дорожного битума с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с исходным битумом марки БНД 90/130.

С целью улучшения физико-химических свойств, исследуемых образцов битума марки БНД 90/130 был разработан метод смешения к битуму различных марок полипропилена.

В ходе экспериментов были использованы 6 различных марок полипропилена. Приготовление модифицированных битумов проводилось в производственно-исследовательской лаборатории участка первичной переработки нефти и получения битума НГДУ «Талаканнефть» ПАО «Сургутнефтегаз».

По исследуемым показателям все модифицированные битумы вошли в марку БНД 40/60. Данная марка используется для дорожных покрытий в II, III, IV зонах со среднемесячными температурами наиболее холодного времени

Таблица 1. Результаты экспериментов с добавлением 5 % марки полипропилена

№ п/п	Показатели	H007EX	H120GP	H085CE	H030GP	H0031BF	H033FF
2	Температура размягчения по КиШ, °С	55	56	54	54	55	51
3	ГПИ, 1/10 мм 25 °С	82	81	81	80	83	87
	0 °С	41	41	40	39	37	43
4	Температура хрупкости по Фраасу, °С	–31	–31	+30	–31	–30	–33
5	Растяжимость, см 25 °С	14	15	13	15	12	16
	0 °С	5,9	6,4	5,3	6,0	5,3	6,6
6	Время гомогенизации	70	20	85	60	85	55

года от –5 до –10 °С. И в дорожно-климатических зонах IV, V со среднемесячной температурой наиболее холодного времени года не ниже –5 °С.

В среднем для определения всех показателей битума расходовалось около 200 гр битума.

В ходе исследования были получены результаты, представленные в таблицах 1.

Исходя из полученных результатов при сравнении с паспортом БНД 90/130 получаем, что дуктильность всех полученных битумов уменьшается в 2 и больше раз. Наибольшее уменьшение на 8,4 см (на 70 %) наблюдается у модифицированного битума на основе марки H030GP. Наименьшее изменение претерпел битум с маркой H007EX. У данного битума показатель дуктильности составляет 5,4 см (на 55 % меньше, чем у исходного битума). Для остальных уменьшение показателей составило: с маркой H031BF на 7,1 см (59 %), с маркой H085CE на 7,2 см (60 %), с маркой H033FF на 7,5 см (63 %), с маркой H120GP на 7,8 см (65 %).

Проанализировав результаты, полученные при добавлении 5 % масс полипропилена, можно сделать вывод, что по исследуемым показателям все модифицированные битумы по ГОСТ 22245-90 подходят под марку БНД 40/60.

Список литературы

1. *Золотарёва В. А., Беспалова П. А. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве. PIARC-AIPCR / Пер. с франц. – Харьков: Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ДЕТОНАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТЕ

А. В. Матвеев, А. А. Алтынов, М. В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, Томск, avm109@tpu.ru

Октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ) является наиболее важным показателем качества автомобильного бензина [1]. Продукты переработки стабильного газового конденсата (СГК), полученные в процессе цеоформинга, могут быть использованы для полноценного производства автомобильного бензина. СГК получают как побочный продукт подготовки газа.

В работе при помощи программных продуктов «UniChrom» и «Compounding» [2] на основании анализа результатов определения детального углеводородного состава были рассчитаны ОЧИ продуктов переработки СГК на цеолите, полученных при варьировании технологических

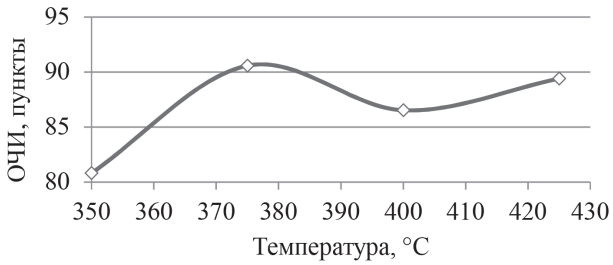


Рис. 1. *Зависимость ОЧИ от температуры*

параметров процесса, таких как температура, давление и расход. Итоговые данные представлены на рисунках 1–3.

Из рисунка 1 можно видеть, что с ростом температуры наблюдается тенденция увеличения ОЧИ. Это объясняется ростом скорости химических реакций, приводящих к получению продуктов с более высоким ОЧИ (реакции крекинга с последующим образованием ароматических углеводородов перераспределением водорода в олефинах).

Что касается влияния давления (рисунок 2), можно наблюдать, что при росте давление ОЧИ продуктов линейно снижается. Влияние давления объясняется подавлением реакций крекинга.

По данным рисунка 3 можно видеть, что зависимость ОЧИ от расхода сырья имеет параболический характер. Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом: при увеличении расхода сырья, время контакта сырье/катализатор недостаточно для протекания

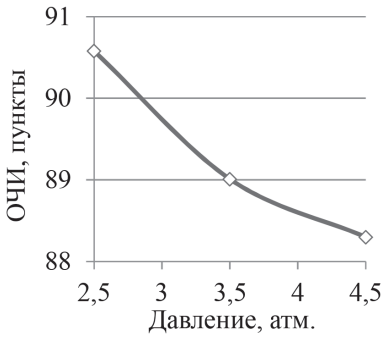


Рис. 2. *Зависимость ОЧИ от давления*

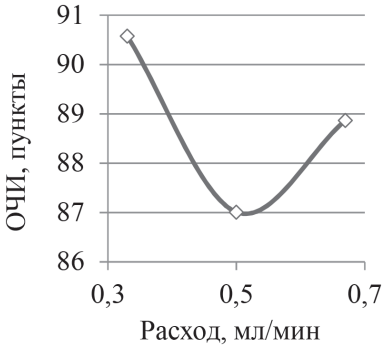


Рис. 3. *Зависимость ОЧИ от расхода*

реакций крекинга, с последующим образованием ароматических углеводородов, что приводит к снижению ОЧИ. Однако времени контакта достаточно для протекания реакций изомеризации, что при дальнейшем увеличении расхода сырья приводит к росту ОЧИ.

Список литературы

1. *Hassan Al-Haj Ibrahim // Correlation Between the Octane Number of Motor Gasoline and Its Boiling Rang., 1996 https://www.researchgate.net/publication/235432724_Correlation_Between_the_Octane_Number_of_Motor_Gasoline_and_Its_Boiling_Range.*
2. *Киргина М. В. Оптимизация рецептур смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Деловой журнал Neftegaz.RU, 2019 – № 9. – С. 70–74.*

ЦЕОЛИТЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФУРАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ БИОМАССЫ

Е. С. Матвеенко
Научный руководитель – д.х.н., директор института химии Т. А. Кремлева
ФГАО ВО Тюменский государственный университет, Институт химии
Перекопская 15а, t.a.kremleva@utmn.ru

В настоящее время уделяется большое внимание поиску альтернативных источников углеводородов и получению ценных продуктов без использования нефти. С точки зрения «Зеленой химии» релевантной является химическая конверсия лигноцеллюлозной биомассы или молекул-платформ, полученных из нее [1]. Такой молекулой является фуран, который образуется в процессе каталитического пиролиза биомассы и за счет его олигомеризации может служить источником ценных углеводородов: алкенов или аренов, в зависимости от дальнейшего превращения [2]. Первостепенное значение в реализации этого процесса играют цеолиты ввиду наличия уникальных свойств: сильной кислотности по Бренстеду, формаселективности, гидрофобности и термической стабильности [3]. В данной работе проведено изучение продуктов олигомеризации фурана на цеолитах HFER, HBEA, HZSM-5 с различным мольным соотношением кремния к алюминию, определены основные характеристики катализаторов, влияющие на селективность процесса. Определены морфологические, текстурные и кислотные свойства цеолитов, выявлены особенности протекания олигомеризации фурана, сделаны предположения о влиянии топологии и кислотных свойств цеолитов на путь каталитической реакции (табл. 1.).

Состав продуктов олигомеризации идентифицирован методом пиролитической газовой хроматографии с масс-детектором и подтвержден результатами УФ-спектроскопии. Спектральные методы подтверждают селективность катализаторов HZSM-5 в отношении ароматических углеводородов.

По совокупности изученных факторов – размера пор, площади удельной поверхности и количества кислотных центров, установлено, что среди рассмотренных катализаторов цеолит HZSM-5-30 с 10-кольцевой структурой обладает максимальной сорбционной способностью и имеет максимальное количество Бренстедовских кислотных центров, что делает его эффективным в процессе олигомеризации фурана с последующим образованием соединений ароматического ряда в регионе температур 300–600 °С.

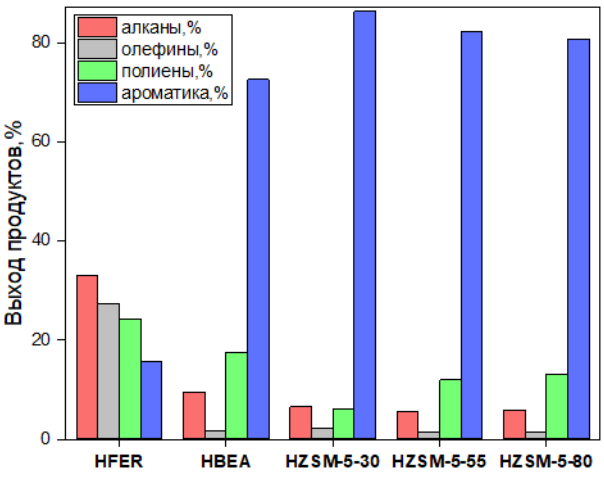


Рис. 1. *Распределение продуктов пиролиза фурановых олигомеров, образовавшихся в присутствии разных цеолитов*

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов

Топология	SiO_2/Al_2O_3	$V_{эя}$ (A^3)	$V_{микро}$ ($см^3/г$)	S_{BET} ($м^2/г$)	БКЦ (мкмоль/г)	ЛКЦ (мкмоль/г)
HFER	20	1979,32+21,13	0,130	255,0+3,23	683+44	20+2
HBEA	25	4219,57+37,01	0,244	455,0 +7,54	692+11	441+28
HZSM-5-30	30	5126,57+62,11	0,116	335,96+7,26	1013+59	251+29
HZSM-5-55	55	5343,66+49,59	0,110	369,06+8,46	574+9	184+10
HZSM-5-80	80	5344,35+36,42	0,110	353,23+8,46	392+13	114+2

Список литературы

1. *Sheldon R. A. // ACS Sustain. Chem. Eng., 2018. – V. 6. – P. 4464.*
2. *Uslamin E. A., Luna-Murillo B., Kosinov N., Bruijnincx P. C. A., Pidko E. A., Weckhuysen B. M., Hensen E. J. M. // Chemical Engineering Science, 2018. – 35 p.*
3. *Aho A., Kumar N., Eranen K., Salmi T., Hupa M., Murzin D. Y. // Fuel, 2008. – V. 87. – P. 2493.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ УЗЛА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

К. Ю. Мельников
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kym8@tpu.ru

Каталитического риформинга является ведущим процессом современной нефтехимической промышленности, в ходе которого производят высокооктановые компоненты для моторных топлив.

Благодаря повышению содержания ароматических соединений в риформате достигается высокое октановое число. В настоящее время из-за ужесточения экологических норм, производство риформата серьезно осложнено.

По этой причине, чтобы производить экологичное топливо, необходима значительная модернизации морально устаревших производств. Нефтеперерабатывающие предприятия пытаются найти такие технологические параметры, которые позволят снизить долю бензола в составе продукта без серьезной потери в качестве.

Для решения подобного уровня проблем существует математическое моделирование. Такой метод позволяет совершенствовать технологию производства, путем нахождения оптимальных параметров, которые позволят более эффективно использовать сырье.

Сырьем для каталитического риформинга являются бензиновые фракции первичной перегонки нефти, состав которых зависит от цели процесса, так если необходимо получить индивидуальные арены, то используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62–85 °C), C_7 (85–105 °C) и C_8 (105–140 °C). Если же необходимо получить высокооктановый бензин, то используют фракцию C_7–C_9 с соответствующей ей температурой 85–180 °C [1].

Конструкция технологической установки каталитического риформинга зависит от способа регенерации используемого катализатора. В данной работе будет рассмотрена установка полурегенеративного типа, так как она является самой распространенной на предприятиях в России. Работа такого типа установок осуществляется при следующих параметрах: давление до 3 МПа, температура 480–530 °C, используются катализаторы на основе платины, на носителе – Al_2O_3. При этом достигается выход риформата до 88 % масс., а октановое число в интервале от 95 до 100 (по исследовательскому методу).

Повышая температуру процесса, увеличиваются скорость протекания всех реакций, в том числе реакций ароматизации парафинов и нафтенов, благодаря которым происходит увеличение октанового числа выходящего риформата. Однако также увеличивается и скорость нежелательной реакции гидрокрекинга, в ходе которой происходит закоксовывание катализатора.

При снижении давления в реакционной зоне увеличивается селективность процесса, в следствие чего выход риформата и водорода увеличивается, при этом снижается выход легких углеводородов. Стоит заметить, что при понижении давления также увеличивается скорость коксования и дезактивации катализатора.

Еще одной регулируемой характеристикой является объемная скорость подачи сырья. Объемную скорость и температуру реакционной зоны обычно используют для определения октанового числа риформата. Так при увеличении объемной скорости подачи, будет увеличиваться температура, при которой мы будем получать продукт соответствующего качества.

Чтобы увеличить мощность установки риформинга, необходимо увеличить температуру реакционной зоны, либо уменьшить объемную скорость подачи сырья. Следует учитывать, что при скорости ниже 0,75 $час^{-1}$ имеется высокая вероятность неравномерного распределения реакционной смеси внутри слоя катализатора, что

в свою очередь ведет к повышению коксообразования [2].

Во время работы установки объем катализатора постоянен, поэтому объемная скорость может быть изменена путем изменения скорости потока сырья.

Процесс риформинга с технологической и химической точек зрения чрезвычайно сложен, так что в настоящее время решить такие задачи позволяют современные средства моделирования с использованием программных комплексов – HYSYS и UniSim Design. Программное обеспечение позволяет моделировать процессы как в стационарном, так и в динамическом режиме, среди них процесс дистилляции, сепарации, риформинга, теплообмена и многие другие. Установлено, что полученные с помощью таких программ модели обеспечивают реалистичные результаты и справляются с различными ситуациями, такими как опорожнение или переполнение сосуда, а также обратный поток.

Моделирование процесса риформинга осуществляется в несколько последовательных этапов:

- Выбор исходных компонентов и уравнений для расчёта их свойств.
- Формирование технологической схемы и её расчёт.
- Вывод результатов.

Список литературы

1. *Зайлалова В. Р. Химия нефти и газа. Учебное пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2014. – 132 с.*
2. *Ахметов С. А. Технология переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2012. – 672 с.*

ТОЧНОСТЬ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА

И. С. Михеев, Т. Ю. Железнова, 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.ru

Важнейшей эксплуатационной характеристикой товарного автомобильного бензина является детонационная стойкость, которая оценивается октановым числом (ОЧ). Стандартный метод определения ОЧ бензина заключается в проведении испытаний на одноцилиндровом четырехтактном двигателе внутреннего сгорания с переменной степенью сжатия (ГОСТ 8226-2016, ГОСТ 511-2015). Метод основан на сравнении интенсивности детонации испытуемого топлива с интенсивностью детонации первичной эталонной смеси изооктана с *н*-гептаном. Недостатками этого способа являются длительность и трудоемкость анализа, необходимость использования эталонных смесей [1]. Расчет значения октанового числа бензина является альтернативным путем. Установлены корреляции между ОЧ бензина с его фракционным составом, плотностью, давлением насыщенных паров [2, 3]. Созданы математические модели, позволяющие предсказать ОЧ бензина на основе данных о его компонентом составе и ОЧ компонентов с учетом неаддитивности при смешении [3, 4]. Однако выше описанные способы расчета являются либо очень неточными, либо требуют использования обширных баз данных. В связи с этим использование метода ИК-спектроскопии в сочетании с математической обработкой спектральных данных для экспрессной оценки детонационной стойкости бензинов представляет интерес.

Целью работы является оценка точности способа расчета октанового числа товарного автомобильного бензина с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии ближнего диапазона в сочетании с методом множественной линейной регрессии в варианте непрямой градуировки (МЛР-2).

В качестве объектов анализа в работе использовали автомобильные бензины, приобретенные на автозаправочных станциях г. Омска. Октановые числа образцов, определенные по исследовательскому методу (ИОЧ), составляли 92 и 95 пунктов. Зарегистрированы ИК-спектры бензинов в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ (ИК-Фу-

рье-спектрометр «ФТ-801», Россия). ИК-спектры образцов в области 850–650 $см^{-1}$ представлены на рисунке 1.

Модель множественной линейной регрессии строили на нескольких аналитических частотах спектра (ν_1 = 692, ν_2 = 727, ν_3 = 743, ν_4 = 768, ν_5 = 793 $см^{-1}$) при фиксированном объеме обучающей выборки. Проверку адекватности модели осуществляли с помощью процедуры кросс-валидации, рассчитывали относительную погрешность эксперимента δ, %. В качестве действительного значения величины ИОЧ образца бензина принимали результат определения ИОЧ на лабораторной одноцилиндровой установке.

С помощью метода МЛР-2 найдены регрессионные коэффициенты в уравнении, связывающем значение ИОЧ товарного автомобильного бензина с *i*-ым значением абсорбционности бензина на *j*-ой частоте ИК-спектра поглощения.

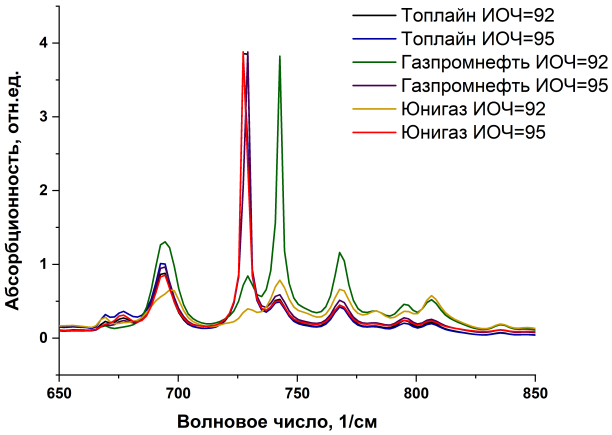


Рис. 1. *ИК-спектры товарных автомобильных бензинов*

Установлено, что метод МЛР-2 позволяет рассчитать октановое число товарного автомобильного бензина с ИОЧ 92–95 пунктов с δ ≤ 5 %.

Список литературы

1. *Романова Р. Г., Ситдиков Р. Р. // Вестн. технолог. ун-та, 2017. – Т. 20. – № 11. – С. 40–44.*
2. *Рао П. // Нефтегазовые технологии, 2007. – № 7. – С. 103–109.*
3. *Смышляева Ю. А., Иванчина Э. Д., Кравцов А. В., Зыонг Ч. Т., Фан В. // Известия Томск. политехн. ун-та, 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 75–80.*
4. *Albahri T. A. // Ind. Eng. Chem. Res., 2003. – V. 45. – № 3. – P. 657–662.*

ПАРАМЕТРЫ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

Я. П. Морозова[1], М. В. Киргина[1,2]

Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет

ypm2@tpu.ru

Депрессорные присадки не всегда оказывают выраженный эффект на низкотемпературные свойства дизельного топлива (ДТ). Добавление одного и того же депрессора к образцам топлива значительно различающимся по фракционному и углеводородному составу может оказывать положительный, отрицательный эффект, а также вовсе не влиять на низкотемпературные характеристики ДТ. В большей степени данное явление зависит от содержания в составе топлива н-парафиновых и ароматических углеводородов [1], а также гетероатомных соединений.

В целях выявления закономерностей влияния состава ДТ на эффективность действия депрессоров были проведены исследования по контролируемому изменению состава топлива путем введения в него индивидуальных углеводородов различных классов. В качестве углеводородов были взяты два ароматических углеводорода различной структуры (тетралин и толуол), а также н-парафиновые углеводороды с различным количеством атомов углерода (гекса- и гептадекан, доко- и генейкозан).

По результатам исследований были установлены следующие закономерности влияния

состава ДТ на эффективность действия депрессорных присадок:

1) Положительное влияние на эффективность действия депрессоров оказывает содержание в составе ДТ тяжелых н-парафинов (на примере генейкозана и докозана) в небольших количествах.

2) Н-парафины средней молекулярной массы (на примере гептадекана) повышают эффективность действия депрессорных присадок.

3) Содержание в составе ДТ легких н-парафинов (на примере цетана) и ароматических углеводородов (на примере толуола и тетралина) оказывает негативное влияние на эффективность действия депрессоров.

4) Содержание менее полярных ароматических углеводородов (на примере толуола) в составе ДТ оказывает менее выраженный негативный эффект на действие депрессора чем содержание более полярных (на примере тетралина).

Эффект связанный с полярностью ароматических углеводородов можно объяснить следующим образом: полярный тетралин более активно взаимодействует с депрессором и снижает его эффективность в отношении н-парафинов, т.к. его дипольный момент почти в 2 раза выше дипольного момента толуола.

Эффект добавления н-парафиновых углеводородов связан с механизмом действия депрессорных присадок: депрессор может начать действовать только при появлении начальных центров кристаллизации. При добавлении тяжелых н парафинов, в первую очередь происходит их кристаллизация, вследствие чего присадка начинает действовать, и эффективнее замедлять рост кристаллов и предотвращать застывание топлива. В случае высокого содержания тяжелых н-парафинов в составе ДТ происходит снижение эффективности действия присадки из-за невозможности оказать действие на такое количество зарождающихся кристаллов. Стоит отметить, что негативное влияние на низкотемпературные свойства ДТ тяжелых н-парафинов в больших концентрациях также может быть обусловлено крайне неудовлетворительными низкотемпературными характеристиками данных соединений.

Влияние гетероатомных соединений, а именно азот- и серосодержащих, в составе ДТ на эффективность действия депрессоров на данный момент подробно не изучено. Однако, исходя из работы [2], следует, что введение азотистых оснований и сероароматических концентратов в состав нефти положительно влияет на низкотемпературные свойства исследуемых образцов. В данном случае рассматриваемые добавки сами служат депрессорами, что связано с их полярностью. Таким образом, логично предположить, что введение в состав ДТ гетероатомных соединений может оказать положительное влияние на низкотемпературные характеристики, но в отношении полярной депрессорной присадки, напротив, ожидается негативное влияние. Выявление данных закономерностей в процессе исследования.

Исследование выполнено в рамках проекта Минобрнауки № FEMN-2022-0003 «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии для устойчивого развития инфраструктуры терито-рий Крайнего Севера и Арктики».

Список литературы

1. *Богданов И. А., Морозова Я. П., Алтынов А. А., Киргина М. В. Исследование взаимодействия депрессорных присадок и углеводородов, входящих в состав прямогонных дизельных топлив // Технологии нефти и газа, 2022. – № 1 (138). – С. 13–18.*
2. *Влияние нефтяных гетероатомных соединений на структурно-реологические свойства нефти / И. В. Прозорова, Ю. В. Лоскутова, Е. Ю. Коваленко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ, 2009. – № 3 (75). – С. 96–102.*

ВАРИАЦИИ СОСТАВА ДОБЫВАЕМОЙ НЕФТИ В ПРЕДЕЛАХ ОДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ю. А. Муравская
Научный руководитель – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Ю. П. Туров
БУ ВО Ханты-Мансийского автономного округа-Югры «Сургутский государственный университет»
628412, Россия, г. Сургут, проспект Ленина, 1, Julia_Kartyukova@mail.ru

Сведения о составе извлекаемого нефтяного флюида позволяют решить ряд практических задач уже на этапе разработки залежи. Изучая химический состав углеводородов и пластовых вод можно определить естественные режимы залежей и детализировать геологическое строение как эксплуатируемых, так и разрабатываемых месторождений.

В представленной работе приведены результаты исследования образцов нефти девяти продуктивных нефтяных скважин Угутского месторождения. Отбор проб (всего 21 проба) проводился ежегодно в период с 2018 по 2022 годы. Исходные образцы нефти были разделены методом адсорбционной колоночной хроматографии на 4 фракции: насыщенные, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (SARA-анализ). В последующем состав фракций насыщенных и ароматических соединений детально изучали методом ГХ/МС (Shimadzu GCMS TQ-8040, Япония). Идентификация углеводородов проводилась по полным масс-спектрам, а также с использованием результатов, полученных методами селективной ионной регистрации с использованием информации о временах удерживания и последовательности выхода изомеров из хроматографических колонок, имеющейся в литературе [1]. Динамика изменения состава отслеживалась по относительным количественным содержаниям индивидуальных углеводородов и рассчитанным по ним геохимическим индексам.

Установлено, что внутрилабораторная воспроизводимость результатов, рассчитанная по относительным содержаниям н-алканов, изопреноидов и вычисленных геохимических коэффициентов не выходит за пределы 6 % отн.

В приведенной таблице 1 приведены значения геохимических индексов, рассчитанных по усредненным относительным содержаниям индивидуальных изопреноидов и н-алканов в образцах нефти из 9 скважин Угутского месторождения.

На основании полученных данных можно сделать заключение о широком диапазоне вариаций изомерного состава нефти Угутского месторождения. Широта вариаций состава может быть объяснена как сложностью геологического строения данного месторождения, так и влиянием техногенных процессов, сопровождающих процесс разработки и добычи нефтяных углеводородов.

Таблица 1. Сопоставление значений геохимических индексов, рассчитанных по усредненным относительным содержаниям изопреноидов и н-алканов в образцах нефти 9 скважин Угутского месторождения

Индекс	Место пробоотбора								
	Скв. 1	Скв. 2	Скв. 3	Скв. 4	Скв. 5	Скв. 6	Скв. 7	Скв. 8	Скв. 9
Pr/Ph	0,67	0,72	0,75	0,72	0,76	0,72	0,76	0,79	0,76
TAR	0,89	0,41	0,46	0,80	0,74	1,02	2,27	1,15	0,39
Pr/C_{17}	0,54	0,52	0,53	0,77	0,72	0,92	0,71	0,68	0,59
Ph/C_{18}	0,80	0,78	0,74	1,13	1,03	1,23	0,88	0,85	0,82
K (I)	0,67	0,65	0,63	0,94	0,87	1,07	0,80	0,76	0,71
CPI	0,93	0,97	0,94	0,93	0,90	0,91	0,94	0,94	0,90
CPI (1)	0,90	0,93	0,90	0,89	0,87	0,89	0,90	0,91	0,90
CPI (2)	1,03	1,02	0,99	1,04	0,99	1,01	1,03	1,08	1,04
OEP (1)	0,71	0,74	0,73	0,70	0,69	0,70	0,68	0,72	0,73
OEP (2)	0,70	0,75	0,71	0,69	0,68	0,68	0,68	0,68	0,73
Wax	0,50	0,66	0,65	0,55	0,55	0,46	0,32	0,47	0,67

Список литературы

1. *Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 475 с.*

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

С. Н. Муратова, М. В. Ламок
Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
проспект Ленина 43а, snm16@tpu.ru; mvl19@tpu.ru

С каждым годом стремительно ухудшается экологическая ситуация, заканчиваются мировые запасы нефти, растёт количество автомобильного транспорта и цены на традиционное топливо. В связи с этим всё острее становится вопрос о применении альтернативных видов топлива, в том числе производимых из сырья растительного или животного происхождения, то есть биотоплива, в частности биодизельного топлива. Одним из недостатков такого топлива, является его ограниченный срок хранения.

Данная работа посвящена исследованию изменения свойств биодизельного топлива, полученного из рапсового масла при различной температуре хранения (30 °С, 20 °С, –10 °С). Биодизельное топливо в работе было синтезировано из рапсового масло по методике, представленной в [1].

Стабильность биодизельного топлива изучалась на протяжении 5 месяцев. Для исследования были выбраны такие важные свойства топлива как плотность, вязкость, температура помутнения (Тп) и температура застывания (Тз). Результаты изменения этих свойств с течением времени представлены на Рисунках 1, 2 и в Таблице 1.

Анализируя плотность биодизельного топлива, можно заметить, что с течением времени плотность образцов, хранящихся при различных условиях, в первые три месяца изменялась незначительно. Тогда как на пятый месяц хранения она начала уменьшаться, что будет благоприятно сказываться на характеристиках топливной смеси.

Также из представленных данных видно, что кинематическая вязкость, с течением времени изменяется неравномерно, то понижаясь, то повышаясь.

Из результатов, представленных в Таблице 1, следует, что температура застывания с течением времени для образцов, хранящихся при нормальных и холодных условиях, изменяется незначительно, в то время как для образца, хранящегося в тепле, увеличивается. Температура помутнения для всех образцов изменяется незначительно.

Таким образом, можно заключить, что наиболее сильно изменились свойства образца биодизельного топлива, хранящегося в тепле при температуре 30 °С.

Таблица 1. Низкотемпературные характеристики

Условия хранения	Тп, °С	Тз, °С	Условия хранения	Тп, °С	Тз, °С
Дата 10.2022			Дата 12.2022		
При 30 °С	–4	–13	При 30 °С	–3	–14
При –10 °С	–3	–13	При –10 °С	–3	–15
При 20 °С	–3	–14	При 20 °С	–3	–14
Дата 11.2022			Дата 02.2023		
При 30 °С	–3	–13	При 30 °С	–4	–10
При –10 °С	–3	–13	При –10 °С	–4	–14
При 20 °С	–2	–13	При 20 °С	–5	–14

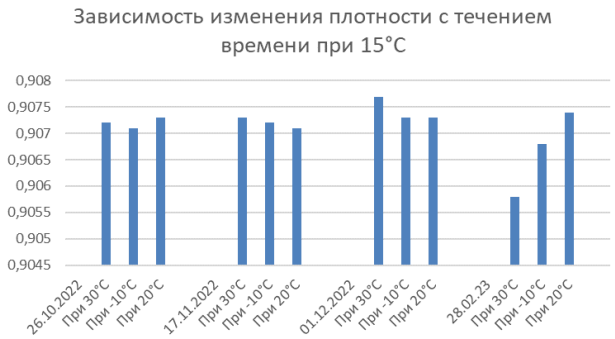


Рис. 1. *Изменение плотности при 15 °С, г/см³*

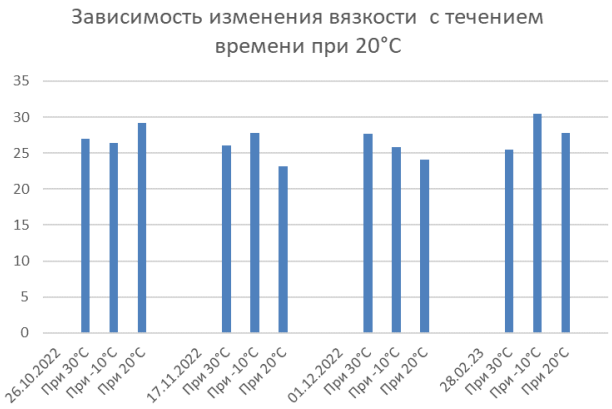


Рис. 2. *Изменение вязкости при 20 °С, мм²/с*

Список литературы

1. *Белозерцева Н. Е., Соснина Д. В., Бальжанова А. Т., Богданов И. А., Киргина М. В. Исследование влияния параметров синтеза биодизельного топлива реакцией переэтерификации на выход и ключевые характеристики продукта // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПБ., 2021. – С. 23–29.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НЕФТЕПРОВОДОВ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ

Е. С. Мухина, Н. С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, esm25@tpu.ru

Обеспечение непрерывной транспортировки нефти и нефтепродуктов по трубопроводам является одной из значимых задач устойчивого развития нефтяной промышленности.

При анализе литературы в области транспорта нефти и нефтепродуктов по трубопроводам и данных по эксплуатации трубопроводов на месторождении выявлено, что наибольшее влияние на срок службы трубопроводов и выход их строя оказывает коррозия стенок трубопроводов.

Физико-химические процессы, протекающие при коррозии, поддаются управлению в реальном режиме эксплуатации трубопровода без остановки перекачки нефти и нефтепродуктов путем добавления в поток нейтрализаторов и ингибиторов.

В настоящее время для управления различными процессами в режиме реального времени в нефтяной отрасли используются цифровые двойники. Цифровые двойники, в основу которых заложены математические модели протекающих физико-химических процессов, показывают высокую точность расчетов и оперативность в оптимизации и управлении процессами.

Целью данной работы является разработка методики прогнозирования технического состояния нефтепроводов на основе математической модели процесса коррозии.

На первоначальном этапе разработки математической модели были проанализированы литературные данные о механизмах коррозии [1, 2], составы и свойства нефти одного из месторождений РФ, характеристики материалов, из которых изготовлены трубопроводы.

На основе полученной информации сформирована схема превращений в процессе коррозии, включающая электрохимическую коррозию, сероводородную коррозию и углекислотную коррозию. Предложенная схема превращений позволяет учесть изменяющийся состав нефти, а именно содержание в ней коррозионно-активных соединений, что позволит применять мето-

дику при разной степени обводненности нефти, содержании кислорода, сероводорода и углекислого газа.

Математическая модель процесса коррозии записывается в виде системы дифференциальных уравнений.

$$\begin{cases}
\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 C_2^2 - k_3 C_1 C_4 - k_4 C_1 C_5 C_2 \\
\frac{dC_2}{dt} = -2k_1 C_1 C_2^2 - 2k_2 C_6^4 C_3 C_2^2 - k_3 C_1 C_4 - k_4 C_1 C_5 C_2 \\
\frac{dC_3}{dt} = -2k_2 C_6^4 C_3 C_2^2 \\
\frac{dC_4}{dt} = -k_3 C_1 C_4 \\
\frac{dC_5}{dt} = -k_4 C_1 C_5 C_2 \\
\frac{dC_6}{dt} = k_1 C_1 C_2^2 - 4k_2 C_6^4 C_3 C_2^2 \\
\frac{dC_7}{dt} = 4k_2 C_6^4 C_3 C_2^2 \\
\frac{dC_8}{dt} = k_3 C_1 C_4 \\
\frac{dC_9}{dt} = k_4 C_1 C_5 C_2 \\
\frac{dC_{10}}{dt} = k_1 C_1 C_2^2 + k_3 C_1 C_4 + k_4 C_1 C_5 C_2
\end{cases}$$

Для реагирующих веществ приняты следующие индексы: 1 – Fe; 2 – H_2O; 3 – O_2; 4 – H_2S; 5 – CO_2; 6 – $Fe(OH)_2$; 7 – $Fe(OH)_3$; 8 – FeS; 9 – $FeCO_3$; 10 – H_2.

Разработанная математическая модель реализована в виде компьютерной программы и может применяться в качестве цифрового инструмента для прогнозирования скорости коррозии и технического состояния трубопроводов, а также для определения оптимального количества нейтрализаторов и ингибиторов, которое необходимо подавать в трубопровод для снижения скорости коррозии в реальном времени, что позволит продлить срок службы трубопроводов и снизить расходы на дорогостоящие нейтрализаторы и ингибиторы коррозии.

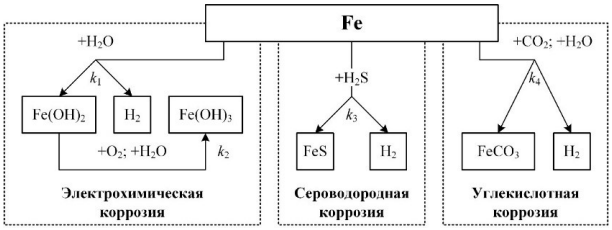


Рис. 1. *Схема превращений в процессе коррозии*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ НЕФТЯНОЕ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО/БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО ИЗ ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

А. И. Наурусов, И. А. Богданов
Научный руководитель – ассистент ОХИ ИШПР ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ain12@tpu.ru

Биодизель является альтернативным видом топлива, состоящим из моноалкильных эфиров жирных кислот, полученных реакцией переэтерификации при химическом взаимодействии растительного масла или животных жиров со спиртом. Биодизель является проверенным видом топлива с более чем двадцатилетней историей эксплуатации в Европе и США [1].

В данной работе был синтезирован биодизель, в качестве сырья было использовано отработанное масло, полученное с одного из предприятий общественного питания г. Томска.

Синтез биодизеля был проведен согласно методике, представленной в [3]. Выход по маслу составил 67,84 % масс.

Далее из полученного биодизеля и зимнего дизельного топлива, приобретенного на одной из розничных АЗС г. Томска, были приготовлены 6 образцов состава: B – 100 % об. биодизельного топлива; D – 100 % об. дизельного топлива; B5 – 5 % об. биодизельного топлива и 95 % об. дизельного топлива; B10 – 10 % об. биодизельного топлива и 90 % об. дизельного топлива; B15 – 15 % об. биодизельного топлива и 85 %

Таблица 1. Характеристики топливных смесей

Характеристика	B	D	B5	B10	B15	B20
Плотность при 15 °С, г/см^3	0,888	0,826	0,829	0,830	0,838	0,841
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	15,660	3,569	4,428	4,888	5,330	5,477
Температура помутнения, °С	–4	–35	–33	–32	–31	–30
Температура замерзания, °С	–9	–61	–58	–55	–53	–48

Таблица 2. Требования, предъявляемые к дизельному топливу

Характеристика	Летнее топливо	Межсезонное топливо	Зимнее топливо	Арктическое топливо
Плотность при 15 °С, г/см^3, не более	0,863	0,863	0,843	0,833
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с, не более	3,0–6,0	3,0–6,0	1,8–5,0	1,5–4,0

об. дизельного топлива; B20 – 20 % об. биодизельного топлива и 80 % об. дизельного топлива.

Для полученных образцов были определены следующие характеристики: плотность, кинематическая вязкость, температура помутнения, температура застывания. Результаты представлены в таблице 1.

Технические требования к товарному дизельному топливу согласно [2] представлены в таблице 2.

Таким образом, согласно [2], топливные смеси состава B5 и B10 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к зимней марке дизельного топлива по исследуемым характеристикам. Дальнейшее увеличение содержания биодизеля приводит к увеличению кинематической вязкости и плотности. Так, смеси состава B15 и B20 уже соответствуют требованиям, предъявляемым к межсезонной марке дизельного топлива. Кроме того, с увеличением содержания биодизеля в смесях уменьшается устойчивость смеси к отрицательной температуре.

Список литературы

1. *Мазанов С. В. Изобарная теплоемкость реакционной смеси и технологические закономерности получения биодизельного топлива в суб- и сверхкритических флюидных условиях в проточном реакторе в присутствии гетерогенного катализатора: дис. на соискание канд. техн. наук: 01.04.14. / Мазанов Сергей Валерьевич. – Казань: 2015 – 170 с.*
2. *ГОСТ 305-2013. Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия. Diesel fuel. Specifications. – М.: Стандартинформ, 2013. – 12 с.*
3. *Белозерцева Н. Е., Соснина Д. В., Бальжанова А. Т., Богданов И. А., Киргина М. В. Исследование влияния параметров синтеза биодизельного топлива реакцией переэтерификации на выход и ключевые характеристики продукта // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПБ., 2021 – С. 23–29.*

ВЛИЯНИЕ БИЦИКЛИЧЕСКОГО АРОМАТИЧЕСКОГО УГЛЕВОДОРОДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

А. О. Новопашин, Я. П. Морозова
Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР Я. П. Морозова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, aon6@tpu.ru

Дизельное топливо (ДТ) широко распространено на территории Российской Федерации и используется в качестве топлива для грузового, железнодорожного транспорта, военной и сельскохозяйственной техники. В регионах страны с суровым климатом для работы двигателей требуется ДТ с низкотемпературными характеристиками, которые позволят топливу не застывать. Самым оптимальным и менее затратным способом добиться улучшения низкотемпературных характеристик ДТ является добавление депрессорных присадок. Однако состав ДТ влияет на эффективность действия добавляемых в него присадок. Так, в работе [1] установлено, что в большей степени эффективность действия присадок зависит от содержания в составе топлива ароматических соединений, а также их строения и полярности.

Целью данной работы является исследования влияния содержания нафталина в составе ДТ на эффективность действия присадки. В ходе работы были определены низкотемпературные характеристики (температура помутнения – Тп, температура застывания – Тз и предельная температура фильтруемости – ПТФ) образца ДТ и образца ДТ с добавлением депрессорной присадки (ДП). Полученные результаты представлены в Таблице.

Исходя из Таблицы можно видеть, что исследуемый образец ДТ соответствует летней марке топлива. Добавление депрессорной присадки положительно влияет на все низкотемпературные характеристики. Снижение ПТФ (ΔПТФ = 8 °С) позволяет улучшить марку образца до межсезонной.

Далее к смеси ДТ с ДП добавили бициклический ароматический углеводород – нафталин в концентрациях 1, 3, 5 и 10 % об. от объема ДТ. Затем были определены низкотемпературные характеристики полученных смесей. Результаты представлены на Рисунке.

Исходя из данных, приведенных на Рисунке, видно, что добавление нафталина снижает эффективность действие присадки. Стоит отметить, что при добавлении 1, 3 и 5 % об. наблюдается незначительное снижение эффективности действия присадки, а при увеличении концентрации до 10 % об. происходит резкое ухудшение (значения Тп, ПТФ и Тз повысились на 20, 29 и 32 °С соответственно, относительно значений смеси ДТ с ДП).

Полученный эффект объясняется полярностью нафталина, ведь его дипольный момент равен 0. Нафталин практически не взаимодействует с ДП, т.к. депрессоры не восприимчивы к ароматическим углеводородам без боковых

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных характеристик образца ДТ и смеси ДТ с ДП

Образец	Тп	ПТФ	Тз
ДТ	–5	–11	–13
ДТ + ДП	–10	–19	–23

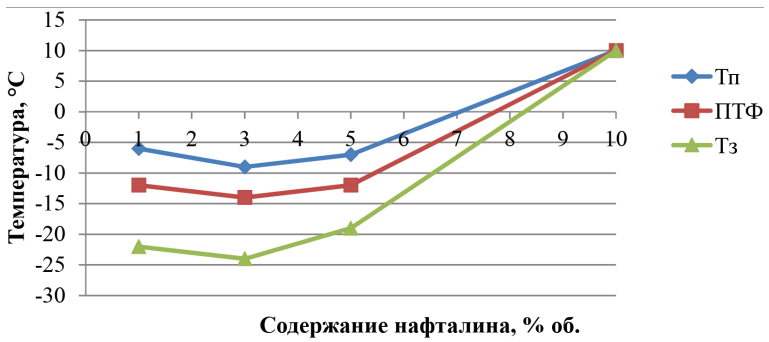


Рис. 1. *Зависимость низкотемпературных характеристик от содержания нафталина в смеси*

парафиновых цепей и с большим количеством колец.

Таким образом, установлено, что на эффективность действия депрессора добавление непополярного ароматического углеводорода оказывает негативное влияние.

Список литературы

1. *Богданов И. А., Морозова Я. П., Алтынов А. А., Киргина М. В. Исследование взаимодействия депрессорных присадок и углеводородов, входящих в состав прямогонных дизельных топлив // Технологии нефти и газа, 2022. – № 1 (138). – С. 13–18.*

СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, ОККЛЮДИРОВАННЫХ АСФАЛЬТЕНАМИ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТИПА

Д. В. Остапенко[1], Е. Р. Буцыкина[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Т. В.Чешкова

*[1]Институт химии нефти СО РАН
634055*

*[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, darya.ostapenko@icloud.com*

Введение

Асфальтены – сложные макроструктуры, состоящие из конденсированных полициклических ароматических соединений и алкильных цепей, которые в своем составе могут содержать от C_{30} до C_{40} атомов углерода. Длинные алкильные цепи способны сворачиваться в пространстве, образовывая полые «ячейки», в которые могут «захватываться» низкомолекулярные структуры. Блокированные (окклюдированные) молекулы в значительной степени защищены от влияния каталитических, микробиальных и химических процессов, протекающих в нефтяной системе, что делает их полезными геохимическими маркерами для характеристики условий осадконакопления материнских пород, отслеживания путей миграции нефтей и выявления процессов их преобразований в коллекторе [1]. Для характеристики окклюдированных соединений широко применяют реакции окисления асфальтенов различными химическими реагентами.

В работе приведены данные о составе соединений, захваченных полыми ячейками макромолекулярной структуры асфальтенов нефтей Усинского (нафтено-ароматическая) и Крапивинского месторождений (метано-нафтеновая), с использованием в качестве окислителя перекиси водорода в присутствии уксусной кислоты.

Методическая и экспериментальная части работы

Асфальтены осаждали 40 кратным количеством н-гексана, промывали в аппарате Сокслета н-гексаном до обесцвечивания стекающего растворителя. Для удаления соосожденных соединений асфальтены экстрагировали горячим ацетоном. Не экстрагируемый остаток (далее асфальтены) окисляли смесью перекиси водорода и уксусной кислоты в течение 24 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Продукты реакции отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Органическую фазу отделяли, сушили над Na_2SO_4 и разделяли 40 кратным избытком н-гексана на растворимые и нерастворимые компоненты. Растворимые компоненты анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Thermo Scientific DFS [2].

Обсуждение результатов

По данным ГХ-МС анализа в составе продуктов окисления исследуемых асфальтенов присутствуют насыщенные и ароматические углеводороды и гетероорганические соединения, представленные нормальными и разветвленными алканами (C_{14}–C_{33} и Pr/Ph), C_{15}–C_{29} н-алкилциклогексанами, C_{27}, $C_{29–33}$ гопанами, C_{17}–C_{19} фенилалканами, C_0–C_3 нафталинами и сложными эфирами карбоновых кислот.

Особенностью асфальтенов усинской нефти (АУН) является наличие в составе их окклюдированных соединений 1-алкенов с четным числом атомов углерода в цепи C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24}, н-алкилциклопентанов C_{15}–C_{24}, стеранов C_{27}–C_{29}, н-алкилбензолов C_{14}–C_{24}, н-алкилтолуолов C_{17}–C_{20}, н-алкилксилололов C_{17}–C_{20} и C_0–C_1 фенантренов, а особенностью окклюдированных соединений асфальтенов крапивинской нефти (АКН) – наличие триметилалкилбензолов C_{13}–C_{16}.

Среди окклюдированных сложных эфиров АУН и АКН идентифицированны метиловые эфиры гекса- и октадекановой кислот (C_{16} и C_{18}), изопропиловые эфиры тетра- и гексадекановой кислот (C_{14} и C_{16}), бутиловые эфиры кислот состава C_{16}, C_{18}, гексиловый и октиловый эфир кислоты состава C_{18}. В составе АКН дополнительно установлен диоктиловый эфир гександионовой кислоты.

Результаты проведенного исследования показывают, что, состав соединений, окклюдированных макромолекулами асфальтеновых компонентов, зависит от химической природы нефти. Отличительной особенностью нефти нафтено-ароматического типа является присутствие в составе их асфальтенов окклюдированных олефинов, более широкого набора моно и полициклоалканов, моно- и полициклических ароматических углеводородов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки высшего образования РФ.

Список литературы

1. *Koolen H. H. F., Gomes A. F., De Moura L. G. M., Marcano F., Cardoso F. M. R., Klitzke C. F., Wojcik R., Binkley J., Patrick J. S., Swarthout R. F., Rosa P. T. V., Gozzo F. C. // Fuel, 2018. – V. 220. – P. 717–724.*
2. *Сергун В. П., Мин Р. С. // Нефтехимия, 2012. – Т. 52. № 2. – С. 86–91.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СОВРЕМЕННЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ХИМРЕАГЕНТОВ-ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

К. Х. Паппел
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник А. Р. Ракитин
АО «ТомскНИПИнефть»
г. Томск, пр. Мира, д. 72 nipineft@tomsknipi.ru

В настоящее время большинство нефтяных месторождений России находятся на поздней стадии разработки, с обводненностью добываемой продукции свыше 80 % [1]. При этом затраты на отделение воды и солей составляют значительную часть операционных расходов на подготовку нефти.

Скважинная жидкость в большинстве случаев представляет собой устойчивую водонефтяную эмульсию, стабильность которой обусловлена присутствием в нефти природных поверхностно-активных веществ: асфальтенов и смол. Наиболее распространенным методом разрушения стойких эмульсий является применение химреагентов-деэмульгаторов (ДЭ) [2], от эффективности которых критически зависит нормальный режим работы всего объекта добычи.

Эффективность и технологические свойства товарной формы ДЭ определяются активной основой и добавками. На сегодняшний день поставщики предлагают десятки марок ДЭ, при этом не раскрывая точный состав и указывая в сопроводительной документации требования и нормы с широким диапазоном значений. Контроль качества не позволяет в условиях месторождения выполнять полный комплекс испытаний для определения эффективности, поскольку является трудоемким процессом. В связи с этим приобретают актуальность экспрессные физико-химическое методы контроля для подтверждения постоянства химического состава деэмульгаторов.

Таблица 1. Основные полосы поглощения в ИК-спектрах активной основы деэмульгаторов

Функциональная группа	Положение, $см^{-1}$	Тип колебаний
CH_2–OH Гидроксил	3490–3450	валентные OH
O–CH_2–CH(CH_3) Пропокси-группа	2975, 2900 1373, 1013	валентные CH_3 деформационные CH_3
O–CH_2–CH_2 O–CH_2–CH(CH_3) Этокси- и пропокси-группы	2931, 2863 1456, 1347 1298–1248 1100–1085, 932–926	валентные CH_2, CH деформационные CH_2/CH_3 валентные C–C–O валентные C–O–C

В работе получены инфракрасные (ИК) спектры 25 образцов ДЭ отечественного производства. Измерения проводились в режиме поглощения относительно воздуха в диапазоне 4000–650 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ и усреднением по 4/64 сканам на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5, оборудованном приставкой МНПВО (ZnSe). Для каждого образца измерены спектры товарной формы и активной основы после выдерживания в течение 2 ч при 105 °C.

При высушивании товарных форм химреагентов в спектрах пропадают полосы поглощения воды, метанола и ароматических соединений, являющихся типичными растворителями для активной основы промышленных ДЭ: валентные и деформационные колебания OH-группы воды и метанола при 3400 $см^{-1}$ и 1650/1030 $см^{-1}$; валентные и деформационные колебания C–H ароматического кольца при 3100–3000 $см^{-1}$ и 730/695 $см^{-1}$, соответственно. По типу растворителя ДЭ можно разделить на водно-спиртовые, ароматические либо смешанные, что влияет на межфазовое распределение.

Интерпретация спектров активной основы приведена в таблице. Все исследованные образцы состоят из блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена состава H[–O–CH_2–CH_2]$_x$[–O–CH_2–CH(CH_3)]$_y$OH с различным отношением x/y и длиной полимерной цепочки. В некоторых случаях обнаружены добавки Неонола АФ 9-12 и сложных эфиров.

По отношению площадей пиков валентных колебаний связей C–H в метиленовой и метильной группах ДЭ были ранжированы в порядке увеличения доли оксида этилена в активной основе. В свою очередь, отношение площадей области валентных колебаний C–H и пика валентных колебаний концевых O–H пропорционально количеству звеньев в полимере. Таким образом, ИК-спектр является уникальной характеристикой ДЭ, позволяя получить практически важную информацию о составе товарной формы и структуре активной основы. Данная информация может лечь в основу экспрессного метода качественного и количественного анализа химического состава ДЭ.

Список литературы

1. *Корякин В. Н., Аминев М. Х., Змеу А. А. Технология уменьшения обводненности продукции доказала свою эффективность, но нуждается в дальнейших испытаниях // Нефть России, 2011. – № 8. – С. 86–88.*
2. *Ahmed M. Al-Sabagh , Nadia G. Kandile, Mahmoud R. Noor El-Din. Functions of Demulsifiers in the Petroleum Industry // Separation Science and Technology, 2011. – № 46. – P. 1144–1163.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ПО УРАВНЕНИЮ ПЕНГА-РОБИНСОНА С УЧЕТОМ ПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

М. Ю. Патрихин
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, typ11@tpu.ru

Уравнение состояния Пенга-Робинсона – модификация уравнения Ван-дер-Ваальса, связывающая основные термодинамические параметры реального газа за счёт введения дополнительного объёмозависимого кубического трёхчлена, учитывающего межмолекулярные взаимодействия в реальном газе [1].

Уравнение Пенга-Робинсона чаще всего используется для расчета двухфазного равновесия углеводородных смесей с определением доли отгона и составов газа и углеводородного конденсата. Однако в 1976 году авторами оригинальной статьи была предложена методика расчета трехфазного равновесия для расчета доли и состава водной фазы, в которой растворяются полярные компоненты [2]. Наибольшую ценность имеет расчет метанола, который добавляется в природный и попутный нефтяной газ в процессе подготовки и распределяется во всех трех фазах, преимущественно в водной. Несмотря на существование более современных термодинамических пакетов для расчета водометанольных смесей, в частности CPA, пакет Peng Robinson до сих пор используется как наиболее универсальный и быстрый.

Расчет углеводородных смесей с водной фазой по уравнению состоянию Пенга-Робинсона чаще всего осуществляется в программных моделирующих комплексах, таких как Aspen Hysys и UnisimDesign. Однако, на данный момент существует сложность в работе с данными лицензируемыми импортными программными комплексами, что создает предпосылки к созданию собственного расчетного программного комплекса.

В работе проводилась разработка математического аппарата для расчета составов смесей по уравнению Пенга-Робинсона на языке программирования Python.

Для расчета фазового и компонентного состава углеводородных смесей использовалось уравнение Пенга-Робинсона [2].

Сравнение составов и долей фаз написанной на Python программы и рассчитанных в Hysys приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение расчетов по Пенгу-Робинсону в Hysys и в Python

Параметр	Газовая фаза		δ, %	Жидкая фаза		δ, %	Водная фаза		δ, %
	Python	Hysys		Python	Hysys		Python	Hysys	
Доля в смеси	0,9423	0,9426	0,03 %	0,0574	0,0571	0,51 %	0,0003	0,0003	1,21 %
Температура, °C	минус 8,5								
Давление, кПа	6000								
Состав, мол. доля:									
N2	9,94E–04	9,95E–04	0,1 %	1,45E–04	1,45E–04	0,04 %	3,45E–06	4,93E–06	30,0 %
CO2	6,83E–03	6,83E–03	0,1 %	6,14E–03	6,14E–03	0,02 %	7,08E–04	8,75E–04	19,0 %
CH4	0,8921	0,8919	0,0 %	0,3615	0,3614	0,04 %	4,21E–05	3,86E–05	9,0 %
C2H6	5,32E–02	5,32E–02	0,1 %	0,0952	0,0952	0,00 %	3,32E–07	2,94E–07	13,0 %
C3H8	2,99E–02	2,99E–02	0,1 %	0,1573	0,1574	0,02 %	9,20E–09	7,82E–09	17,7 %
i-C4H10	6,11E–03	6,12E–03	0,1 %	0,0679	0,0680	0,06 %	3,46E–11	2,81E–11	23,1 %
n-C4H10	6,81E–03	6,83E–03	0,3 %	0,1036	0,1038	0,18 %	7,07E–11	5,75E–11	22,9 %
i-C5H12	1,75E–03	1,76E–03	0,4 %	0,0558	0,0560	0,31 %	3,25E–13	2,52E–13	28,8 %
n-C5H12	1,28E–03	1,29E–03	0,4 %	0,0535	0,0536	0,25 %	3,29E–13	2,55E–13	29,1 %
n-C6H14	7,53E–04	7,60E–04	0,8 %	0,0822	0,0827	0,59 %	3,58E–15	2,64E–15	35,6 %
H2O	4,53E–05	4,09E–05	10,8 %	4,54E–05	4,55E–05	0,12 %	0,6720	0,6763	0,6 %
CH3OH	2,78E–04	3,35E–04	17,0 %	0,0165	0,0156	5,74 %	0,3273	0,3228	1,4 %

В последующих работах планируется разработка программного кода для расчета других термодинамических пакетов, расчет термодинамических характеристик потока – энтальпия, энтропия, теплоемкость и т. д., а также полноценного интерфейса для расчета процессов двух- и трехфазной сепарации в статическом и динамическом режимах.

Список литературы

1. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.*
2. *Peng D. Y., Robinson D. B. // The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1976. – Т. 54. – № 5. – С. 595–599.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АСФАЛЬТЕНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

П. В. Поваляев[1,2], Е. В. Францина[1,2], В. В. Аркаченкова[1,2]

Научный руководитель – д.т.н., заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли А. Я. Пак[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pvp13@tpu.ru

[2]Сургутский государственный университет
628403, Россия, г. Сургут, пр. Ленина 1

Синтез углеродных наноструктур (УН) является чрезвычайно актуальным, ввиду того что углеродные наноструктуры различной морфологии привлекают огромное внимание благодаря своим необычным свойствам и большому потенциалу применения. Например, УН нашли свое применение в изготовлении эластичных композитов и гибких электродов, также благодаря физико-химическим свойствам УН широко используются в электронике, катализе и фотоэлектронике [1, 2]. На сегодняшний день известно несколько методов синтеза УН: термический отжиг наноалмазов, химическое осаждение из газовой фазы, пиролиз и плазменный синтез. В большинстве методов для синтеза УН прибегают к использованию коммерческого углерода, что в некоторой степени приводит к повышению стоимости синтеза, но при этом обеспечивается чистота получаемого продукта. Данная работа посвящена плазменной переработке асфальтеносодержащих отходов с получением углеродных наноструктур различной морфологии.

Для проведения плазменной переработки асфальтеносодержащих отходов использовался безвакуумный электродуговой реактор постоянного тока, отличающийся от своих аналогов низкими временными и энергетическими затратами, необходимыми для проведения синтеза. Помимо этого, благодаря особенностям методики переработки, предотвращается окисление образца путем самоэкранирования реакционной зоны, выделяющимися газами CO и CO_2 [3].

При проведении исследования по плазменной переработке асфальтеносодержащих отходов, использовались отходы различного происхождения: а) асфальтены выделенные из битума природного происхождения; б) асфальтены полученные с использованием технологии SDA; в) асфальтены выделенные из битума кармальского месторождения с использованием SARA-анализа. Полученные образцы были проанализированы методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100F (рис. 1).

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, а, б, в) исследуемый материал характеризуется присутствием нескольких кристаллических углеродных наноструктур: нанотрубок (1), нанолуковиц (2) и полиэдрического графита (3). Типы частиц идентифицированы в соответствии с известными представлениями о данных морфологических типах. Таким образом, методом плазменной переработки асфальтеносодержащих отходов получены углеродные наноструктуры различной морфологии, такие материалы относятся к классу углеродных графитоподобных материалов. Многообразие полученных частиц можно объяснить природным происхождением исходного сырья, что вызыва-

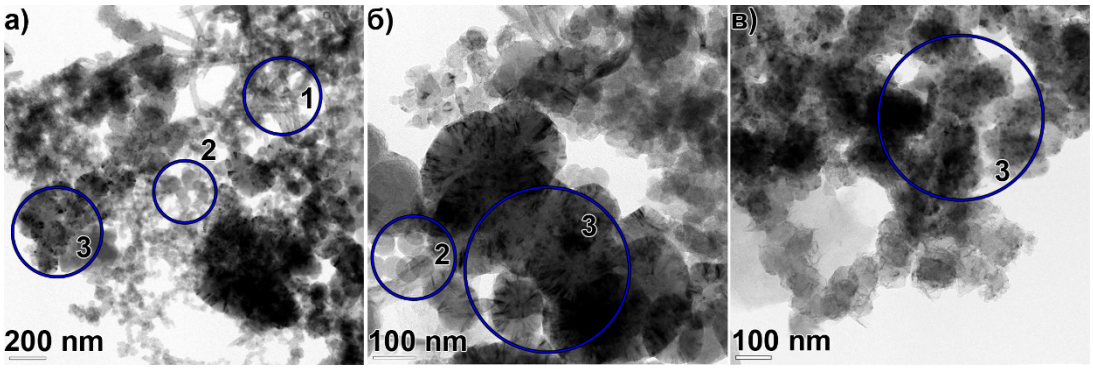


Рис. 1. *Результаты просвечивающей микроскопии, обзорные снимки образцов полученных*

ет неоднородность и наличие в нем различных примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в Сургутском государственном университете и Томском политехническом университете.

Список литературы

1. *Dhand V., Yadav M., Kim S. H., Rhee K. Y. A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high- performance energy storage material // Carbon. Elsevier, 2021. – Vol. 175. – P. 534–575.*
2. *Giubileo F., Di Bartolomeo A., Sarno M., Altavilla C., Santandrea S., Ciambelli P., Cucolo A. M. Field emission properties of as-grown multiwalled carbon nanotube films // Carbon. Elsevier, 2012. – Vol. 50. – № 1. – P. 163–169.*
3. *Petrova Y. Y., Frantsina E. V., Grin'ko A. A., Pak A. Y., Arkachenkova V. V., Povalyaev P. V. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // Materials Today Communications. Elsevier, 2022. – Vol. 33. – P. 104669.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ОСАЖДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРЯМОГО КОКСОВОГО ГАЗА НА РОТОРАХ ГАЗОДУВНЫХ МАШИН ЦЕХОВ УЛАВЛИВАНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

К. В. Покрышкин
Научный руководитель – к.т.н., заведующий кафедрой ХТТиПЭ УрФУ С. Г. Стахеев
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, pkv@vuhin.ru

На ряде коксохимических производств имеются проблемы с образованием отложений на роторах газодувных машин, расположенных в машинном зале цеха улавливания химических продуктов коксования.

Образующиеся отложения препятствуют нормальной работе газодувных машин, которые не только транспортируют газ через всю аппаратуру цеха улавливания, но и обеспечивают нормативное разрежение в печах коксовых батарей.

Ранее проводились исследования отложений, образующихся в газопроводах коксового газа [1] и смоло-углеродистые отложения, забивающие элементы газоотводящей арматуры коксовых печей [2], а также в [3] приведены сведения, касающиеся образования плотных углеродистых осадков в арматуре, газопроводах и компрессорах коксового газа.

Однако авторами не были установлены причины осаждения веществ.

С целью определения причин осаждения веществ из прямого коксового газа на роторах газодувных машин цехов улавливания коксохимических производств были проведены исследования образующихся отложений на их рас-

творимость в воде, этаноле и каменноугольном поглотительном масле.

Растворимость отложений в воде составила от 4 до 6 %, этаноле около 45 %, в поглотительном каменноугольном масле около 24 %. Следует обратить внимание, что во всех опытах с поглотительным маслом осадок набухал и через фильтр не проходил. В одном из опытов промывка осадка на фильтре горячей (60–65 °С) не привела к достаточной отмывке осадка. В повторном опыте с поглотительным маслом меньшее количество навески и растворителя (поглотительного масла) позволили отфильтровать осадок от растворителя при промывании на фильтре горячей водой. Однако изменение свойств осадка при воздействии горячей воды наблюдалось во всех таких опытах. Особенно это выражалось в том, что осадок налипал на фильтр и стенки посуды, поэтому промывались горячей водой с переносом на фильтр не только сам фильтр, но и используемая посуда.

По результатам этих опытов возникла задача проверить налипание осадка к стенкам. Эксперимент проводился выдерживанием стеклянного кольца, наполненного образцом при заданной температуре воздуха в закрытой емкости. Определялся остаток образца на стенках кольца после выдерживания при заданных температурах, выбранных в интервале от 25 до 65 °С. Практически на стенках оставалось одно и тоже количество отложений – около 2 г на м^2 поверхности кольца. Однако, после выдерживания при заданной температуре осадок изменял свои свойства. При температуре 26 °С образец после снятия кольца рассыпался. При повышении температуры в дальнейших опытах остатки после снятия кольца становились все более спекшимися и все сильней «припекались» ко дну бюкса. При этом с каждым опытом остатки все более отходили от стенок кольца, чем и объясняется примерно одинаковое количество образца на стенках при разных температурах выдержки.

Остаток образца при 26 °С – рассыпался, форму не сохранил. Остаток образца при 36 °С – рассыпался, появились признаки сохранения формы. Остаток образца при 55 °С – сохранил форму практически полностью, слабо заметен отход от стенок, виден отчетливый след на дне бюкса от припекшегося материала. Остаток образца при 65 °С – произошла значительная усадка, значительный отход от стенок спекся прочно, но края крошатся, извлекался куском, след на дне бюкса от припекшегося материала слабее, чем при 55 °С.

Проведенные опыты показывают, что при нахождении в газопроводе даже при температуре выше 45–50 °С смолопекообразные осадки претерпевают дальнейшие превращения и постепенно спекаются. При более высоких температурах (60–70 °С) этот процесс идет интенсивнее. Для предотвращения отложений наиболее целесообразно выводить образующиеся вещества непосредственно в момент образования, не давая им оставаться в работающем газопроводе.

Список литературы

1. *Литвинов Е. М., Кафтан С. И., Вольфовский Г. М. // Кокс и химия, 1978. – № 4. – С. 16–19.*
2. *Ухмылова Г. С. // Кокс и химия, 1993. – № 8. – С. 43–44.*
3. *Г. Н. Лебедева и др. // Сб. «Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования», 1978. – Вып. 7. – С. 13–20.*

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ С УЧЁТОМ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЗАПАДНО-СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ

Н. Е. Полошков
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е. А. Кузьменко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Нефтяная эмульсия, поступающая из скважин, представляет собой смесь сырой нефти, пластовой воды, попутного (нефтяного) газа, твердых частиц и механических примесей. На зрелых месторождениях объемы пластовой воды в нефтяной эмульсии увеличиваются. Более 40 % извлекаемых запасов «черного золота» на территории России имеет обводненность свыше 65 %. В пластовой воде содержание минеральных солей достигает 250–290 г/л. Высокое содержание минерализованной воды и наличие твердых частиц вызывает коррозионное разрушение и эрозионный износ оборудования, кроме этого вода, взаимодействуя с нефтью, образует при транспортировке стойкую эмульсию. Поэтому необходимо проводить отделение пластовой воды от нефти в местах добычи.

Применение на месторождениях традиционной установки подготовки нефти (УПН) обладает рядом особенностей. УПН – технически сложный объект, который включает в себя большое количество единичных технических устройств – резервуары, печи нагрева, сепараторы, дегидраторы, отстойники и технологические трубопроводы. Для применение данного оборудования необходимы большие площади, которые в условиях болотистых местностей Западной Сибири являются «роскошью».

Для реализации решений по совершенствованию промысловой подготовки нефти, сбора, утилизации воды и газа, обессоливания нефти на кустовых площадках все больше находят применение мобильные установки подготовки нефти, например, передвижной комплекс исследования и освоения скважин ПКИОС. Для региона Западной Сибири эффективно использовать данные установки на площадках разрабатываемых месторождений, прилегающих к магистральным нефтепроводам, пока строятся и вводятся в эксплуатацию основные объекты промысловой подготовки нефти.

Для месторождений с высокой обводненностью скважин, в плане совершенствования технологии подготовки нефти на промыслах, эффективно внедрение такого технологического мобильного оборудования, как установка раннего предварительного сброса воды (УРПСВ).

Преимущества применения УРПСВ заключается в значительном уменьшении объема перекачиваемой жидкости за счет сепарации воды в непосредственной близости от кустовых площадок. Использование УРПСВ обеспечит увеличения добычи нефти за счет снижение нагрузки на систему нефтесбора, дожимные насосные станции (ДНС) и как следствие уменьшения операционных затрат (электроэнергию, реагенты и т. д.), а также уменьшения капитальных за-

Таблица 1. Условия применимости УРПСВ

Плотность нефти, кг/м^3	Агрегативная устойчивость эмульсионной фазы, %	Производительность установки УРПСВ по жидкости, м^3/сут							
		3000		5000		7000		10000	
		Газовый фактор при стандартных условиях, м^3/т							
		До 150	150–1500	До 150	150–1500	До 150	150–1500	До 150	150–1500
Не более 870	До 30	4500	4000	9000	8000	13500	12000	18000	16000
	31-65	4000	4000	8000	8000	12000	12000	16000	16000
Не более 870,1–895	До 30	4000	4000	8000	8000	12000	12000	16000	16000
	31-65	4000	3500	8000	7000	12000	10500	16000	14000
Более 895,1	До 30	3000	3000	6000	6000	9000	9000	12000	12000
	31-65	2500	2000	5000	4000	7500	6000	10000	8000

трат на систему промысловых трубопроводов и оборудования технологических площадок.

Применение оптимизированного сепарационного узла пластовой воды в блоке очистки воды, обеспечивает снижение нефтепродуктов до уровня 15 мг/л. Это достигается за счет использования коалесцирующих элементов, изготовленных из олеофильных материалов и переменного профиля. Вывод механических примесей и уловленных нефтепродуктов из УРПСВ в трубопровод отвода газо-жидкостной смеси достигается применением система автоматизированной самоочистки.

Совершенствование процессов промысловой подготовки нефти в части увеличения экономической эффективности возможно при выявлении кустовых площадок и внедрении установок предварительного сброса воды, которые удовлетворяют требования по внедрению УПРСВ (табл. 1) и ПКИОС, а также по суммарным сводным показателям и расположению существующей инфраструктуры. Повышение эффективности при реализации процессов раннего предварительного сброса воды является актуаленым для «зрелых» нефтяных Компаний.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ И КАЖУЩЕЙСЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ КОКСА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

А. Г. Потемкина

Научный руководитель – к.т.н., заведующий кафедрой ХТТ и ПЭ УрФУ С. Г. Стахеев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Уральский федеральный округ, Свердловская область,
Екатеринбург, ул. Мира, 19, alexandra.potemkina@mail.ru

Технология сухого тушения кокса применяется в коксохимической промышленности для охлаждения кокса, выдаваемого из печей с температурой 1000–1100 °С. Сухое тушение кокса имеет ряд преимуществ, позволяющих утилизировать вторичные энергоресурсы в виде теплоты горячего кокса и улучшить механические и физико-химические свойства как топлива и восстановителя для доменных печей.

При эксплуатации установок сухого тушения кокса (УСТК) был выявлен существенный недостаток – снижение массы охлаждаемого кокса.

Задачей данного исследования было изучение снижения массы кокса от температуры и времени изотермической выдержки углеродистого остатка из угля технологической марки «Ж», а также определение кажущейся энергии активации процесса.

Термогравиметрический анализ исследуемого угля выполняли на приборе синхронного термического анализа «Netzsch STA 449 F3 Jupiter» (Германия).

Уголь марки Ж имеет выход летучих веществ V^{daf} = 34,1 %, содержание минеральных примесей A^{d} = 7,4 % и толщину пластического слоя y = 37 мм.

Условия проведения термогравиметрического анализа: масса навески – 35 ± 1 мг; скорость нагрева –10 °С/мин; расход продувочного и защитного газа (аргон) – 50 мл/мин; материал тигля – корунд.

Температура изотермической выдержки в опытах составляла 900, 950, 1000, 1050, 1100 °С. Получаемый углеродистый остаток выдерживали при указанных температурах в течение 2 часов.

В ходе исследования было выявлено, что в каждый момент времени термостатирования показатель снижения массы кокса увеличивается с повышением температуры изотермической выдержки.

В таблице 1 представлены результаты изменения массы кокса в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки. С повышением температуры изотермической выдержки снижение массы кокса увеличивается.

Для определения кажущейся энергии активации была рассчитана степень превращения вещества и определены константы скорости реакции (таблица 2) [1].

На основе полученных данных была рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составила 77, 2 кДж/моль.

Таблица 1. Изменение массы кокса в процессе выдержки

Температура выдержки, °С	Снижение массы, %					
	20	40	60	80	100	120
900	0,58	0,91	1,26	1,57	1,90	2,26
950	0,59	0,99	1,37	1,74	2,12	2,47
1000	0,87	1,70	2,52	3,31	4,03	4,72
1050	1,05	1,88	2,66	3,42	4,12	4,83
1100	1,52	2,73	3,79	4,88	5,96	6,97

Термогравиметрический анализ, выполненный на приборе «Netzsch STA 449 F3 Jupiter», показал, что после завершения нагрева пробы угля снижение массы кокса не прекращается, а непрерывно продолжается при последующей изотермической выдержке коксового остатка.

Снижение массы кокса наблюдалось в течение всего времени эксперимента, равного двум часам. С повышением температуры термостатирования, при прочих равных условиях, снижения массы кокса возрастает.

Величина снижения массы кокса, полученного из угля технологической марки «Ж», при термостатировании в течении 20 мин составляет от 0,58 (при 900 °С) до 1,52 % масс. (при 1100 °С), а при 120 минутах от 2,26 (при 900 °С) до 6,97 % масс. (при 1100 °С).

Таблица 2. Константа скорости реакции при различных температурах

Температура, °С	k, мин$^{-1}$
900	0,0002
950	0,0002
1000	0,0004
1050	0,0004
1100	0,0006

Список литературы

1. *Y. Wei, D. Li, X. Zhang, Q. Ma, X. Zhao, J. // International Journal of Science Academic Research, 2022. – № 11. – P. 4644–4649.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ

К. К. Работницкий, Т. Ю. Железнова, 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.ru

Дизельное топливо (ДТ) является одним из самых востребованных видов моторного топлива. Для зимних и межсезонных ДТ важнейшими характеристиками являются их низкотемпературные свойства (предельная температура фильтруемости, температура застывания), которые определяют принципиальную возможность использования ДТ в двигателях внутреннего сгорания при отрицательных температурах окружающей среды. Использование депрессорно-дисперирующих присадок (ДДП) – эффективный метод улучшения низкотемпературных свойств ДТ. ДДП препятствуют росту кристаллов парафинов и предотвращают расслоение топлив при холодном хранении. Однако эффективность действия ДДП определяется не только составом присадки, но и составом ДТ [1, 2].

Целью работы является изучение влияния углеводородного и фракционного состава прямогонных дизельных фракций на эффективность действия депрессорно-диспергирующей присадки «Keroflux 3501» (BASF, Германия).

В работе использовали прямогонные дизельные фракции 180-260 и 260-340°С, полученные разгонкой нефти Южно-Конитлорского месторождения (Сургутский свод) [3]. Опреде-

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства нефти Южно-Конитлорского месторождения

Содержание серы, % мас.	Плотность при 20 °С, г/см^3	Средняя молярная масса, г/моль	Фракционный состав	
			Температура, °С	Отгон, % об.
1,206	0,850	221,3	100	10
			200	24
			300	43

лены физико-химические свойства исследуемой нефти (таблица 1). Определены физико-химические свойства прямогонных дизельных фракций (фракционный состав, плотность, вязкость, содержание серы), рассчитан дизельный индекс.

С помощью метода газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС, рисунок 1) установлено, что в состав исследуемой фракции 180–260 °С входят парафины C_9–C_{16}. Во фракции 260–340 °С идентифицированы длинноцепочечные алканы нормального строения C_{16+}.

В исследуемые фракции вводили ДДП «Keroflux 3505» в количестве 0,05–1,0 % мас.

В работе показано влияние фракционного и углеводородного состава прямогонных дизельных фракций с добавками ДДП «Keroflux 3505» на температуру застывания и помутнения. Также исследовано изменение низкотемпературных свойств широкой дизельной фракции 180–360 °С, полученной на установке первичной переработки нефти АО «Газпромнефть-ОНПЗ», после введения присадки.

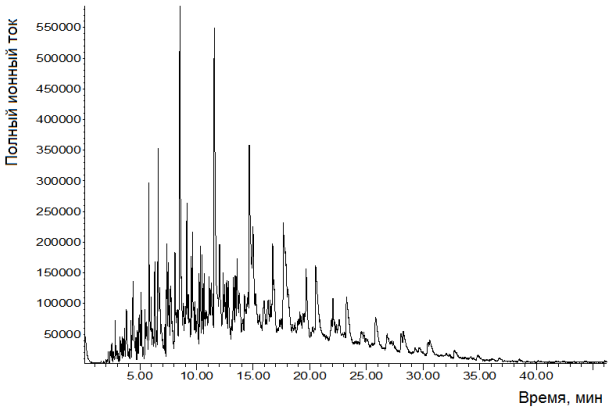


Рис. 1. *Хроматограмма исследуемой фракции 180–260 °С, полученная методом ГХ-МС*

Список литературы

1. *Kurniawan M., Norrman J., Paso K. // Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022. – V. 212. – 110250.*
2. *Burov E. A., Ivanova L. V., Koshelev V. N., Sorokina A. S. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2020. – V. 56. – № 2. – P. 149–156.*
3. *Потрясов А. А., Скачек К. Г., Ларичев А. И., Ларичкина Н. И., Захрямина М. О. // Геология нефти и газа, 2004. – № 4. – С. 28–38.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ, ДЕАСФАЛЬТИЗАТА И ЭКСТРАКТА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИИ

М. Д. Ревина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Mdr11@tpu,

Для создания математической модели многокомпонентных процессов нефтепереработки, чувствительных к составу перерабатываемого сырья, необходимы данные об индивидуальном или групповом углеводородном составе сырья и продуктов промышленных установок. При моделировании процессов переработки легких бензиновых фракций, как правило используют-

Таблица 1. Суммарное содержание насыщенных и ароматических углеводородов и смол в исследуемых образцах, %

Образец	Содержание смол,%	Содержание насыщенных и ароматических углеводородов, %
Вакуумный газойль	5,4	94,6
Экстракт селективной очистки масел	7,2	92,8
Деасфальтизат	5,7	94,3

ся методы газовой хроматографии. Для определения состава более тяжелых фракций, выкипающих при температуре более 350 °С требуется комплекс экспериментальных методов [1].

В качестве сырья процесса каталитического крекинга процесса могут быть использованы не только вакуумные газойли, но и их смеси с деасфальтизатом, экстрактом селективной очистки масел и др.

Целью работы является определение углеводородного состава вакуумного газойля, деасфальтизата и экстракта селективной очистки масел с использованием методов жидкостно-адсорбционной и двумерной газовой хроматографии.

На первом этапе работы с целью обессмоливания тяжелых фракций, выкипающих при температуре более 350 °С, использован жидкостно-адсорбционный хроматографический метод анализа с применением силикагеля марки АСКГ с размером частиц > 0,3 мм. Для элюирования насыщенных и ароматических углеводородов, а также смолистых компонентов, использовали смеси гексан-толуол в пропорции 4 : 1 (элюент 1) и спирт-бензол в пропорции 1 : 1 (элюент 2), с последующим измерением показателя преломления. Точность метода составляет ± 5 % – при содержании определяемого компонента (50–70) мас %, ± 20 мас % – при содержании определяемого компонента менее 15 мас %. Результаты полученные при обессмоливании нефтяных фракций представлены в таблице 1.

Результаты показали, что наибольшим содержанием смолистых компонентов характеризуется экстракт селективной очистки масел (7,2 % мас.), вовлечение которого в переработку на установки каталитического крекинга может привести к значительному увеличению содержания кокса на катализаторе. Наименьшим содержанием смол характеризуется вакуумный газойль (5,4 % мас.).

Детальное исследование состава обесммоленных нефтяных фракций выполнено методом двумерной газовой хроматографии на приборе GCMS Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором [2, 3]. В качестве первой колонки использована неполярная колонка для работы при повышенных температурах VF-5htUltiMetal, неподвижной фазой которой является (5 % фенил)-метилполисилоксан. Параметры колонки длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,1 мкм. В качество второй колонки использована среднеполярная колонка DB-17HT, неподвижной фазой которой является (50 % фенил)-метилполисилоксан (5 м × 0,25 мм × 0,15 мкм). Измерение проводили в режиме программирования температуры в диапазоне от 40 до 340 °С со скоростью нагрева 3 °С/мин, скорость потока поддерживали 0,9 и 35 мл/мин соответственно.

Выполненные исследования позволили установить распределение углеводородов по числу атомов углерода в молекулах алканов, циклоалканов, моно-, ди- и полиароматических углеводородов вакуумного газойля, деасфальтизата и экстракта селективной очистки масел. Результаты работы будут использованы при моделировании процесса каталитического крекинга с учетом распределения углеводородов по числу атомов углерода в молекуле с целью прогнозирования и оптимизации состава смесевого сырья промышленных процессов каталитического крекинга.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-79-00238.

Список литературы

1. *Бурыкин М. Б., Рохина Е. Ф. // Вестник ИрГТУ, 2013. – № 11. – С. 244–248.*
2. *Seeley J., Seeley S. // Anal. Chem., 2013. – 85. – P. 557−57.*
3. *Mahe L., Courtiade M., Dartiguelongue C, Ponthus J., Souchon V. // J. Chromatogr. A., 2014. – 1229. – P. 298−301.*

ВЫБОР ДАВЛЕНИЯ КОЛОННЫ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

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

Проведено сравнение режимов колонн экстрактивной ректификации (ЭР) смеси метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) – ацетонитрил (АЦН) с диметилсульфоксидом (ДМСО) при разных значениях давления [1].

Расчеты фазовых равновесий и ректификации проведены на платформе Aspen Plus V.10.0. Далее все результаты представлены для 100 кмоль/ч смеси (F) М–ТГФ–АЦН эквимолярного состава.

Возможны два варианта организации ЭР (рис. 1). Результаты расчетов ЭР представлены в таблицах 1 и 2.

Давление колонны ЭР влияет на относительные летучести компонентов, количество ДМСО ($F_{ДМСО}$). Расход ДМСО выше при выделении ТГФ. Зависимости энергозатрат кипятильника ($Q_{кип}$) и конденсатора ($Q_{конд}$) от давления для представленных вариантов различны (рис. 2). При выделении в дистилляте смеси зависимости Q (P) экстремальны.

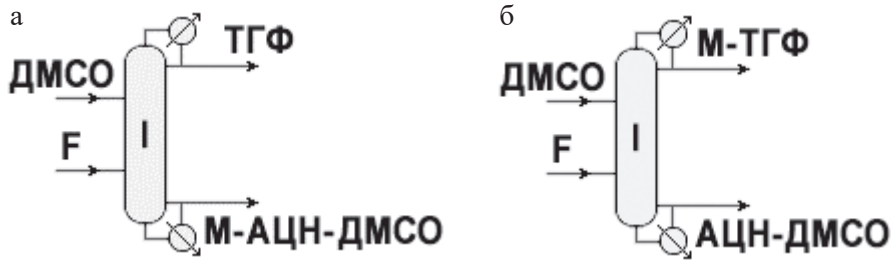


Рис. 1. *Варианты организации ЭР смеси М-ТГФ-АЦН с ДМСО: а) ТГФ б) М-ТГФ*

Таблица 1. Результаты расчета ЭР при выделении ТГФ

P кПа	N; $N_{ДМСО}/N_F$	$F_{ДМСО}$ кмоль/ч	R	$Q_{кип}$, кВт	$Q_{конд}$, кВт	Относительная летучесть		
						М/АЦН	ТГФ/АЦН	ТГФ/М
125	38; 4/18	290	2	2270	–819	1,18	2,73	2,32
101,32	38; 4/18	272	2,4	2125	–940	1,27	3,13	2,46
90	38; 4/18	268	2,5	2047	–974	1,38	3,51	2,54
75	38; 4/18	246	2,6	1820	–1012	1,77	4,65	2,63
60	38; 4/18	234	2,7	1615	–1052	2,66	7,27	2,73
50	38; 4/17	232	2,8	1488	–1089	4,02	11,34	2,82

Таблица 2. Результаты расчета ЭР при выделении смеси М-ТГФ

P кПа	N; $N_{ДМСО}/N_F$	$F_{ДМСО}$ кмоль/ч	R	$Q_{кип}$, кВт	$Q_{конд}$, кВт	Относительная летучесть		
						М/АЦН	ТГФ/АЦН	ТГФ/М
125	30; 4/19	45	2,8	2391	–2253	2,10	3,01	1,44
101,32	30; 4/17	42	2,4	2090	–2038	2,18	3,15	1,44
90	30; 4/17	41	2,3	1999	–1990	2,19	3,18	1,45
75	29; 4/15	43	2,4	2030	–2068	2,22	3,35	1,51
60	30; 4/16	46	2,6	2114	–2211	2,21	3,52	1,59
50	30; 4/15	54	2,9	2282	–2413	2,31	4,00	1,73

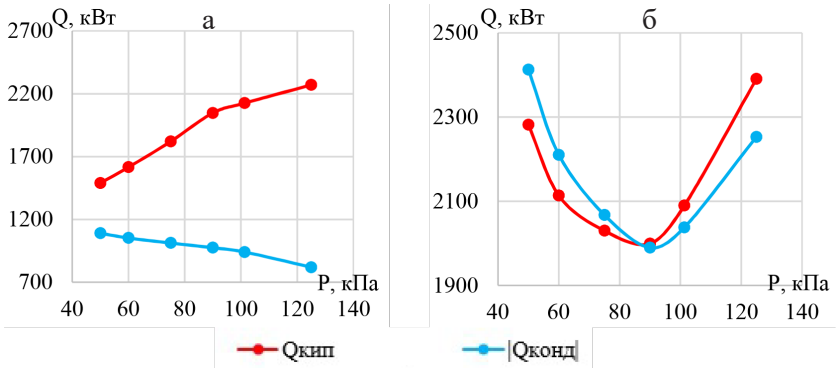


Рис. 2. *Энергозатраты кипятильника ($Q_{кип}$) и конденсатора ($Q_{конд}$) колонны ЭР при выделении: а) ТГФ б) М-ТГФ*

При выделении ТГФ выбор итогового режима колонны ЭР следует проводить по $Q_{кип}$. Имеет место однозначная связь между Р относительными летучестями, расходом ДМСО, флегмовым числом (R) и $Q_{кип}$.

При выделении в дистиллате смеси оптимизационная процедура подбора давления не учитывает только относительные летучести и расход агента. Итоговому режиму соответствует равенство минимальных энергозатрат $Q_{кип} = |Q_{конд}|$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00620п).

Список литературы

1. *D. A. Ryzhkin, V. M. Raeva. Calculation of vaporization enthalpies of methanol-tetrahydrofuran-acetonitrile at atmospheric pressure. XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Russia, Kazan, 22–27 august 2022. – P. 298.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е. Р. Самойлов, М. С. Григораш, А. Ю. Дементьев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ers3@tpu.ru

ООО «Кинеф»
187110, Ленинградская область, Киришский район, город Кириши, ш. Энтузиастов, д. 1

Процесс гидрокрекинга вакуумного газойля является одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Основная цель данного процесса – получение компонентов топливных фракций (бензиновых, дизельных и керосиновых), а также легких газов. В отличие от каталитического крекинга, гидрокрекинг проводится в среде водорода, поэтому в купе с реакциями деструктивного расщепления углеводородов протекают также реакции гидрирования образовавшихся олефинов, нафтенов и ароматических соединений, а также гидрогенолиза гетероорганических соединений [1].

Для современного производства есть необходимость увеличивать эффективность проведения каталитических процессов. Эту задачу решает математическое моделирование химико-технологических процессов, за счет достижения оптимального технологического режима работы оборудования и катализаторов.

Цель работы – разработка формализованной схемы превращения процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Для создания математической модели процесса необходимо определить реакции и соединения, которые участвуют в химических превращениях. Поэтому, в данной работе была разработана формализованная схема превраще-

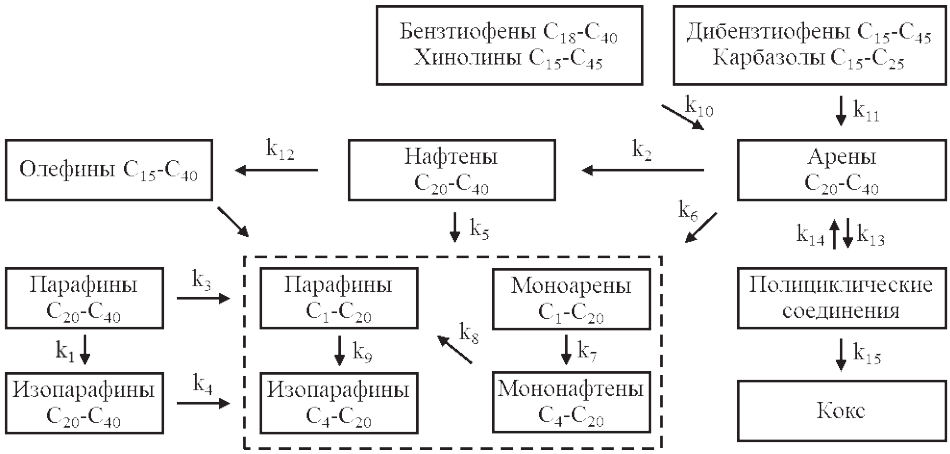


Рис. 1. *Формализованная схема превращений процесса гидрокрекинга*

ний на основе лабораторный исследований и литературных данных [2], которая в дальнейшем будет основой для создания математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Таким образом, основными реакциями являются гидрогенолиз серу- и азотсодержащих соединений, гидрирование ароматических углеводородов [3], а также гидрокрекинг парафинов, изопарафинов, нафтенов и ароматических соединений.

Также наблюдаются протекание и побочных реакций:

- поликонденсация ароматических соединений
- изомеризация
- коксообразование.

Список литературы

1. *Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 400 с.*
2. *Анчита Х. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов: пер. с англ. яз. / Х. Анчита; под ред. О. Ф. Глаголевой, В. А Винокурова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. – 592 с.*
3. *Самойлов Е. Р. Термодинамический анализ реакций процесса гидроочистки вакуумного газойля / Е. Р. Самойлов, А. Д. Афанасьева, Т. А. Калуев // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-технической конференции студентов и молодых ученых XXT-2021. – Томск, 2021. – С. 84–85.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

И. А. Самсонов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, ias78@tpu.ru

Эффективность стадии окислительной регенерации существенно влияет на экономику и показатели процесса каталитического крекинга, определяя активность катализатора, поступающего в лифт-реактор и обеспечивая требуемые температуры крекинга с учетом организации параметров кратности циркуляции катализатора, расхода и температуры сырья. При протекании химических реакций на поверхности катализатора образуются коксовые структуры, дезактивируя его и снижая выход целевых продуктов. При знчительном увеличении температуры

Таблица 1. Материальный баланс регенератора

Поток	Количество, кг/ч	%
Приход:		
Катализатор	2027825,17	91,5
Кокс до регенерации	11214,72	0,5
Воздух на регенерацию	175068,48	8
Расход:		
Катализатор	2027825,17	91,5
Кокс после регенерации	1867,32	0,0843
Дымовые газы	185464,43	8,37
Итого:	2215156,92	100

Таблица 2. Результаты расчета C/H

	Диапазон
Содержание O_2 в газах регенерации, % об.	2,97–5,5
Содержание CO в газах регенерации, % об.	0,05–0,29
Содержание CO_2 в газах регенерации, % об.	12,73–15,58
Масса кокса, кг	9426,53–11931,89
Суммарный расход воздуха, $нм^3/ч$	126632,56–139996,80
C/H в коксе	1,19–1,67

Разработка и применение математической модели, учитывающей физико-химические закономерности протекания реакций окисления кокса в среде воздуха, позволяет прогнозировать не только содержание остаточного кокса на катализаторе и состав дымовых газов регенерации, но и температуру в зоне регенерации в зависимости от параметров технологического режима работы реакторно-регенераторного блока с учетом количества кокса, образующегося на поверхности катализатора в реакторе.

Целью работы является анализ данных с промышленной установки каталитического крекинга и моделирование процесса окислительной регенерации катализатора.

На первом этапе выполнен расчет материального баланса процесса регенерации катализатора (Таблица 1) и соотношение количества углерода и водорода в коксе согласно промышленным данным (таблица 2).

Среднее соотношение C/H в коксе соответствует 1,3 ед., состав молекулы может быть пердставлен полиароматической структурой строения $C_{52}H_{40}$.

Для моделирования процесса окислительной регенерации выбрана двухфазная пузырьковая модель реактора в псевдоожиженным слоем [1, 2]. Расчет плотной фазы осуществляется в соответствии суавнением

$$G_I C_{A_f} + \int_0^H K_{gA} a (C_{AB} - C_A) A_C dh = \boldsymbol{G_I C_A} + \boldsymbol{A_I H \rho_b R}$$

Молярный баланс на элементе пузырьковой фазы, где скорость реакции пренебрежимо мала:

$$G_C \frac{dC_{AB}}{dh} = -K_{gA} a A_C (C_{AB} - C_A),$$

где ρ_b – насыпная плотность твердого тела при минимальных условиях псевдоожижения; a – отношение площади внешней поверхности пузырьков ($см^2$) к объему пузырьковой фазы ($см^3$); K_{gA} – коэффициент массопереноса между пузырьком и плотной фазой, G – массовый расход, R – скорость реакции.

Разработанная модель позволит прогнозировать состав газов крекинга и содержание остаточного кокса на регенерированном катализаторе. Следующим этапом станет расчет теплового баланса процесса.

Список литературы

1. *Д. Кунии, О. Левеншпиль // Промышленное псевдоожижение. – М: Изд. «Химия», 1976. – 448 с. 1976.2.*
2. *Иванов И. И. Оценка погрешностей результатов измерений. – М.: Наука, 1996. – 256 с.*
3. *Said S. E. M. Elnashaie, Parag Garhyan // Conservation equations and modeling of chemical and biochemical processes. – 1-е изд. – New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. – 650 p.*

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТА ОКАЗЫВАЕМОГО ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКОЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО КОМПРЕССОРНЫХ МАСЕЛ

А. В. Сапрыгина
Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ТПУ И. А. Богданов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, avs303@tpu.ru

Компрессорные масла препятствуют износу механизмов и обеспечивают совместимость с материалами уплотнений. В температурных условиях Российской Федерации масла должны обладать стойкостью к низким температурам. Для улучшения низкотемпературных свойств масел используют депрессорные присадки.

В данной работе была произведена сравнительная оценка низкотемпературных свойств синтетического и минерального компрессорных масел при добавлении разных концентраций депрессорных присадок (Пр1 и Пр2).

Количество присадок, добавляемых в масла, составило 0,5 и 1,0 мл присадки на 100 мл масла, для выявления концентрации, оказывающей наилучшее воздействие на температуру застывания масел.

Начальная температура застывания синтетического компрессорного масла составила –54 °С, минерального компрессорного масла –13 °С.

В таблице 1 отражены результаты определения температуры застывания (Тз) синтетического компрессорного масла после добавления депрессорных присадок согласно требованиям стандарта [1].

Исходя из данных представленных в таблице 1 можно сделать вывод, что при добавлении 0, мл присадки на 100 мл показатель температуры застывания масел изменяется незначительно. Дальнейшее увеличение концентрации присадок приводит к улучшению их эффективности в отношении Тз (наибольшее снижение температуры застывания составило 7 °С).

В таблице 2 отражены результаты определения температуры застывания (Тз) минерального компрессорного масла после добавления депрессорных присадок согласно требованиям стандарта [1].

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод, что в случае минерального компрессорного масла депрессорные присадки работают эффективнее. Наибольшее изменение температуры застывания наблюдается при концентрации 1,0 мл Пр2 на 100 мл масла (снижение температуры застывания на 23 °С).

В таблице 3 приведены дополнительные характеристики масел, которые могут оказывать влияние на эффективность действия депрессорных присадок.

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии состава компрессорного масла на эффективность действия депрессоров и о необходимости подбора оптимальной концентрации присадок. В случае синтетического масла депрессорная присадка сработала менее эффективно, в случае минерального масла значительный эффект наблюдается при обеих концентрациях депрессора. Такое воздействие депрессорной присадки обусловлено различиями в составе

Таблица 1. Результаты определения температуры застывания синтетического компрессорного масла с присадками

Характеристика	Пр1 0,5 мл	Пр1 1,0 мл	Пр2 0,5 мл	Пр2 1,0 мл
Тз, °С	–52	–59	–51	–61
ΔТз, °С	↑2	↓5	↑3	↓7

Таблица 2. Результаты определения температуры застывания минерального компрессорного масла с присадками

Характеристика	Пр1 0,5 мл	Пр1 1,0 мл	Пр2 0,5 мл	Пр2 1,0 мл
Тз, °С	-28	-32	-29	-36
ΔТз, °С	**↓15**	**↓19**	**↓16**	**↓23**

Таблица 3. Характеристики образцов компрессорного масла

Характеристика	Компрессорное синтетическое	Компрессорное минеральное
Плотность при 70 °С, г/см^3	0,957	0,825
Содержание серы, мг/кг	160	0

масел. Компрессорное минеральное масло легче, чем синтетическое, кроме того в его составе отсутствуют соединения серы, которые будучи гетероатомными соединениями снижают эффективность действия присадок.

Список литературы

1. *ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» – М: Стандартинформ, 2006. – 9 с.*

СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ МАЗУТА И ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Н. С. Сергеев, Н. Н. Свириденко, Х. Х. Уразов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Н. Н. Свириденко

ФГБ УН Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 4, Falpa2@yandex.ru

Согласно данным Международного энергетического агентства (МЭА) растущее потребление жидкого топлива приведет к истощению имеющихся источников лёгкой нефти [1]. Одним из путей получения дополнительных количеств топлив является вовлечение во вторичную переработку мазута. Помимо этого, существует проблема с утилизацией отходов пластика, по прогнозам ООН, если не обращать внимание на эту проблему, то количество не переработанного пластика вырастет с 314 млн в 2014 г. до 1,2 млрд тонн пластика в год к 2050 г. [2].

В связи с чем, целью данной работы являлось изучение влияния добавки полиэтилена (ПЭ) к мазуту на деструкцию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ).

Объектом исследования был мазут Новокуйбышевского НПЗ (НМ). Для определения оптимальных условий крекинга НМ проводилось исследование по варьированию температуры от 400 до 500 °С и продолжительности крекинга от 10 до 60 минут. В качестве добавки к мазуту использовали полиэтилен низкой плотности, полученный изполиэтиленовых фасовочных пакетов в рулоне, количество которой варьировалось от 1 до 50 % мас.

Исследования по определению оптимальной температуры и продолжительности показали, что наилучшая деструкция смол и асфальтенов, а также выход светлых фракций наблюдается при крекинге НМ – 450 °С и 30 минут. Материальный баланс и фракционный состав представлены в таблице 1. Как видно из приведенных данных, что добавка ПЭ при совместном с НМ крекинге способствует ускорению образования продуктов уплотнения (кокса) и замедлению газообразования. Причем, с увеличением добавки ПЭ с 10 до 20 % мас. выход побочных продуктов снижается 19,6 до 18,3 % мас. Стоит отметить, что при добавке 20 % ПЭ выход газообразных продуктов меньше, чем при крекинге НМ и ПЭ отдельно, что указывает на реакции рекомбинации образующихся радикалов с образованием жидких и твердых продуктов.

При крекинге НМ образуется 19,8 % бензиновых фракций и 33,4 % мас. дизельных, что указывает на то, что данный объект достаточно хорошо подвергается деструкции с образованием легкокипящих компонентов. Термолиз ПЭ приводит к значительному образованию компонентов выкипающих до 360 °С более 62 % мас. Однако при этом отмечается в составе жидких продуктов образование большого количества твердых парафинов, что является нежелательным компонентом. При совместном крекинге 90 % НМ и 10 % ПЭ отмечается образование практически 50 % мас. светлых фракций с преобладанием фракций, выкипающих в интервале 200–360 °С. Отношение бензиновых фракций к дизельным составляет 0,77, тогда как при крекинге 80 % НМ + 20 % ПЭ этот показатель составляет 0,94. При большем количестве ПЭ образуется 56,1 % мас. светлых фракций.

Таким образом, было установлено, что добавка ПЭ к мазуту способствует изменению направленности протекающих реакций крекинга. Так замедляется образование газообразных продуктов и ускоряется твердых. В составе жидких

Таблица 1. Материальный баланс продуктов крекингов

Образец	НМ	НМ + 20 % ПЭ	НМ + 10 % ПЭ	ПЭ
	Содержание, % мас.			
Жидкость	81,6	81,7	80,4	88,7
Кокс	7,0	10,1	10,2	2,4
Газ	11,4	8,2	9,4	8,9
нк-200 °С	19,8	27,2	21,8	32,3
200–360 °С	33,4	28,9	28,1	30,5
нк-360 °С	53,2	56,1	49,9	62,8

продуктов в эксперименте 80 % НМ + 20 % ПЭ наблюдается образование более 56 % светлых фракций, что на 3 % мас. больше, чем образуется при крекинге мазута.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук и при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031200185-6).

Список литературы

1. *Matuszewska A. // Energies, 2022. – V. 15. – P. 2719.*
2. *Rochman C. M. // Nature, 2013. – V. 494. – P. 169–171.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ С ДЛИНОЙ БОКОВОЙ ЦЕПИ C_{20}–C_{24}

Д. Ю. Сладков
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sdu76@tpu.ru

Целью настоящей работы является математическое моделирование процесса сульфирования алкилбензолов с длиной боковой цепи C_{20}–C_{24} в пленочном реакторе для прогнозирования вновь создаваемых и повышения эффективности действующих производств с учетом гидродинамических и массообменных процессов.

Раннее разработанная верифицированная модель процесса позволяет не только воспроизводить действующие режимы реальных объектов, но и проводить исследования без проведения опытно-промышленных пробегов установок, а также оценить наиболее подходящие основные конструктивные параметры реактора для конкретного технологического режима.

Таким примером может служить подбор оптимального тех.режима для сульфирования ЛАБ C_{20}–C_{24} для одного из действующих реакторов сульфирования ЛАБ C_{10}–C_{14}.

Главным образом отличие режимов обусловлено отличными свойствами сырья, что сказывается на гидродинамике течения пленки ($Re_{пл}$) и массообменном процессе между газовой и жидкой фазами (β).

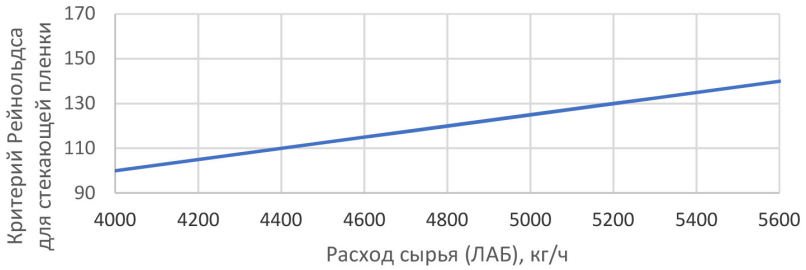


Рис. 1. *Зависимость критерия Рейнольдса от расхода сырья*

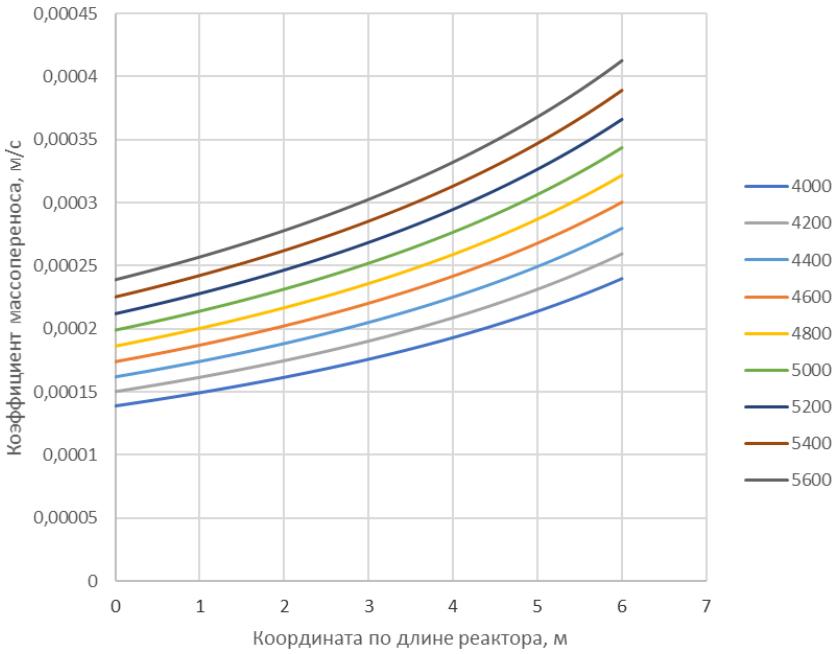


Рис. 2. *Профили изменения коэффициента массопереноса по длине реакционных трубок реактора в зависимости от расхода сырья*

Таблица 1. Сравнение технологических режимов

Режим работы	Режим сульфирования C_{10}–C_{14} [1]	Оптимум C_{20}–C_{24}
Управляющие параметры процесса		
Расход жидкого сырья (ЛАБ), кг/ч	5000*	5550
Температура в реакционном пространстве, °С	35	31
Расход SO_3, нм^3/ч	306,8	340,5
Расход воздуха, нм^3/ч	5271	6470
Концентрация SO_3 в газовом сырье, % об.	5,5	5,0
Мольное соотношение SO_3/ЛАБ	1,08	1,08
Показатели работы реактора		
Толщина жидкостной пленки, мм	0,604	0,625
Значение критерия Рейнольдса	124,93	138,669
Расход продукта, кг/ч	6054,675	6732,779
Массовое содержание основного компонента (АБСК), % мас	95,799	97,187
Массовое содержание ангидрида АБСК и пересульфированных побочных продуктов, % мас	3,488	2,335
Массовое содержание серной кислоты в продукте, % мас	0,713	0,479

** для C_{20}–C_{24} в пересчете на одинаковый объёмный расход с режимом сульфирования C_{10}–C_{14}.*

Пример влияния расхода ЛАБ при постоянном соотношение сырья и прочих равных представлен на рисунках 1 и 2, из которых следует, что расход должен быть максимальным. При этом немаловажно отметить, что при значении критерия Рейнольдса более 140 для данного вида сырья и продуктов имеют место быть чрезмерная кривизна поверхности пленки, каплеобразование, разрыв пленки, как следствие наблюдается каплеунос жидкости газовой фазой и в получаемом продукте оказывается значительное количество не сульфированных ЛАБ. В связи с чем дальнейшее увеличение расхода и превышение Repл больше, чем 140 не является целесообразным.

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.*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ПЕРЕРАБОТКОЙ СМЕСИ ДИЗЕЛЬНАЯ ФРАКЦИЯ/РАПСОВОЕ МАСЛО НА ЦЕОЛИТЕ

Д. В. Соснина, И. А. Богданов, А. А. Алтынов
Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Томский политехнический университет, Россия
г. Томск, пр. Ленина, д. 30, dariasosna@mail.ru

Развитие мировой экономики приводит к увеличению потребления полезных ископаемых, которые являются ценным сырьем для многих отраслей промышленности. В частности, добыча нефти позволяет обеспечить сырьевую базу для химической промышленности [1].

Однако увеличение добычи полезных ископаемых приводит к значительному снижению их запасов. Так, за последние десятилетия на территории Российской Федерации наблюдается снижение разведанных запасов нефти, а большая часть открытых запасов представляет собой тяжелые нефти малых и средних месторождений, что значительно усложняет процесс нефтедобычи [1–2].

Ввиду сокращения запасов полезных ископаемых возникает необходимость поиска возобновляемого сырья, переработка которого позволит получать углеводороды близкие по составу и свойствам к нефтяным углеводородам.

В данной работе реализован процесс получения компонентов моторных топлив переработкой смеси дизельная фракция/рапсовое масло на цеолитном катализаторе, который осуществлялся на проточной лабораторной каталитической установке при следующих технологических параметрах: температура 425 °С, давление 0,35 МПа, расход сырья 0,5 мл/мин, соотношение дизельная фракция/рапсовое масло 3 : 1.

Результаты определения физико-химических свойств полученного продукта показали, что плотность при 15 °С составила 806,5 кг/м^3, кинематическая и динамическая вязкости при 20 °С 1,43 мм^2/с и 1,15 мПа·с соответственно.

По значению кинематической вязкости и плотности полученный в ходе каталитической переработки продукт соответствует требованиям [3], предъявляемым к качеству дизельных топлив.

Результаты определения низкотемпературных характеристик показали, что полученный продукт не мутнеет и не застывает при температуре –70 °С. Предельная температура фильтруемости продукта переработки смеси дизельной фракции/рапсового масла также ниже –70 °С, что соответствует требованиям [3], для дизельных топлив.

В Таблице представлены результаты определения фракционного состава продукта переработки смеси дизельной фракции/рапсового масла на цеолитном катализаторе.

Как можно видеть из результатов, представленных в Таблице, фракционный состав полученного продукта соответствует требованиям [3] для дизельных топлив.

При этом классические пределы выкипания для дизельных фракций, составляют 140–360 °С. Полученный продукт переработки характеризуется значительным содержанием бензиновой фракции (фракции с пределами выкипания н.к.-140 (180) °С) – около 20–40 % об.; либо керосиновой фракции (фракции с пределами выкипания 140 (180) – 240 °С) – порядка 20–40 % об. Таким образом, в зависимости от запроса потребителя из полученного продукта могут быть выделены те или иные моторные топлива.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-23-00101, https://rscf.ru/project/23-23-00101/.

Таблица 1. Фракционный состав полученного продукта переработки

Доля отгона, % об.	Температура, °С									
	н.к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	41	100	137	157	182	218	254	290	337	345

Список литературы

1. *Паланкоев Т. А., Дементьев К. И., Хаджиев С. Н. Перспективные процессы производства биотоплив типа «Drop in» и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // Нефтехимия, 2019. – Т. 59. – № 3. – С. 315–324.*
2. *Китова М. В. Каталитическая депарафинизация 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.*

ПОВЫШЕНИЕ СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОМОЩЬЮ НЕПРЕРЫВНОГО РЕЖИМА ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Е. А. Степанова, А. Н. Петухов, М. С. Кудрявцева, Д. Н. Шаблыкин

Научный руководитель – к.х.н., доцент, с.н.с. А. Н. Петухов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Миусская площадь, д. 9, pochta@muctr.ru

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, unn@unn.ru

Важной задачей на сегодняшний день является исследование новых методов для переработки природного газа. Одним из возможных перспективных методов может являться метод газогидратной кристаллизации. Суть его в следующем: при соблюдении определенных термобарических условий, как правило, при давлении не ниже 2,5 МПа и температуре около 275 K, молекулы газа, при взаимодействии с водой, образуют твердые кристаллические структуры, называемые газовыми гидратами. Таким образом, газовая молекула заключена в полый каркас, который состоит из молекул воды, при этом удерживаясь за счет лондоновских дисперсионных сил притяжения. Безусловно, это может оказывать негативный эффект при добывании природного газа, так как такие структуры создают так называемые «гидратные пробки», которые закупоривают диаметр трубы, перекрывая поток газа. Но данный процесс можно использовать также для разделения газа. Часть газовых молекул перейдет в газогидратную фазу, а часть останется в газовой фазе. Таким образом, происходит концентрирование компонентов, которое повысит эффективность извлечения нужных компонентов (например, ксенон или диоксид углерода).

В нашем исследовании был рассмотрен процесс извлечения компонентов с помощью мембранно-газогидратной технологии, используя модельную газовую смесь, близкую по составу к природному газу: CH_4 (75,677 мол. %) – C_2H_6 (7,410 мол. %) – C_3H_8 (4,534 мол. %) – n-C_4H_{10} (2,469 мол. %) – CO_2 (5,396 мол. %) – H_2S (1,389 мол. %) – N_2 (3,013 мол. %) – Xe (0,113 мол. %). Эксперимент проводился при двух режимах: направленный и непрерывный. Непрерывный процесс отличается от направленного тем, что газовая смесь подается в модуль непрерывно, тогда как в направленном режиме постоянный поток подачи отсутствует. Процессы проводились при температуре 280 K и давлении 4,25 МПа.

В модуле находилась смесь воды с кинетическим промотором Na-ЛС. В систему подавалась газовая смесь, при этом входящий поток l_{feed} разделялся на поток l_{gh}, переходящий в газогидратную фазу и поток l_{ret}, проходящий на выход из модуля. По результатам исследования были построены зависимости степени извлечения для каждого компонента, в зависимости от времени,

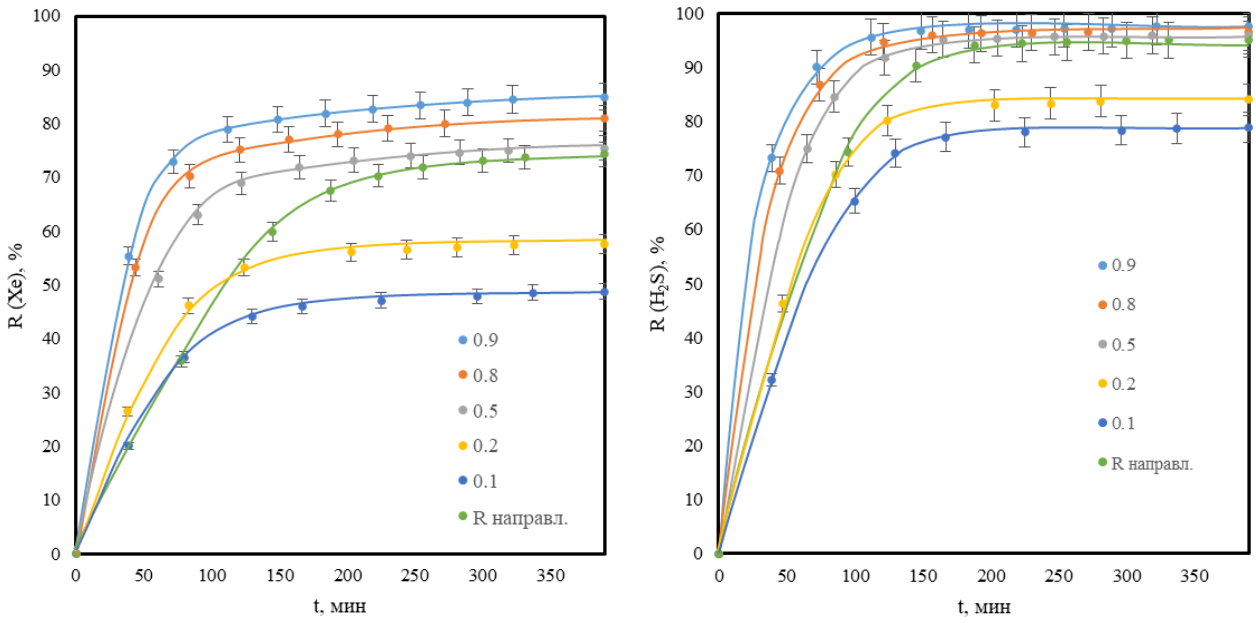


Рис. 1. *Зависимости степеней извлечения для Xe и H_2S при непрерывном и направленном режиме*

а также доли отбора, определяемой с помощью выражения: $\theta = l_{gh} / l_{feed}$.

На рисунке 1 представлены зависимости степеней извлечения для двух наиболее гидратообразующих компонентов при непрерывной газогидратной кристаллизации. На графиках также приведены кривые для степеней извлечения при направленном режиме.

Из рисунков видно, что при долях отбора 0,5, 0,8 и 0,9 степень извлечения в непрерывном режиме оказывается выше, чем в направленном: для Xe в первом случае на 1 %, во втором – на 7 %, в третьем – на 10 %, а для H_2S в первом случае – на 0,8 %, во втором – на 1 %, в третьем – на 2,5 %.

Таким образом, непрерывный режим газогидратной кристаллизации показывает себя более эффективным по сравнению с направленным, а также он более приближен к промышленному. Далее будут проводиться исследования по повышению эффективности процесса путем модификации установки мембранным модулем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2021-0013.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

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 связи с постепенным исчерпанием запасов легкой нефти наблюдается тенденция к увеличению добычи тяжелого нефтяного сырья и его дальнейшего вовлечения в переработку. Оно содержит в своем составе большое количество гетероатомных соединений, в том числе серо-, азот-, кислородсодержащих, наличие которых ухудшает качество получаемого топлива. Также происходит ужесточение экологических норм, согласно которым содержание примесей в топливах регламентируется. По этим причинам актуальной задачей является изучение процесса гидроочистки, который нацелен на удаление гетероатомов в составе сырья.

Особое внимание стоит уделить азотсодержащим соединениям, ведь известно, что они

снижают активность катализатора, тем самым препятствуя реакциям гидрирования/гидрогенолиза серосодержащих соединений.

Азотистые соединения в зависимости от проявляемых свойств можно разделить на две группы: основные (производные пиридина) и нейтральные (производные пиррола).

Цель работы – сделать предположение о превращениях азотсодержащих соединений в ходе процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Объектом исследования является образец вакуумного газойля (ВГ), взятый до и после секции гидроочистки вакуумного дистиллята на действующем нефтехимическом производстве.

Процесс проводился при следующих условиях: давление 0,8 МПа, температура 380 °С, объемная скорость 1 $ч^{-1}$, соотношение ВСГ/сырье 400 $м^3/м^3$, при содержании водорода в циркуляционном газе не менее 95 % (об.).

Содержание общего азота в исходном ВГ составило 0,61 % мас., в том числе основного азота – 0,03 % мас. Степень удаления азота в процессе гидроочистки составила 6,56 %.

В результате выделения азотсодержащих соединений из образца вакуумного газойля согласно методике [1], получили растворимые в гексане (К-1) и гексанонерастворимые (К-2) высокомолекулярные азотистые основания (АО). Также методом экстракции рафината уксуснокислым раствором серной кислоты были выделены низкомолекулярные азотистые основания (К-3) (Табл. 1, 2).

В результате гидроочистки содержание высокомолекулярных азотистых оснований уменьшается значительно: для гексанорастворимых – в среднем на 23 %, для гексанонерастворимых – на 25 %. В случае низкомолекулярных азотистых оснований изменение выхода незначительно – он уменьшается на 4 %.

Соединения высокомолекулярных АО, сконцентрированные в смолах и асфальтенах образцов ВГ, являются более реакционноспособными и претерпевают наибольшие превращения в ходе гидроочистки. Низкомолекулярные концентраты АО, входящие в состав алифатических и нафтеновых углеводородов, оказались наиболее устойчивыми соединениями.

Высокомолекулярные АО подвергаются гидрированию до слабоосновных и нейтральных соединений, которые являются более устойчивыми и далее не вступают в реакцию при данных условиях гидроочистки.

Таблица 1. Выходы полученных концентратов АО

Дата отбора пробы	w, мас. %		
	К-1	К-2	К-3
ВГ до гидроочистки			
06.01.2021	1,428	0,234	0,198
09.01.2021	1,437	0,367	0,396
23.09.2021	1,349	0,185	0,364
ВГ после гидроочистки			
06.01.2021	1,104	0,172	0,190
09.01.2021	1,111	0,294	0,384
23.09.2021	1,043	0,134	0,347

Таблица 2. Изменение выхода концентратов

Дата отбора пробы	$\Delta w_{абс}$, мас. %			$\Delta w_{отн}$, %		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
06.01.2021	0,324	0,062	0,008	22,69	26,50	4,04
09.01.2021	0,326	0,073	0,012	22,69	19,89	3,03
23.09.2021	0,306	0,051	0,017	22,68	27,57	4,67

Список литературы

1. *Н. Н. Герасимова, А. С. Классен, Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко // Химия в интересах устойчивого развития, 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744.*

ВЛИЯНИЕ PVT УСЛОВИЙ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ПЕНТАН-МЕТАНОВОЕ СООТНОШЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТА

Б. Ф. Султанов, Т. Р. Кадыров, Р. В. Лесковский, А. В. Елышев
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Н. О. Азарапин

Тюменский государственный университет
Технологический парк, Лаборатория цифрового катализа
625003, Тюменская обл., Тюмень, ул. Ленина 15, b.f.sultanov@utmn.ru

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) известен достаточно давно, однако, до настоящего времени применяющиеся технологии отличаются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также недостаточно высокой технологической эффективностью. Это связано с тем, что в традиционных каталитических системах (гранулированные катализаторы, монолитные керамические блоки) сложно реализовать эффективное управление тепловыми режимами протекания ключевых реакций, которые обладают высокими тепловыми эффектами и высокой чувствительностью к температуре. Такие каталитические системы характеризуются существенным диффузионным торможением каталитических реакций, и низкой теплопроводностью. Последний фактор обуславливает высокую сложность управления тепловыми режимами протекания целевых реакций в силу их высоких тепловых эффектов, приводящей к необходимости использования дорогих и сложных в управлении реакторов с чрезвычайно большим числом трубок.

Среди переходных металлов-кандидатов только катализаторы на основе Co и Fe были разработаны для промышленного использования, в силу их дешевизны, высокой активности и избирательности. Кинетическое описание реакции СФТ очень важно для производственной практики, как предпосылка для проектирования, оптимизации и моделирования промышленных процессов. В то же время, исследование модели, а не самого процесса даёт возможность сравнительно быстро и без больших материальных затрат изучать его свойства и поведение в любых ситуациях.

Главной целью моделирования (конструирование модели и её применение для решения поставленной задачи) технологических процессов является прогнозирование свойств и поведения процесса в технологической системе в рамках экспериментальных и реальных условий.

Для решения инженерных задач в части реакторного исполнения синтеза Фишера-Тропша перспективно применение вычислительной гидродинамики (CFD). Зная параметры протекания процесса в экспериментальном реакторе можно увеличить его масштаб в программе, так как процессы подчиняются одним и тем же физическим уравнениям и подтвердить эффективность данного типа реактора или катализатора в масштабах производства без существенных финансовых затрат.

В рамках научного исследования была построена математическая модель реактора синтеза Фишера-Тропша на основе экспериментального образца [1]. Особенностью реактора является отсек, наполненный керамическими шарами для стабилизации потока синтез-газа. С помощью модели было установлено влияние давления в реакторе на выход продуктов CH_4 и C_5H_{12}. При повторении моделью экспериментальных условий (T поступающего газа 420 K, P в реакторе 20 бар) была достигнута погрешность ~ 4 %. В данных условиях соотношение C_5H_{12}/CH_4 равно 1,31. При увеличении P в модели до 30 бар соотношение C_5H_{12}/CH_4 уменьшается до 1,28. При уменьшении P в модели до 10 бар соотношение C_5H_{12}/CH_4 равно 1,25.

Таким образом, с помощью CFD установлено, что оптимальное P для синтеза Фишера-Тропша равно 20 бар для реактора на Co катализаторе с отсеком, наполненным керамическими шарами для стабилизации потока синтез-газа.

Список литературы

1. *Shen J. et al. Experimental and simulation study of the temperature distribution in a bench-scale fixed bed Fischer-Tropsch reactor // AIChE Journal, 2021. – V. 67. – № 5. – P. e17145.*

ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

М. У. Султанова, В. О. Самойлов, Р. С. Борисов, А. Л. Максимов

Научный руководитель – к.х.н., н.с., заведующий Молодежной лабораторией «Водородные технологии для возобновляемых энергоносителей и производства химической продукции» № 19 В. О. Самойлов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119991, г. Москва, ул. Ленинский проспект 29, Sultanova@ips.ac.ru

На сегодняшний день перспективна и актуальна разработка технологий жидких органических носителей водорода (ЖОНВ) на основе смесей различных ароматических углеводородов, полученных из нефтяных фракций [1, 2].

В настоящем исследовании предложен способ получения ЖОНВ, способных циклично запасать и высвобождать водород в каталитических процессах гидрирования-дегидрирования, из доступных и дешевых углеводородных фракций – тяжёлой смолы пиролиза (ТСП) и лёгкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК). Целью работы является исследование возможности производства ЖОНВ с высокой массовой водородной ёмкостью и приемлемыми эксплуатационными свойствами из ТСП и ЛГКК.

Схема переработки ТСП/ЛГКК включала дистилляцию и последующую двухстадийную гидрогенизацию с финальной дистилляцией целевой фракции ЖОНВ (рис. 1).

Посредством гидроочистки было реализовано глубокое удаление серосодержащих соединений (< 5 ppm), что позволило на второй стадии провести исчерпывающую деароматизацию (остаточное содержание аренов < 1% масс.). Согласно результатам анализа методом ГХхГХ/МС, ЖОНВ на базе ТСП и ЛГКК в гидрированных формах состояли, в основном, из моно-, би- и трициклических нафтеновых углеводородов с преобладанием алкилдекалинов и гомологов бициклогексила. Физико-химические свойства ЖОНВ, полученных из ТСП и ЛГКК, в гидрированной (1) и дегидрированной (2) формах представлены в табл. 1.

Полученные нафтеновые фракции по основным свойствам были близки к дизельным топливам (табл. 1). Дегидрирование фракций (T = 380 °C, $P_{атм}$, Pd/C) сопровождалось выделением водородсодержащего газа с объёмной долей водорода не менее 98,00 % об. Дегидрированные образцы ЖОНВ в обоих случаях характеризовались приемлемыми эксплуатационными свойствами, близкими к свойствам дизельных топлив (табл. 1).

Таким образом, в результате проведенной экспериментальной работы были получены ЖОНВ из ТСП и ЛГКК с оптимальными характеристиками, в частности с высокими массовы-

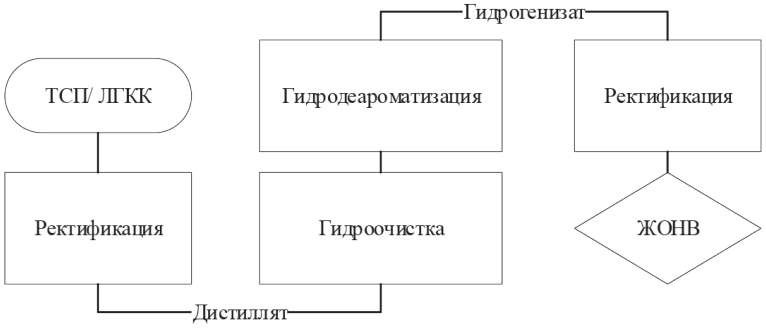


Рис. 1. *Блок-схема получения ЖОНВ из ТСП/ ЛГКК*

Таблица 1. Основные физико-химические свойства ЖОНВ на основе ТСП и ЛГКК

Показатель	ЖОНВ из ТСП		ЖОНВ из ЛГКК	
	1	2	1	2
Плотность при 20 °С, кг/м^3	884,9	1005,0	865,0	969,5
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	3,4	3,7	2,6	2,9
Температура начала кристаллизации, °С	< –60	10	< –60	–25
Температура застывания, °С	< –60	–4	< –60	–35
Фракционный состав, °С/% об.				
10 %	200	211	210	231
50 %	219	229	217	244
90 %	246	268	231	259
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	74	80	87	101
Удельная водородная ёмкость, % масс.	6,63	5,97		

ми водородными ёмкостями (6,63 и 5,97 %, соответственно), что демонстрирует перспективы применения ТСП и ЛГКК в качестве сырьевого источника для получения ЖОНВ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. *Park H., Oh J., Nguyen T. B., Lee J. K. // Appl. Catal. A Gen., 2022. – 118583.*
2. *Lee S., Lee J., Kim T., Han G., Lee J., Lee K., Bae J. // Int. J. Hydrog. Energy, 2021. – 46. – 5520–5529.*

РАЗРАБОТКА ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕГО МОДУЛЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ PVT-СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

А. К. Теркина
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. М. Долганов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akt10@tpu.ru

Вследствие недоступности основного программного обеспечения для расчетов PVT-свойств углеводородных систем (UNISIM, HYSYS), необходима разработка собственных программных модулей.

Для построения таких моделей необходимо использовать методы описания фазового равновесия систем природных углеводородов. Наиболее удобным и эффективным является метод расчета фазового равновесия по уравнению состояния. В данной работе используется уравнение вандерваальсового типа – уравнение Пенга-Робинсона:

$$p = \frac{RT\rho}{(1-bp)} - \frac{a\rho^2}{(1+bp)+bp(1-bp)}$$

где p – давление, Па; T – абсолютная температура, K; R – универсальная газовая постоянная; ρ – плотность, кг/м^3; a, b – коэффициенты уравнения Пенга-Робинсона.

Использование этого уравнения включает в себя применение комбинационных правил, необходимых для нахождения коэффициента сжимаемости. Так рассчитываются величины A и B [1]:

$$A = \frac{a_m p}{R^2T^2};\ B = \frac{b_m p}{RT}$$

В качестве исходной смеси были взяты следующие вещества в одинаковом процентом соотношении (20 % масс): метан, этан, пропан, бутан, изобутан; при следующих исходных параметрах:

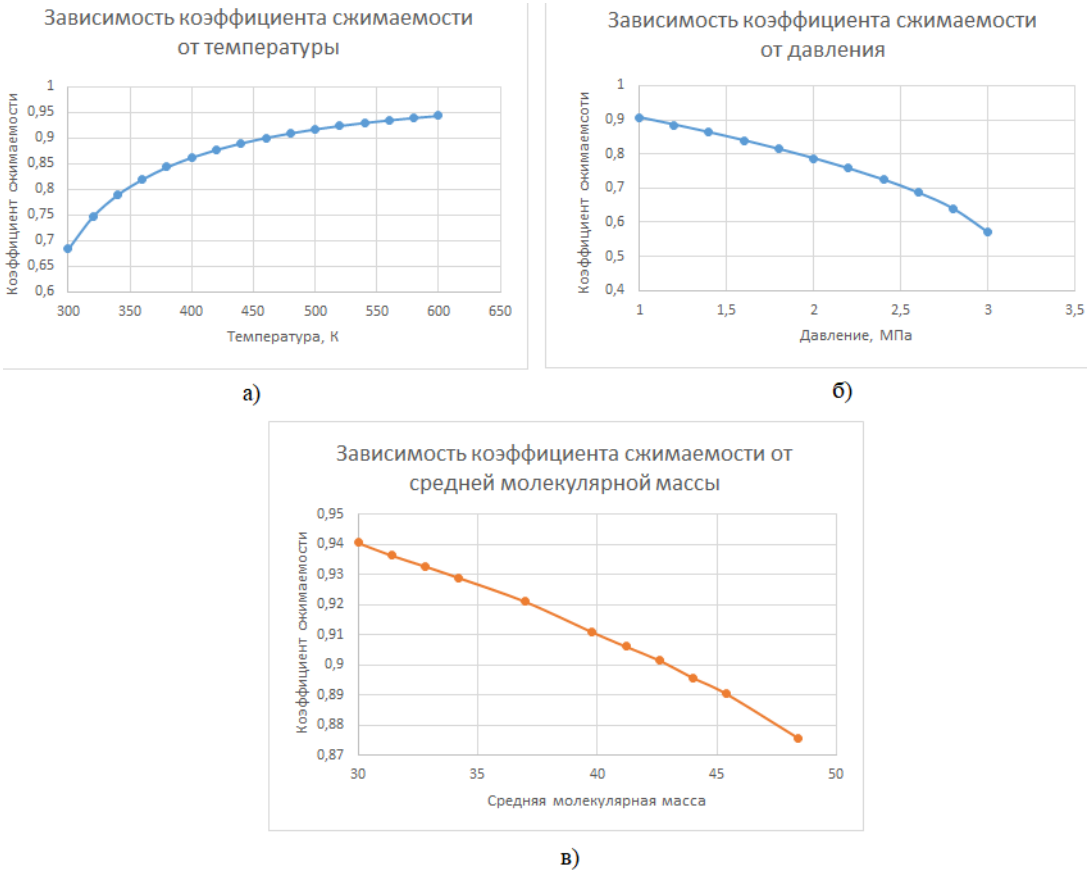


Рис. 1. *Зависимость коэффициента сжимаемости от исходных параметров: а) от температуры; б) от давления; в) от процентного состава*

T = 473 K, p = 1 МПа

В ходе работы было произведено решение кубического уравнения методом Кардано-Виета, с целью нахождения коэффициента сжимаемости (z):

$$z^3 - [(1 - B)]z^2 + [(A - B(3B - 2))]z - \\ - [B(B^2 + B - A)] = 0$$

С учетом расчета газовой фазы, был выбран действительный корень, значение которого составило 0,9060. Также был проведен расчет плотности, значение которой составило 11,5633 кг/м^3. Рассчитанные параметры незначительно отличаются от данных в ПО «UNISIM», что объясняется наличием коэффициентов бинарного взаимодействия.

Задачей данной работы являлось выявление изменения коэффициента сжимаемости при изменении параметров. Изменяя исходные температуру в диапазоне 300–600 K, давление – 1–3 МПа, а также процентное соотношение компонентов смеси (с расчетом средней молекулярной массы), были получены следующие результаты, представленные на Рисунке 1 под а, б и в соответственно.

Исходя из представленных графиков можно увидеть равномерное увеличение коэффициента сжимаемости при повышении температуры и его уменьшение при понижении давления, увеличении содержания более тяжелых углеводородов.

В дальнейшей работе планируется провести расчет фазового равновесия и энтальпии с помощью уравнения Пенга-Робинсона.

Список литературы

1. *Тарновский Е. И. Расчет термодинамических характеристик углеводородных смесей газоконденсатных месторождений // Известия ТПУ, 2002. – Т. 305. – № 8. – С. 166–178.*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВВОДА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО/НЕФТЯНАЯ СМОЛА/ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА

К. М. Титаев, А. М. Орлова
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина 30, г. Томск, kmt5@tpu.ru

Снижение запасов и объемов добычи легких нефтей способствовало повышению интереса к высокозастывающим, труднодобываемым нефтям и получаемым из них нефтепродуктам. Продукты их переработки, в частности прямогонное дизельное топливо (ДТ) характеризуется плохими низкотемпературными и физико-химическими свойствами, что усложняет процесс транспортировки и хранения нефтепродукта в условиях низких температур окружающей среды северных регионов.

Улучшение низкотемпературных свойств прямогонного ДТ (температура помутнения – $T_п$ [1]; предельная температура фильтруемости (ПТФ) [2]; температура застывания – $T_з$ [3]) возможно, как путем модификации углеводородного состава прямогонного ДТ, так и добавлением в топливо депрессорных присадок: искусственных полимерных – Ad_{pol} и природных – нефтяных смол Ad_{res} (Таблица).

Согласно результатам, представленным в Таблице, добавление полимерной депрессорной присадки в прямогонное ДТ позволяет улучшить низкотемпературные свойства; добавление природного депрессора не оказывает эффект на $T_п$ и ПТФ, но снижает $T_з$ топлива. Добавление комбинации полимерной присадки и нефтяных смол позволяет получить ДТ с наилучшими низкотемпературными свойствами.

Эффективность действия депрессора зависит от содержания парафинов нормального строения в составе ДТ, т. к. $T_з$ определяется в первую очередь содержанием углеводородов именно этого класса в топливной смеси. В то время как ПТФ связана непосредственно с растворимостью парафинов нормального строения в ДТ. При повышении температуры топлива растворимость парафиновых углеводородов увеличивается, таким образом можно предположить, что повышение температуры ДТ способствует усилению эффекта действия депрессорной присадки (Рисунок).

Согласно результатам, представленным на графике, нагревание ДТ способствует усиле-

Таблица 1. Низкотемпературные свойств смесей прямогонного ДТ с депрессорными присадками различного происхождения

Образец	$T_п$, °С	ПТФ, °С	$T_з$, °С
ДТ	0	0	–8
ДТ + Ad_{pol}	–2	–16	–37
ДТ + Ad_{res}	0	0	–13
ДТ + Ad_{pol} + Ad_{res}	–2	–22	–39

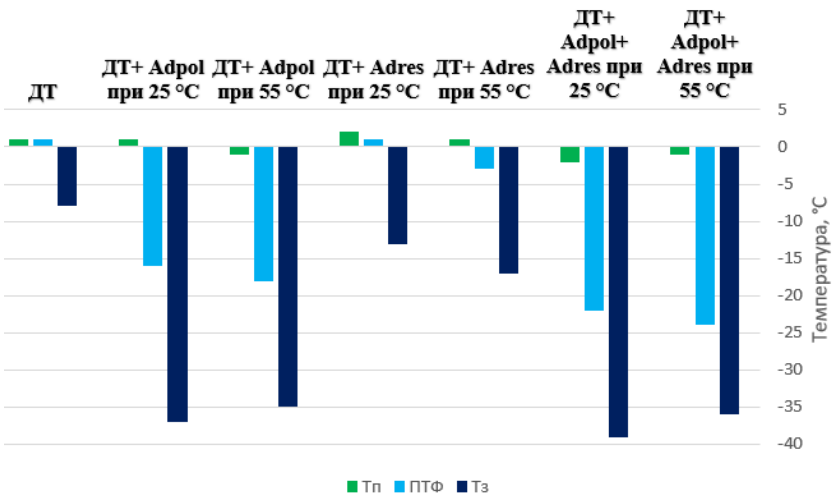


Рис. 1. *Низкотемпературные свойства смесей прямогонного ДТ с депрессорными присадками различного происхождения*

нию эффекта действия депрессорной присадки в отношении ПТФ для всех образцов ДТ. Повышение температуры ДТ увеличивает растворимость, что приводит к уменьшению вероятности образования зародышей кристаллов, в результате чего следует ожидать, что кристаллизация н-парафина из раствора в течение некоторого начального периода времени будет очень мала. Это приводит к тому, что в нагретом ДТ образуются достаточно крупные кристаллы н-парафинов. Введенные полимерные присадки и нефтяные смолы ослабляют способность кристаллов н-парафинов к укрупнению в следствие адсорбции на их поверхности, что замедляет образование прочного парафинового каркаса.

Список литературы

1. *ГОСТ 5066-2018 «Межгосударственный стандарт. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания» // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200160608.*
2. *ГОСТ Р 54269-2010 «Национальный стандарт Российской Федерации. Топлива. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200089638.*
3. *ГОСТ 20287-91 «Межгосударственный стандарт. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200005428.*

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК МОДИФИКАЦИЕЙ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

К. М. Титаев[1], А. М. Орлова[1], М. В. Киргина[1,2]
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина 30

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет
г. Томск, пл. Соляная 2, orlovaalina41@tpu.ru

Низкотемпературные характеристики, такие как температура помутнения (*T*п), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (*T*з) дизельного топлива (ДТ) определяют его применимость в условиях отрицательных температур [1–3]. Улучшение низкотемпературных свойств прямогонного ДТ возможно путем добавления полимерных депрессорных присадок и природных нефтяных смол.

Добавление природного депрессора – нефтяных смол позволяет снизить поверхностное натяжение при адсорбции их на зародышах кристаллов парафинов и ослабить силы коагуляционного сцепления, что препятствует образованию прочной парафиновой структуры и позволяет снизить ПТФ прямогонного образца ДТ (рисунок 1).

Добавление синтетической депрессорной присадки в прямогонное ДТ позволяет эффективнее снизить все низкотемпературные свойства образца (рисунок 2).

Однако эффект действия депрессорных присадок усиливается при модификации углеводородного состава прямогонного ДТ, а именно при добавлении н-парафинов/нефтяных смол в состав топлива (рисунок 3).

Как можно заметить из результатов, представленных на рисунке 3, добавление нефтяных смол к смесям ДТ с полимерными депрессорными присадками улучшило ПТФ (Δ 3 °С соответственно), однако ухудшило *T*з (Δ 1 °С). Добавление н-парафинов и депрессорной присадки улучшило ПТФ и *T*з образца (Δ 2 и 5 °С соответственно).

Исследование выполнено в рамках проекта Минобрнауки № FEMN-2022-0003 «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии для устойчивого развития инфраструктуры территорий Крайнего Севера и Арктики».

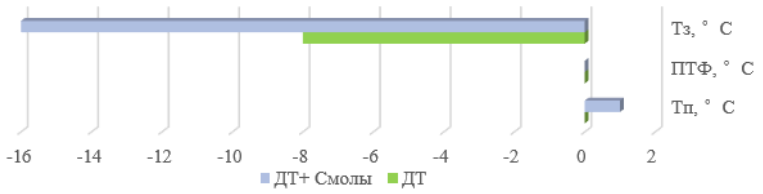


Рис. 1. *Низкотемпературные свойства прямогонного ДТ и его смеси с нефтяными смолами*

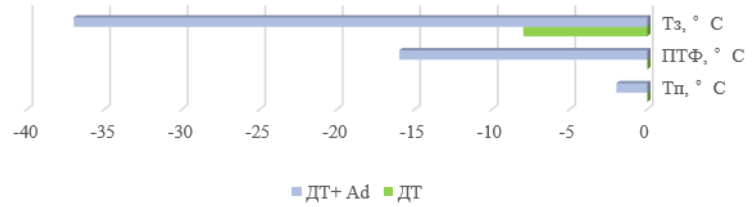


Рис. 2. *Низкотемпературные свойства прямогонного ДТ и его смеси с полимерной депрессорной присадкой*

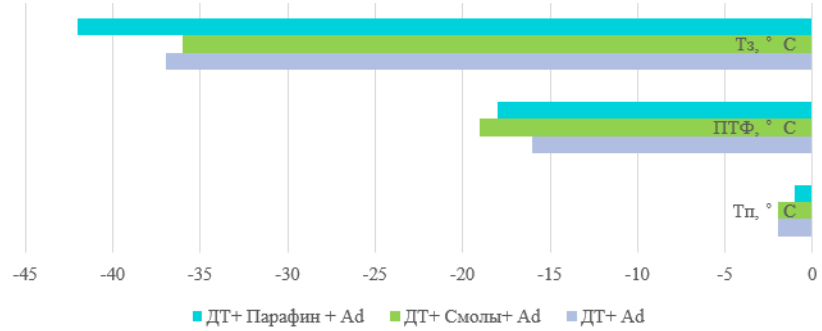


Рис. 3. *Низкотемпературные свойства смесей прямогонного ДТ с полимерной депрессорной присадкой и н-парафинами/нефтяными смолами*

Список литературы

1. *ГОСТ 5066-2018 «Межгосударственный стандарт. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания» // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200160608.*
2. *ГОСТ Р 54269-2010 «Национальный стандарт Российской Федерации. Топлива. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200089638.*
3. *ГОСТ 20287-91 «Межгосударственный стандарт. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200005428.*

ПЕРЕРАБОТКА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

О. М. Торчакова, И. А. Богданов, М. В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр Ленина, 30, torchakova05@gmail.com

Большинство процессов в нефтепереработке осуществляется с использованием катализаторов. Разработка новых, а также совершенствование имеющихся в настоящее время катализаторов является актуальной задачей, поскольку возрастает спрос на качественные моторные топлива с наилучшими физико-химическими, эксплуатационными и экологическими свойствами.

Таблица 1. Углеводородный состав сырья и продуктов переработки на цеолитном катализаторе

Класс углеводородов	Исходное сырье	ZSM-5	$Ni(NO_3)_2$/ZSM-5	ZnF_2/ZSM-5
	% об.			
Н-парафины	40,960	24,544	22,492	28,883
Изопарафины	37,736	39,819	31,050	28,628
Нафтены	19,551	7,964	7,724	5,188
Олефины	0,681	2,258	2,170	7,840
Ароматические углеводороды	1,073	25,416	36,563	29,461
в т. ч. бензол	0,137	2,528	3,263	2,932

Цель данной работы заключалась в переработке стабильного газового конденсата (СГК) на модифицированном цеолитном катализаторе типа ZSM-5. В качестве исходного катализатора для модификации был использован промышленный цеолитный катализатор типа ZSM-5, марки КН-30. Для модифицирования исходный катализатор был измельчен и отсортирован по размеру частиц, отбиралась фракция размером 0,5–1,0 мм^2. Модификаторами выступили раствор $Ni(NO_3)_2$ и раствор ZnF_2.

Раствор соли $Ni(NO_3)_2$ готовился с концентрацией 1 % мас. Для модифицирования была отобрана измельченная фракция катализатора массой 15,0 г, которая пропитывалась раствором $Ni(NO_3)_2$ в течение 5 ч при постоянном перемешивании. Затем катализатор высушивался при температуре 80 °С в течение 2 ч и прокаливался при температуре 250 °С в течение 4 ч.

Модификация катализатора солью ZnF_2 проводилась в два этапа. На первом этапе измельченная фракция катализатора массой 20,0 г выдерживалась в 100,0 г раствора соли $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией 0,1 М при температуре 80 °С в течение 1 часа, после истечения времени катализатор промывался 100 мл горячей дистиллированной воды. После промывки фракция катализатора выдерживалась в растворе соли NH_4F массой 100,0 г при температуре 80 °С в течение 2 ч. После истечения времени катализатор промывался горячей дистиллированной водой (80 °С) в соотношении 3 мл к 100 мл с последующей сушкой при температуре 120 °С в течение 6 ч и прокаливанием при температуре 600 °С в течение 6 ч.

Процесс переработки СГК проводился на каталитической установке проточного типа при температуре 400 °С, давлении 0,25 МПа и объемной скорости подачи сырья 0,33 мл/мин.

Углеводородный состав исходного СГК и продуктов переработки на разных типах катализатора определялся методом газожидкостной хроматографии. Результаты определения углеводородного состава представлены в таблице.

В исходном сырье преобладающей группой углеводородов являются н-парафины, снижение содержания которых (на 18,468 % об.) в наилучшей степени достигается при переработке сырья на цеолитном катализаторе, модифицированном раствором $Ni(NO_3)_2$. Содержание изопарафинов при переработке сырья на исходном катализаторе увеличилось на 2,083 % об.; на катализаторе, модифицированном раствором $Ni(NO_3)_2$, наблюдается снижение содержания изопарафинов: на 6,686 % об.; на катализаторе, модифицированном раствором ZnF_2 – на 9,108 % об. Происходит значительный рост содержания ароматических соединений. При переработке на исходном катализаторе увеличение содержания ароматических соединений происходит на 24,343 % об.; на катализаторе, модифицированном раствором $Ni(NO_3)_2$, – на 35,490 % об., на катализаторе, модифицированном раствором ZnF_2 – на 28,388 % об. Пропорционально увеличивается содержания и бензола. Снижение содержания нафтенов и увеличение содержания олефинов при переработке на исходном и модифицированном раствором $Ni(NO_3)_2$ катализаторах происходит практически одинаково – снижение содержания нафтенов на 11,587 и 11,827 % об. соответственно; увеличение содержания олефинов на 1,577 и 1,489 % об. соответственно. При переработке сырья на катализаторе, модифицированном раствором ZnF_2 содержание нафтенов снижается на 14,363 % об., содержание олефинов увеличивается на 7,157 % об.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ УСТАНОВКИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ

Е. И. Федорова
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. доцент С. В. Попов

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске
446200 Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

Одним из важнейших узлов установки по производству изопропилбензола является узел подготовки фракции реагентов, в частности используемой пропан-пропиленовой фракции.

В соответствии с Техническими условиями ТУ 0272-024-00151638-99 [1] содержание пропилена в этой фракции должно составлять не менее 65 % мас. Такое низкое содержание пропилена для проведения реакции алкилирования бензола приводит к неэффективному использованию реакционного объёма реактора алкилирования.

Рассматривается работа узла концентрирования пропилена из пропан-пропиленовой фракции промышленного производства изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом. Исследование проводится с использованием моделирующей системы Honeywell UniSim Design [2]. Моделируется протекание процесса в одной ректификационной колонне и при использовании двух колонн. Проведением вычислительного эксперимента показано, что для получения пропиленовой (расчетное содержание пропилена 99,1 % мас.) и пропановой (расчетное содержание пропана 90 % мас. пропилена – 4,47 % мас.) фракций, удовлетворяющих параметрам действующих нормативных документов, возможно использование одной ректификационной колонны с технологическими режимами: $T_{низ}$ = 31,4 °С, $T_{верх}$ = 21,17 °С, давление в аппарате 1050 кПа, флегмовое число R = 13,43.

Расчеты показали, что при использовании ректификационной колонны с давлением в аппарате порядка 1050 кПа для снижения содержания пропана в дистилляте (пропиленовая фракция) до 0,008 мол. доля и содержания пропилена в кубе (пропановая фракция) 0,005 мол. доля потребуется 54 теоретических тарелок (актуальное число тарелок 71 и тарелка питания 29), принятое флегмовое число R = 15, температуры в конденсаторе и ребойлере 19,26 °С и 30,28 °С соответственно [3].

Значения технологических режимов и компонентный состав потоков колонны К-14/2изм-2 приведены на рис. 2

В результате вычислительного эксперимента конструкционные параметры колонны К-14/2изм-2 составили: $D_{колонны}$ = 1,981 м; $H_{колонны}$ = 25,6 м.

При рассчитанных технологических режимах обеспечивается в получаемой пропиленовой фракции содержание пропилена 99,1 % мас. и пропана не более 0,8 % мас., остаточное содержание пропилена в пропановой фракции

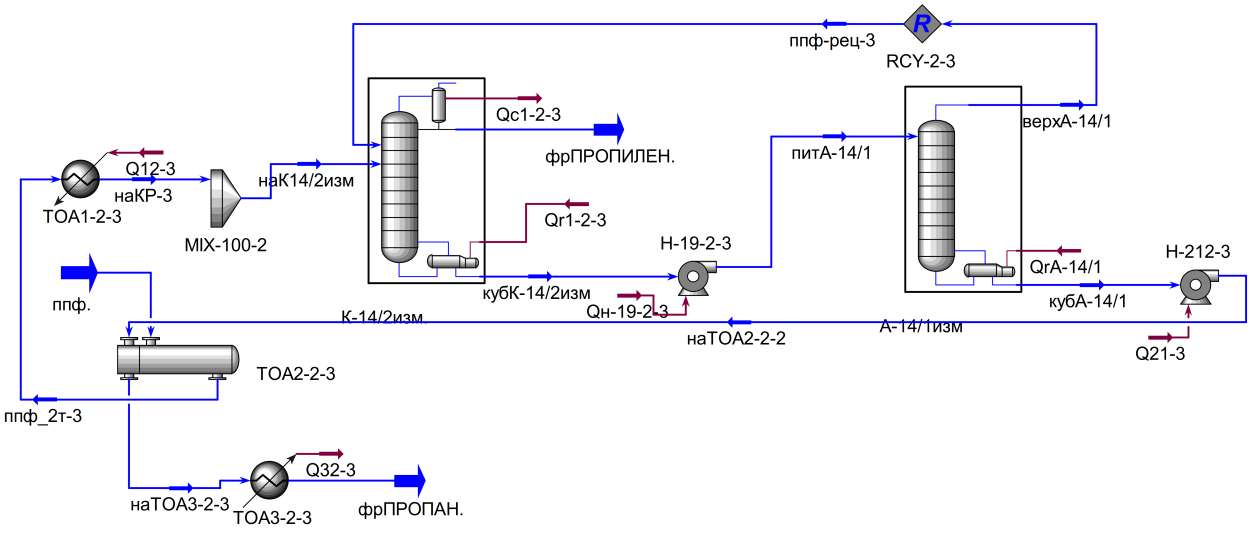


Рис. 1. *Модель промышленного узла концентрирования пропилена из ППФ (распечатка в Honeywell UniSim Design)*

Name	ппф-рец-3	наК14/2изм	кубК-14/2изм	фрПРОПИЛЕ
Vapour	0,9998	0,0000	0,0000	0,0000
Temperature [C]	30,15	42,00	29,71	21,17
Pressure [kPa]	1100	1667	1090	1050
Molar Flow [kgmole/h]	456,8	140,0	495,8	101,0
Mass Flow [kg/h]	2,006e+004	6000	2,181e+004	4250
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	39,47	11,59	42,90	8,163
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-9,028e+004	-2,896e+004	-1,072e+005	3363
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	177,0	134,0	164,8	94,62
Heat Flow [kJ/h]	-4,124e+007	-4,054e+006	-5,317e+007	3,397e+005

а

	ппф-рец-3	наК14/2изм	кубК-14/2изм	фрПРОПИЛЕН.
Methane	0,000000	0,000400	0,000000	0,000555
Ethane	0,000000	0,000500	0,000000	0,000693
Propane	0,890546	0,267534	0,894441	0,008000
i-Butane	0,002392	0,014707	0,006357	0,000000
1-Butene	0,000168	0,001301	0,000522	0,000000
Propene	0,106894	0,715558	0,098680	0,990752

б

Рис. 2. *Значения технологических режимов (а) и компонентный состав потоков (b) колонны К-14/2изм-2 (распечатка в Honeywell UniSim Design)*

порядка 0,03 % мас [4]. Разработанные модели технологических схем концентрирования пропилена из ППФ могут использоваться для оценки режимных и конструкционных параметров массообменных колонн и анализа достигаемых показателей процесса.

Список литературы

1. *Технические условия ТУ 0272-024-00151638-99 «Фракция пропан-пропиленовая марок А, Б, В. Технические условия» (с изменениями № 1–4)*
2. *Honeywell Unisim Design. User Guide, 2013.*
3. *Specifications TU 0272-023-00151638-99 "Propane fraction. Specifications" (as amended № 1–4).*
4. *Permanent Process Regulations of JSC "NOC" "Propylene Concentration Unit" № TR-39, 2022.*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА НА КОНВЕРСИЮ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ БУТИЛЕНА

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

Отделение химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов национального исследовательского Томского политехнического университета
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Foroutan.saba@hotmail.com

Годовой объем производства бутенов составляет около 132 млн т, и прогнозируется рост на 4 % в год. Изобутен в основном используется в качестве сырья для производства алкилатов, а также для производства высокооктановых добавок к бензиновым смесям, включая МТБЭ и ЭТБЭ. Около 30 млн т в год приходится на изобутен, произведенный на НПЗ посредством FCC [1, 2]. Поэтому оптимизация процесса каталитического крекинга для получения легких олефинов является важной задачей.

Цель работы – определить условия достижения максимально возможно выхода бутиленов в реакции крекинга октена. В качестве инструмента численного исследования выбран программный продукт Response Surface Central Composite Design, использующий расчетный модуль статистического моделирования DX-13. В данной работе была выбрана реакция вторичного крекинга $C_8H_{16} \rightarrow C_4H_8$, как основная реакция получения бутилена в FCC. Были проанализированы реакции с участием всех изомеров октена (1-октен, 1,2-диметилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан, циклоктан, этилциклооктан и пропилциклопентан) и бутена (1-бутен, 2-бутен, 2-метилпропен). Исследования выполнены для рабочего диапазона изменения основных термобарических параметров: P – 0,78–1,6 бар (A), исходная концентрация реагента пропилциклопентана – 1,5–6,0 моль (B), исходная концентрация продукта 1-бутена – 1,5-6,0 моль (C) для T = 788–903 K.

ΔG реакции при 788K, 848K и 903K получено методом функциональных групп в предыдущей работе [3] и равно –2,06, –11,86, –20,64 кДж/моль соответственно. На данном этапе исследований были построены модели для расчета равновесной концентрации пропилциклопентана (реагент) и 1-бутена (продукт) с использованием расчетного инструмента DX-13. Оценка надежности моделей выполнена с использованием метода ANOVA. Полученные по моделям значения равновесных концентраций сравнивались с литературными данными и результатами

расчетов классическими методами на основе уравнений (1–3):

$$lnK = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (1)$$

$$\prod_i (y_i)^{\theta_i} = \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-\theta} K \quad (2)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n}. \quad (3)$$

В табл. 1 представлены полученные модели равновесных концентраций пропилциклопентана и 1-бутена при различных температурах.

Анализ моделей методом ANOVA позволяет проверить их достоверность с F-value и P-value < 0,05 на основе R^2 и adj. R^2. В таблице 3 показаны результаты анализа ANOVA с наивысшей точностью. Анализа показал, что полученные модели достоверно описывают значения равновесных концентраций в диапазоне изменения T = 788–903 K (R^2 = 0,9992–1,000).

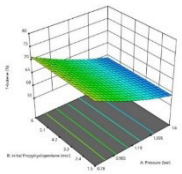
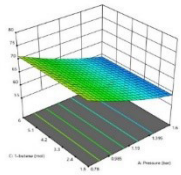
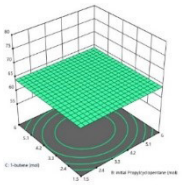
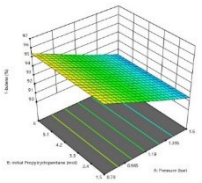
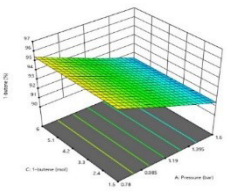
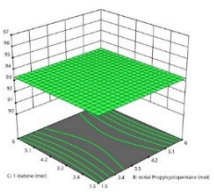
Сравнение результатов, полученных на основе моделей и рассчитанных классическими методами показало, что построенные модели с высокой точностью описывают изменение равновесных концентраций в реакции вторичного крекинга $C_8H_{16} \rightarrow C_4H_8$. Погрешность расчетов не превышает 0,05 %. В таблице 2 приведены результаты численных исследований по влиянию исследуемых параметров (A, B, C) на равновесную концентрацию.

Можно сделать вывод, что на равновесную концентрацию 1-бутена значительное влияние оказывает давление процесса, в то время как температура оказывает лишь косвенное влияние. Только при высокой температуре порядка 903 K видно заметное влияние этого параметра на молярную концентрацию реагента.

Таблица 1. Модели равновесной концентрации исходных веществ и продуктов

T, K	Равновесная концентрация пропилциклопентана (%)	Равновесная концентрация 1-бутена (%)
788	9,3361 + 29,6017 A – 6,1291 A^2	90,6538 – 29,6017 A + 6,1291 A^2
848	1,0354 + 14,9297 A – 2,1712 A^2	98,9545 – 14,9297 A + 2,1712 A^2
903	0,0353 + 6,2006 A – 0,5523 A^2 – 0,0005 B^2	99,9569 – 6,2058 A + 0,5545 A^2 + 0,0006 B^2

Таблица 2. Влияние параметров процесса (температуры, давления и состава смеси) на равновесную концентрацию 1-бутена ($P_{eq.b}$)

788 K	$P_{eq.b}$	 AB	 AC	 BC
903 K	$P_{eq.b}$	 AB	 AC	 BC

Список литературы

1. *Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Hubasek J., Tomas M., Basiak M., Vakili M. (2022) Production of light olefins via Fischer-Tropsch process using iron-based catalysts: A review, Catalysts, 12, P. 174.*
2. *Blay V., Louis B., Miravalles R., Yokoi T., Peccatiello K.A., Clough M., Yilmaz B. (2017) Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins, ACS Catalysis, 7, P. 6542–6566.*

3. *Ивашкина Е. Н., Форутан С. К. (2022) Термодинамический анализ реакций получения низших олефинов в технологии FCC на основе учета фцнкциональных групп в молекулах углеводородов и квантовой химии, Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, Т. 333, 11, С. 101–114.*

ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Е. С. Чебанова, И. А. Богданов, А. А. Алтынов
Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина 43а, esc14@tpu.ru

Соединениями, оказывающими наиболее значительное влияние на застывание дизельного топлива, являются н-парафины. Благодаря изменению строения парафинов, а именно получению изо-парафинов, а также их трансформации в другие классы органических соединений возможно улучшение низкотемпературных характеристик дизельного топлива. Такого рода процессы возможно реализовать с помощью цеолитных катализаторов. Важно, что технология получения низкозастывающего дизельного топлива на цеолитном катализаторе не требует затрат на дорогостоящие металлы и водородсодержащий газ [1].

Однако на цеолитных катализаторах активно протекают реакции крекинга, что увеличивает выход газообразных и легких углеводородных нецелевых продуктов. Одним из способов снижения выхода такого рода нецелевых продуктов является корректировка состава исходного сырья, используемого для переработки.

Данная работа посвящена исследованию и сравнению физико-химических свойств тяжелой дизельной фракции (начало кипения 240 °С) и продуктов её переработки на цеолитном катализаторе. Для исходного сырья и полученных продуктов согласно требованиям [2], были определены такие характеристики как плотность, вязкость, содержание серы, температура помутнения (Тп), температура застывания (Тз), предельная температура фильтруемости (ПТФ). Результаты представлены в таблице.

Результаты, приведенные в таблице, позволяют судить о том, что переработка тяжелой дизельной фракции на цеолитном катализаторе позволяет значительно улучшить такие характеристики, как ПТФ, Тз, Тп. Также полученный продукт содержит значительно меньше серы. Плотность дизельного топлива не выходит за рамки 833,5 кг/м^3, следовательно, удовлетворяет установленным требованиям для арктического дизельного топлива, тоже самое можно сказать про кинематическую вязкость [2].

В работе [1], в качестве сырья использовалась широкая прямогонная дизельная фракция (пределы выкипания 134–342 °С). Температура отгона 10 % об. продукта, полученного при температуре процесса 375 °С составила 123 °С, 20 % об. составила 162 °С. В данной работе при использовании тяжелой дизельной фракции температура отгона 10 % об. продукта, полученного при температуре процесса 375 °С составила 135 °С, 20 % об. составила 159 °С. Кроме того выход жидкого продукта при использовании утя-

Таблица 1. Сравнение характеристик исходной фракции и продуктов ее переработки

Характеристика	Фракция 240 °С-к.к.	Продукт
Плотность при 15 °С, г/см^3	0,830	0,824
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,827	0,821
Кинематическая вязкость при 15 °С, мм^2/с	8,291	3,038
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	7,144	2,692
Содержание серы, мг/кг	924	340
Тп, °С	–9	не мутнеет
ПТФ, °С	–12	–61
Тз, °С	–19	не застывает при –80

желенного сырья снизился с 96,7 до 90,7 % об., что говорит о нецелесообразности утяжеления исходного сырья процесса. Однако, также свидетельствует о возможности получения низкозастывающего дизельного топлива, переработкой на цеолитном катализаторе даже утяжеленного сырья.

Список литературы

1. *Исследование влияния температуры процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе на состав и характеристики получаемых продуктов / И. А. Богданов, А. А. Алтынов, Е. И. Мартьянова, М. В. Киргина // Южно-Сибирский научный вестник, 2021. – № 3 (37). – С. 26–32.*
2. *ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.*

ИССЛЕДОВАНИЯ МАССООБМЕННЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕГУЛЯРНОЙ НАСАДКИ ГИПХ-10

А. М. Чебышева, Н. Г. Сурков, И. А. Блинов, В. Д. Лунев, Д. А. Толмачев, Н. Г. Исмагилов, А. В. Масликов

Научный руководитель – к.т.н., ведущий научный сотрудник В. Д. Лунев

АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»
193232, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко, 26А, a.chebysheva@giph.su

Одним из важных направлений работы в АО «Российском научном центре «Прикладная химия (ГИПХ)» является проведение исследований, которые осуществляются на основе комплексного подхода к разработке технологий массообменных процессов. В частности осуществляется разработка и внедрение современных экономически оптимальных массообменных процессов, таких как ректификация и абсорбция.

Изготовление сетчатой регулярной насадки конструкции ГИПХ в АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» налажено с начала 90-х годов. Различные модификации регулярной насадки из проволочной сетки разработаны и успешно внедрены на многих промышленных предприятиях, однако, за все это время не изучены закономерности гидродинамики и массообмена регулярной насадки конструкции ГИПХ.

Целью исследования является экспериментальное и расчетное определение гидродинамических и массообменных характеристик в процессе атмосферной и вакуумной ректификации модельных смесей, а также сравнительный анализ экспериментальных данных по высоте эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) и гидравлическому сопротивлению в зависимости

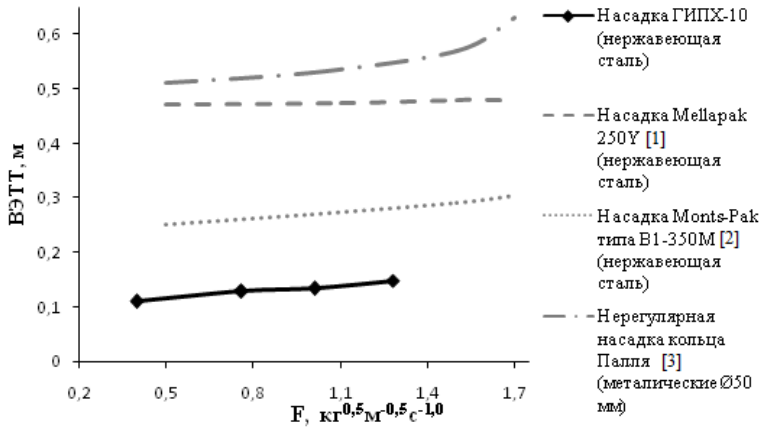


Рис. 1. *Зависимость ВЭТТ от фактора нагрузки при разделении модельной смеси циклогексан-гептан*

от режима работы для различных конструкций известных производителей регулярных насадок.

Полученные данные в результате экспериментальных исследований регулярной насадки конструкции ГИПХ-10 представлены в виде зависимостей эффективности от нагрузки для процесса атмосферной ректификации модельной смеси циклогексан-гептан (Рис. 1) и для процесса вакуумной ректификации смеси этилбензол-стирол.

Измерено гидравлическое сопротивление регулярной насадки конструкции ГИПХ-10.

Анализ отечественных и зарубежных массообменных устройств с целью промышленной реализации процесса ректификации для получения продуктов требуемого качества показал, что регулярная насадка конструкции ГИПХ-10 обладает наибольшей эффективностью при сравнительно низком гидравлическом сопротивлении.

Для определения возможности использования известных математических моделей с целью предсказания эффективности регулярной насадки ГИПХ-10 произведен расчет по модели SRP II для анализа массопереноса в колонных аппаратах с регулярными насадками [4]. Результаты расчета показали, что полученные в ходе вычислений значения ВЭТТ в большинстве случаев отличаются от экспериментальных величин не более чем на 10 %, таким образом, можно сделать вывод, что модель применима при вычислении значений ВЭТТ для сетчатых регулярных насадок конструкции ГИПХ.

Список литературы

1. *Стыценко А. В. Исследование гидродинамических и массообменных характеристик вакуум-ректификационных колонн с регулярными насадками: дис. ... канд. техн. наук. – Ленинград, 1982. – 224 с.*
2. *Armstrong L. M., Gu S., Luo K. H. Dry pressure drop prediction within Montz-pak B1-250.45 packing with varied inclination angles and geometries. Ind. Eng. Chem. Res., 2013. – Vol. 52 (11). – P. 4372–4378.*
3. *Schultes M. (2003). Raschig super-ring. A new fourth generation packing offers new advantages . Tans ICheme, Vol 81, Part A.*
4. *J. J. Gualito, F. J. Cerino, J. C. Cardenas and J. A. Rocha. Design Method for Distillation Columns Filled with Metallic, Ceramic, or Plastic Structured Packings, Ind. Eng. Chem. Res., 1997. – Vol. 36 (5). – P. 1747–757.*

НОВЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

И. С. Чемакина[1], М. И. Иванцов[1,2], Н. Ю. Третьяков[1], А. В. Елышев[1], М. В. Куликова[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник М. И. Иванцов

[1]ФГАОУ Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6, common@utmn.ru

[2]ФГБ УН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, director@ips.ac.ru

Современные тренды нефтегазовой индустрии ориентированы на декарбонизацию. Одним из перспективных направлений по переработке углерода является каталитическая конверсия его оксидов в метан, что протекает по следующим реакциям:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$$

Полученный таким способом метан является синтетическим аналогом компонента природного газа, а значит обладает всеми его свойствами, однако не требует затрат ископаемых природных ресурсов из недр земли для его извлечения. Гидрирование с целью получения синтетического метана – путь к получению экологически чистого возобновляемого топлива [1]. К сожалению, данный процесс обладает существенным недостатком, а именно высокой эк-

зотермичностью реакции, что осложняет поиск эффективного катализатора для его реализации. Типичным катализатором для гидрирования оксидов углерода являются никельсодержащие системы на оксидных подложках [2], однако сильное взаимодействие металл-носитель приводит к чрезмерному спеканию частиц активной фазы при повышении температуры процесса, что подводит исследователей к постепенному отказу от оксидных подложек в пользу альтернативных носителей [3]. Целью данной работы является подбо синтез и оценка каталитических свойств никельсодержащих каталитических систем, на основе углеродных носителей.

В качестве углеродсодержащего носителя был выбран берёзовый активированный уголь (БАУ), концентрация никеля составила 20 % масс, методы синтеза – пропитка (Ni/БАУ-П) и гидротермальная карбонизация (Ni/БАУ-ГТС). Первый метод заключался в пропитке по влагоёмкости навески БАУ раствором нитрата никеля до полного испарения жидкости с последующим прокаливанием при 400 °C в инертной атмосфере. Процесс гидротермальной карбонизации заключался в обработке в автоклаве при 230 °C в инертной атмосфере носителя субкритической водой для дополнительной функционализации углеродного скелета. При таком методе синтеза активная каталитическая фаза возникает за счёт использования раствора нитрата никеля в качестве источника субкритической воды.

Синтезированные углеродсодержащие каталитические системы испытали в условиях процесса гидрирования монооксида углерода ($CO : H_2 = 1 : 3$) при T = 270–390 °C, атм. давлении и нагрузке по сырью 5000 $ч^{-1}$. Показано, что в присутствии образца Ni/БАУ-П конверсия монооксида углерода достигает 8 %, а выход метана 10 $г/м^3$, тогда как в присутствии Ni/БАУ-ГТС конверсия CO и выход CH_4 составляют 12 % и 14 $г/м^3$, соответственно, что позволяет сделать вывод о более высокой каталитической активности последнего. Таким образом, метод гидротермальной карбонизации для синтеза каталитических систем на основе углеродсодержащих подложек является наиболее перспективным направлением для гидрирования оксидов углерода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и при финансовой поддержке правительства Тюменской области в рамках реализации Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии некоммерческим организациям № 89-ДОН от 07.12.2020 г.

Список литературы

1. *Chauvy R. et al. Production of synthetic natural gas from industrial carbon dioxide // Appl Energy. Elsevier, 2020. – Vol. 260. – P. 114249.*
2. *Riani P. et al. Ni/Al_2O_3 catalysts for CO_2 methanation: Effect of silica and nickel loading // Int J Hydrogen Energy. Pergamon, 2023.*
3. *Popandopulo M. V. et al. Hydrogenation of Carbon Monoxide on Composite Catalytic Systems Based on Nickel and Polyvinyl Alcohol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. TUMA GROUP, 2022. – Vol. 629. – № 1. – P. 29–33.*

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

М. Н. Чернышов, Н. С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. С. Белинская

Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, mnc4@tpu.ru

Качественные показатели нефти, а именно её плотность, вязкость с каждым годом возрастает, что говорит об утяжелении нефти, в связи с этим возрастает большой интерес к процессам нефтепереработки, которые способны перерабатывать данное сырье без особых проблем, с получением качественного нефтепродукта. В связи с выше сказанным, очевидно, что интерес к повышению глубины переработки и получения качественного нефтепродукта становится всемирным трендом [1].

Высокий интерес к гидрокрекингу тяжелого нефтяного сырья, обусловлен также тем, что данный процесс при варьировании рабочих параметров установки позволяет получать нефтепродукты соответствующего качества, с низким

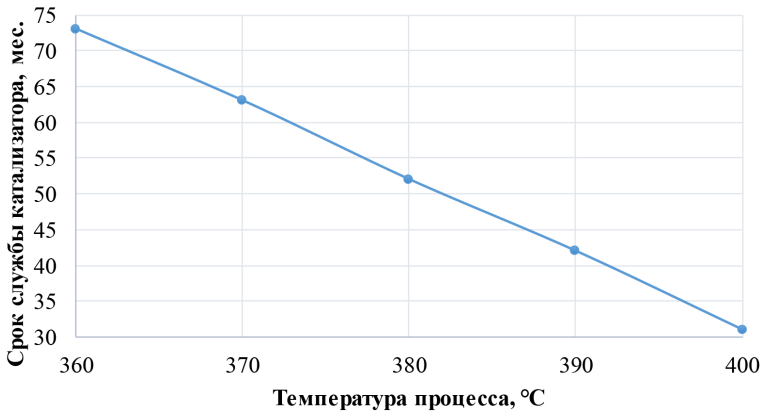


Рис. 1. *Влияние температуры процесса гидрокрекинга на срок службы катализатора*

содержанием серы, ключевые из них – бензиновая и дизельная фракции.

В условиях, в которых, протекает процесс гидрокрекинга, частой проблемой является отравление, закоксованность катализатора, а при его выходе из эксплуатационного режима страдает всё производство, поэтому важно дистанционно примерно понимать в каком состоянии находиться катализатор.

Целью данной работы является выявление математической зависимости влияния температуры на срок службы катализатора процесса гидрокрекинга.

На основании источника [2] была определена функциональная зависимость для учета активности катализатора:

$$K_a = \frac{S(t)}{S_0}$$

Активная площадь катализатора на текущий момент времени вычисляется с использованием следующей функциональной зависимости:

$$S = S_0 e^{(-k_g t)}$$

Учтенная степень дезактивации катализатора используется в расчете констант прямых скоростей реакций, которые вычисляются по уравнению Аррениуса:

$$k_i = K_a k_{0i} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

На рисунке представлена графическая зависимость температуры процесса на срок службы катализатора гидрокрекинга.

По результатам анализа рисунка можно сделать ключевые выводы, что при увеличении температуры процесса с целью повышения глубины нефтепереработки приводит с быстрому выхода из эксплуатационного режима катализатор, исходя из практических наблюдений и произведенного расчета, анализа графика делаем заключение, что наиболее оптимальной температурой процесса гидрокрекинга является 380 °С.

Результаты учета функциональной зависимости степени дезактивации катализатора гидрокрекинга, позволило не только повысить точность расчета дифференциальных уравнений изменения концентрации веществ, но и определить срок службы катализатора в зависимости от температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00216, https://rscf.ru/project/22-73-00216/.

Список литературы

1. *Онищенко М. И. // Нефтехимия, 2018. – Т. 58. – № 4. – С. 443–450.*
2. *Хавкин В. А., Гуляева Л. А., Никульшин П. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2019. – № 9. – С. 3–6.*
3. *Кузьмина Р. И., Ромаденкина С. Б., Аниськова Т. В. Промышленный катализ и технологии катализаторов: Учеб. пособие для студентов Института химии. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2018. – 88 с.*

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ н-ПАРАФИНОВ И НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

С. Е. Шафер, А. М. Орлова, К. М. Титаев
Научный руководитель – аспирант А. М. Орлова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ses17@tpu.ru

Информация, представленная в [1, 2], свидетельствует об увеличение объемов производства и потребления дизельного топлива (ДТ) с 2017 по 2022 г. При этом, вопрос повышения объемов производства низкозастывающих ДТ для северных и Арктических регионов не теряет своей актуальности. Самым предпочтительны с экономической и технологической точки зрения способом получения низкозастывающего ДТ является добавление депрессорных присадок (депрессоров).

Однако, использование депрессорных присадок не всегда позволяет добиться необходимых низкотемпературных свойств ДТ. В целях повышения эффективности действия депрессоров к ДТ добавляют нефтяные спиртобензольные смолы, которые адсорбируются на первичных центрах кристаллизации н-парафина и дробят их, за счёт чего существенно уменьшают скорость роста кристаллов н-парафинов. Кроме того, тяжёлые нефтяные парафины, являясь дополнительными центрами кристаллизации, активируют действие депрессора и таким образом препятствуют росту кристаллов н-парафинов, входящих в состав топлива.

В работе рассмотрены низкотемпературные свойства смесей прямогонного ДТ с депрессором, с добавочной концентрацией н-парафинов (0,10; 0,25 % мас.), а также с добавочной концентрацией нефтяных спиртобензольных смол (Сб) (0,0025; 0,0050 % мас.). Определение низкотемпературных свойств проводилось по методикам [3–5]. Результаты представлены на Рисунках 1, 2.

Согласно Рисунку 1, ввод добавочной концентрации н-парафинов отрицательно влияет на эффективность действия депрессора в отношении Тп, при этом улучшает эффективность действия в отношении ПТФ и Тз. Наибольшую депрессию ПТФ обеспечивает введение н-парафина в концентрации 0,25 % мас. (Δ ПТФ = 6 °С), наибольшую депрессию Тз – в концентрации 0,10 % мас. (Δ Тз = 5 °С).

Согласно Рисунку 2, ввод добавочной концентрации Сб отрицательно влияет на эффективность действия депрессора в отношении Тп, при этом улучшает эффективность действия в отношении Тз и оказывает двойственное влияние в отношении ПТФ. Наибольшую депрессию Тз обеспечивает введение Сб в концентрации 0,0050 % мас. (Δ Тз = 4 °С). Наилучшее влияние на эффективность действия депрессора в отношении ПТФ оказывает введение Сб в концентрации 0,0025 % мас. (Δ ПТФ = 4 °С).

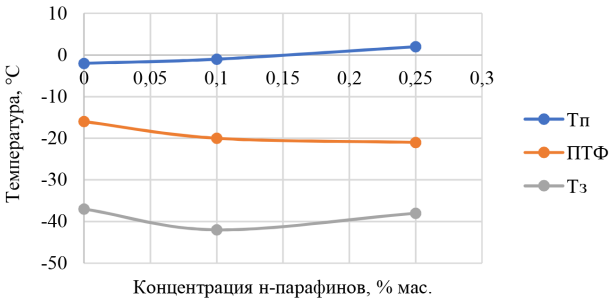


Рис. 1. *Влияние добавочных концентраций н-парафина:*

Тп – температуры помутнения, ПТФ – предельной температуры фильтруемости, Тз – температуры застывания

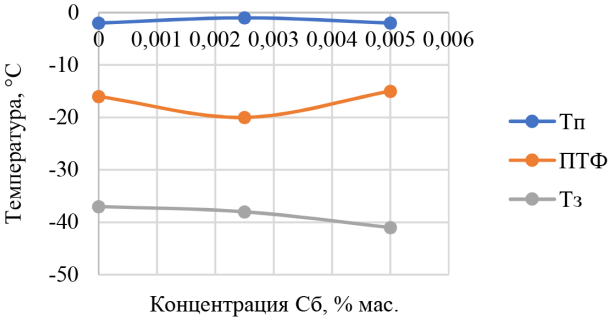


Рис. 2. *Влияние добавочных концентраций Сб*

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.*

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ СМЕСИ ГЕПТАН-БЕНЗОЛ НА КАТАЛИЗАТОРАХ $Pt/WO_3–ZrO_2$

В. А. Шкуренок[1], М. Д. Смоликов[1], С. С. Яблокова[1], М. В. Солдатов[2], А. В. Лавренов[1]

[1]Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН
644040, Россия, Омск, Нефтезаводская, 54, direct@ihcp.ru

[2]Омский государственный технический университет
644050, Россия, Омск, пр. Мира, 11, info@omgtu.ru

В связи с непрерывно растущим парком автомобильного транспорта увеличивается нагрузка на окружающую среду. Особенно проблема актуальна для больших городов, где на долю загрязнений от работы двигателей внутреннего сгорания приходится более 70 % [1]. В связи с этим к качеству выпускаемых товарных бензинов предъявляются жесткие требования, которые регулируются на законодательном уровне Техническим регламентом Таможенного союза [2]. Одно из основных ограничений – содержание в бензинах ароматических углеводородов (не более 35 об. %), включая бензол – не более 1 об. %. В настоящее время базовым компонентов автомобильных бензинов является обогащенный ароматическими углеводородами риформат – продукт процесса каталитического риформинга. Одним из возможных направлений по снижению бензола в товарных бензинах является выделение из риформата бензолсодержащей фракции (н.к.-85 °С) с последующей ее гидроизомеризацией на бифункциональных кислотных катализаторах.

В настоящей работе в качестве катализаторов гидроизомеризации смеси гептан-бензол изучены системы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония с добавками платины (1 мас. %). В катализаторах варьировали содержание оксида вольфрама в диапазоне от 10 до 30 мас. %. Модифицирование вольфрамат-анионами проводилось путем смешения заданного количества метавольфрамата аммония с гидроксидом циркония, полученного методом осаждения раствора соли циркония раствором аммиака при pH = 9,5 ± 0,5. Полученную массу формовали, сушили и прокаливали при температуре 800 °С в течение 2 ч. Платину в катализатор вводили методом пропитки из раствора гексахлорплатиновой кислоты с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием в токе осушенного воздуха.

Приготовленные катализаторы $Pt/WO_3–ZrO_2$ были испытаны в реакции гидроизомеризации модельной смеси, состоящей из 80 мас. % гептана и 20 мас. % бензола. Условия проведения испытаний: температура – 200 °С, давление – 1,5 МПа, мольное отношение водород/гептан – 3, объемная скорость подачи сырья – 1 $ч^{-1}$. Фазовый состав катализаторов и основные показатели реакции приведены в таблице 1.

Установлено, что фазовый состав вольфраматциркониевых катализаторов оказывает существенное влияние на их каталитическую активность в реакции гидроизомеризации смеси гептан-бензол. Показано, что наиболее высокой активностью обладает образец с содержанием 20 мас. % WO_3, который характеризуется наиболее высокой долей фазы *t*-ZrO_2 (96 %, таблица 1) – при 200 °С достигается конверсия гептана на

Таблица 1. Фазовый состав катализаторов и основные показатели реакции гидроизомеризации смеси гептан-бензол на катализаторах $Pt/WO_3–ZrO_2$*

Содержание WO_3 в катализаторе, мас. %	Относительное содержание кристаллических фаз, %			X н-C_7, %	$S_{изом}$ н-C_7, %	X ЦГ, %	$S_{изом}$ ЦГ, %	Выход мас. %		
	t-ZrO_2	m-ZrO_2	m-WO_3					изо-C_7[1]	МЦП[2]	C_{5+}
10	37	63	–	51,1	95,3	48,3	95,3	48,6	46,0	98,4
15	87	13	–	82,2	86,9	71,7	72,6	71,4	52,1	90,2
20	96	–	4	88,8	78,1	73,1	75,6	69,4	55,3	84,0
25	90	–	10	84,3	91,0	67,4	90,9	76,7	61,3	95,6
30	82	–	18	85,1	80,0	70,6	82,1	68,1	58,0	86,5

**Данные для бензола представлены в расчете на циклогексан (продукт гидрирования бензола); [1] В расчете на гептан; [2] В расчете на циклогексан*

уровне 88,8 %. При этом увеличение показателей селективности изомеризации гептана (91,0 %) и метилциклопентана (90,9 %) наблюдается для катализатора с содержанием 25 мас. % WO_3, в котором наряду с активной фазой тетрагонального диоксида циркония (90 %) присутствует фаза моноклинного оксида вольфрама в количестве 10 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Авторы выражают благодарность И. В. Муромцеву за помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. *Ситдикова А. А., Святова Н. В., Царева И. В. // Современные проблемы науки и образования, 2015. – № 3. – № 19623. – URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=19623 (дата обращения: 20.02.2023).*
2. *Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».*

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА CCR НА МОЩНОСТЬ 1350 ТЫС. Т/ГОД

Н. О. Шуваев
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Хабибрахманова

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске
446200 Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

На сегодняшний день как на территории СНГ, так и на зарубежных нефтеперерабатывающих заводах по мере увеличения производства высокооктановых видов топлив, немаловажную роль занимает процесс каталитического риформинга. Включающий в себя облагораживание бензиновых фракций с получением высокооктановых добавок, к товарным бензинам, а также производства доступного по цене водородсодержащего газа применяемого в процессах НПЗ. Вместе с тем возможно ведение процесса с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов таких как: бензол, толуол и ксилолы [1].

В представленной работе выполнен технологический расчёт каскада основных реакционных аппаратов – а также построена математическая модель узла стабилизации риформата в программной среде Honeywell "*UniSim Design*" [2]. В результате проведённого технологического расчёта реактора каталитического риформин-

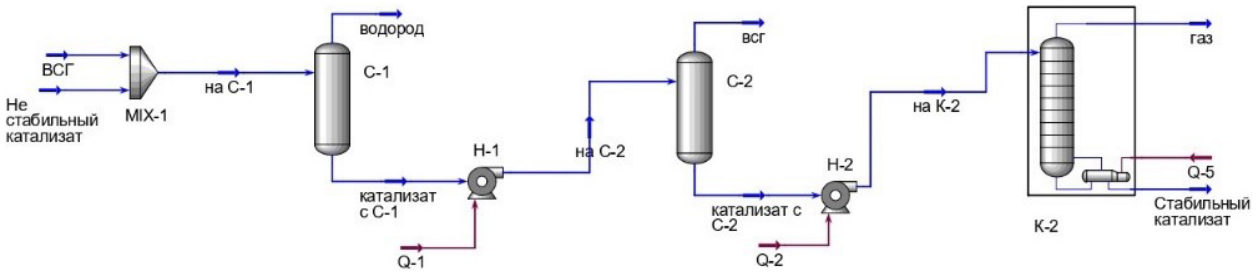
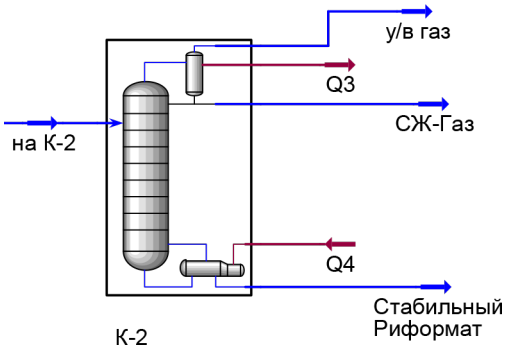


Рис. 1. *Схема блока стабилизации катализата (распечатка в среде UniSim Design)*



На К-2 – нестабильный риформат; У/в газ – лёгкие углеводородные газы; СЖ-Газ – пропан-бутановая фракция; Стабильный Риформат – компонент товарного бензина.

Рис. 2. *Наименование потоков колонны К-2 (распечатка в среде UniSim Design)*

Name	на К-2	Стабильный I	у/в газ	СЖ-Газ
Vapour	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
Temperature [C]	51,22	262,2	41,00	41,00
Pressure [kPa]	4118	1863	1756	1756
Molar Flow [kgmole/h]	1400	1186	8,677	205,5
Mass Flow [kg/h]	1,360e+005	1,234e+005	186,8	1,246e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	173,8	152,4	0,4967	20,94
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-8,712e+004	-2,657e+004	-5,125e+004	-1,379e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	103,7	226,1	135,4	82,54
Heat Flow [kJ/h]	-1,220e+008	-3,150e+007	-4,447e+005	-2,834e+007

Рис. 3. *Параметры потоков колонны К-2 (распечатка в среде UniSim Design)*

га, был получен материальный баланс реакторного блока на заданную мощность.

Для построения модели колонны дебутанизатор был собран узел стабилизации катализата в моделирующей программе *UniSim Design* (рис. 1).

Модель колонны К-2 с наименованием потоков представлена на рис. 2.

В данной расчётной среде был подобран оптимальный технологический режим на заданную мощность (рис. 3).

В результате проделанных расчётов были получены следующие геометрические характеристики технологического оборудования:

Реактор каталитического риформинга:
Р-2: $H_{реактора}$ = 8,05 м; $D_{реактора}$ = 2,35 м;
Р-3: $H_{реактора}$ = 9,30 м; $D_{реактора}$ = 2,40 м;
Р-4: $H_{реактора}$ = 9,65 м; $D_{реактора}$ = 2,50 м;
Р-5: $H_{реактора}$ = 8,85 м; $D_{реактора}$ = 2,90 м;
Колонна К-2: $H_{колонны}$ = 18,3 м; $D_{колонны}$ = 3,4 м

По итогам выполненной работы можно сделать заключение, что на действующем предприятии для достижения на заданную мощность требуется модернизация колонны дебутанизатор.

Список литературы

1. *Заботин Л. И. Каталитический риформинг: Учеб. -метод. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. – 166 с.*
2. *Honeywell Unisim Design. User Guide, 2013.*

Секция 5 Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ ТВЭЛОВ ИЗ СИЛИЦИДА УРАНА

Э. Б. Асанов, А. И. Дробяз, В. Д. Супруненко

ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»
г. Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 94, Vladislav94ru@ya.ru

Уран является основным элементом ядерного топлива.

В энергетическом реакторе ядерное топливо используется в виде твердых соединений (например, оксиды, карбиды или нитриды урана), а в виде жидких соединений: водные растворы соединений урана или жидкий сплав урана с легирующим металлом.

По химическому составу ядерное топливо подразделяется на оксидное (UO_2, наиболее распространенное), карбидное (PuC_{1-x}), нитридное (UN), смешанное (PuO_2+UO_2) и металлическое. Металлическое ядерное топливо обладает следующими преимуществами: высокая плотность атомов делящегося и воспроизводящего материалов; экономия нейтронов; значительный уровень теплопроводности, обрабатываемость материала. Однако металлический уран не отвечает механическим требованиям к ядерному топливу, поэтому его необходимо легировать, создавая радиационно- и коррозионно-стойкие сплавы.

Легирующие добавки по характеру физико-химического взаимодействия с ураном подразделяются на две группы. К первой группе относятся элементы, обладающие малой растворимостью в металлическом уране: алюминий, железо, кремний, хром и др. За исключением хрома, данные элементы с ураном образуют интерметаллические соединения. Во вторую группу входят добавки, которые обладают большой или полной взаимной растворимостью в γ-фазе урана, такие, как молибден, ниобий, цирконий и др., являющиеся γ-стабилизаторами [1].

Основным недостатком введения легирующих элементов является потеря тепловых нейтронов в ядерном топливе вследствие большего сечения поглощения тепловых нейтронов.

Таблица 1. Керамические и интерметаллидные фазы, образующиеся в многокомпонентном легированном U–Mo сплаве и некоторые их свойства

Сплавы и фазы	Температура плавления, °C	Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов у легирующих элементов, барн
U–Mo нелегированные сплавы	1180–1250	2,7
Вторичные фазы:		
UO_2	2805	$2 \cdot 10^{-4}$
UO (при его стабилизации C, N)	2480	$2 \cdot 10^{-4}$
UC	2525	$3{,}73 \cdot 10^{-3}$
UN	2850	1,88
U(C, N, O, Si)	2510	0,01–0,2
U_3Si_2	1665	0,16
UAl_2	1590	0,241

Одной из главных характеристик для выбора легирующих добавок для сплавов урана, используемых в тепловых реакторах, является минимальное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов

Значения температуры плавления, С°, и поперечного захвата тепловых нейтронов, барн, для металлического урана и легирующих элементов представлены в таблице 1 [2].

На данный момент на ПАО НЗХК освоена технология получения пластинчатых твэлов (ТВС) из силицида урана для иностранных заказчиков и твэл (ТВС) с квадратным сечением для иностранных заказчиков и отечественных исследовательских АЭС. Данная технология подразумевает экструзионное получение твэлов из порошка силицида урана в соответствии с требованиями заказчика.

Список литературы

1. *Бирюков С. И., Метелкин Ю. А., Иванов С. И., Шингарев Э. Н. Теория и практика литья радиоактивных металлов и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1989.*
2. *Рожко В. В. Производство металлического урана. Обзор. – М.: ЦНИИАтоминформ, 19.*
3. *А. Г. Самойлов, А. И. Каштанов, В. С. Волков «Дисперсионные твэлы. Материалы и технологии». – Москва, Энергоиздат, 1982 г.*

АППАРАТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

И. В. Гайдай, А. В. Дворянчиков, С. Г. Пименов, А. А. Томаш, О. А. Дружинина

АО «Сибирский химический комбинат»
г. Северск, sxk@atomsib.ru

Введение

ГК Росатом является лидером по количеству строящихся атомных электростанций (АЭС). Рост количества АЭС предусматривает увеличение потребности в сырьевом гексафториде урана (СГФУ) с целью производства ядерного топлива для них. Конверсия урановых материалов до UF_6 сопровождается образованием радиоактивных отходов (РАО).

Для обеспечения приемлемого уровня защищенности окружающей среды от вредного радиационного воздействия РАО необходимо исключить образование жидких радиоактивных отходов и их глубинного захоронения.

Актуальным решением данной задачи является разработка и внедрение современной технологии по переработке уранового сырья, приводящей к минимальному образованию РАО – прямой термической денитрации гексагидрата уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ГГУН).

Теоретическая часть

Основная реакция, описывающая сущность протекаемого процесса:

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{400\ ^\circ C}$$

$$\xrightarrow{400\ ^\circ C} UO_3 + NO_2 + NO + O_2 + 6H_2O$$

Проведенные ранее испытания тонкопленочного роторного денитратора (ТРД) на азотнокислом растворе урана $UO_2(NO_3)_2$ на лабораторном стенде, а затем и на ГГУН на лабораторной установке производительностью до 5 дм^3/ч подтвердили принципиальную возможность осуществления данной технологии в данной конструкции аппарата.

При этом также были определены недостатки технологии и выявлены замечания в работе оборудования, которые обусловили продолжение проведения работ по подбору конструкции аппарата.

На основании полученных данных разработана новая конструкция ТРД для снижения температурного воздействия на нижний подшипниковый узел. На базе ТРД создана и смонтирована опытно-промышленная установка термической денитрации производительностью до 50 дм^3/ч с узлами оплавления, дозирования и улавливания газовоздушной смеси, образующейся в процессе реакции.

Методика эксперимента

В ходе выполнения работ получены порошки UO_3, определены их физико-химические свойства в зависимости от технологических параметров.

Гранулы UO_3 имели угловатую форму с криволинейной поверхностью. Порошки состоли из крупных частиц размером 5,5–418,6 мкм.

Результат исследования средней пробы UO_3 приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Определяемый показатель	Результат	Цель
Уран, % мас.	82,3 ± 4,5	83,0–83,5
Азот, % к U	1,0*	0,2

** – достижение целевого значения показателя произведено на следующем этапе испытаний.*

Во втором этапе работ проведена сушка и прокалка UO_3 до U_3O_8 в сушильно-прокалочных агрегатах СП АО «СХК».

Гранулы U_3O_8 также имели угловатую форму. Порошки содержали большое количество желтых частиц. Средний диаметр частиц в пробах составил: от 148,4 до 315,5 мкм.

U_3O_8, полученный путем прокалки UO_3, соответствует требованиям ТУ 95-2786-2001, содержание азота меньше предела обнаружения по ОСТ 95-406-92, т. е. меньше 0,0005 % к U.

На завершающем третьем этапе работ проведено фторирование U_3O_8 на существующем оборудовании СП АО «СХК». Наработанная партия UF_6 по показателям качества соответствует требованиям ТУ 95-2523-2011 и ASTM C787-06.

Результаты и их обсуждение

Разработанная конструкция ТРД подтвердила свою пригодность и работоспособность для получения UO_3.

Список литературы

1. *ТУ 95-2786-2001* «*Уран. Оксиды РС для производства гексафторида*». *Технические условия.*
2. *ОСТ 95-406-92. Урана гексафторид, тетрафторид, окислы. Фотометрический метод определения массовой доли азота.*
3. *ТУ 95-2325-2011* «*Урана гексафторид. Сырьевой сублиматного производства*». *Технические условия.*
4. *ASTM C787-06 «Гексафторид урана для обогащения».*

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ НОВЫХ ВИДОВ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Л. Н. Подрезова, А. Ю. Шадрин, К. Н. Двоеглазов, Е. Д. Филимонова

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени ак. А. А. Бочвара»
123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а, lnpodrezova@bochvar.ru

В рамках принятой Стратегии развития ядерной энергетики Российской Федерации (РФ) до 2050 года, реализуются масштабные программы по созданию реакторных установок нового типа, включающие разработку новых видов топлива. С учетом направленности на замыкание ядерного топливного цикла, необходима разработка технологических подходов к переработке новых видов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), возврату урана и плутония в топливный цикл и обращению с радиоактивными отходами (РАО). Кроме того, необходимо предложить подходы к фракционированию высокоактивных отходов от переработки ОЯТ для выделения минорных актинидов с целью их дожигания в реакторах на быстрых нейтронах и выделения «короткоживущей» фракции для значительного снижения объема РАО, подлежащих захоронению.

После аварии на атомной станции «Фукусима-1» было принято решение по поэтапному переходу к топливу, устойчивому к воздействию высоких температур, которое не провоцирует возникновение пароциркониевой реакции с выделением водорода. В настоящее время АО «ВНИИНМ» является официальным разработчиком толерантного топлива в РФ, научно-исследовательские разработки ведутся по двум основным направлениям – разработка топливной композиции на основе дисилицида триурана (U_3Si_2) и хромовое покрытие оболочек твэлов.

Для обращения с силицидным ОЯТ предложена переработка в расплавах солей молибдена,

также ведется проверка и адаптация технологии действующего радиохимического предприятия (гидрометаллургическая переработка) под задачи переработки толерантного ОЯТ, разрабатываются методы обращения с новыми видами конструкционных материалов и РАО.

Для проверки возможности замыкания ядерного топливного цикла по урану и плутонию, в настоящее время на территории АО «СХК» (г. Северск, Томской области) строится опытно-демонстрационный энергокоплекс [1]. На одной площадке возводится модуль фабрикации (МФР) ядерного топлива и смешанного нитрида урана и плутония (СНУП), реактор на быстрых нейтронах БРЕСТ-ОД-300 и модуль переработки (МП) СНУП ОЯТ.

Переработка СНУП ОЯТ будет производиться по двум технологическим схемам. При пуске в эксплуатацию и при выгорании ОЯТ до 8 % т.а. – по гидрометаллургическому варианту. При увеличении выгорания ОЯТ выше 8 % т.а. – по комбинированной технологии, которая включает в себя сочетание пирохимических операций для отделения от основной массы продуктов деления и гидрометаллургический аффинаж смеси U–Pu–Np. Производительность МП составляет до 10 т в год с учетом необходимости переработки некондиционного скрапа МФР [2].

При гидрометаллургической переработке применяются следующие операции: двустадийное растворение окисленного ОЯТ, осветление, экстракционное отделение продуктов деления от смеси U–Pu–Np, кристаллизационный аффинаж смеси нитратов актинидов, экстракционное выделение смеси Am и Cm, сорбционное разделение Am и Cm, получение смешанных диоксидов актинидов методом СВЧ-денитрации, упаривание ЖРО разного уровня до ВАО, утилизация ВАО в виде стекломатрицы, цементирование жидких САО.

Конечной продукцией МП являются порошки смешанных оксидов U–Pu–Np (либо U–Pu–Np–Am) и диоксида U для рефабрикации СНУП топлива.

Концепция высокотемпературного газового реактора (ВТГР) с гелиевым охлаждением относится к концепции ядерных систем IV поколения. ВТГР в РФ разрабатывается для использования в качестве источника энергии для производства водорода. Топливная композиция ВТГР представляет собой целый комплекс защитных слоев, окружающих сферу из диоксида урана (микротвэлы). Значительную ее часть составляет углерод в виде пироуглерода и карбида кремния. Микротвэлы помещаются в топливные компакты (цилиндры из графита), а топливные компакты – в ТВС (также из графита). Такой сложный состав представляет собой серьезную задачу для переработки ОЯТ, так как необходимо первоначально извлечь топливную часть из всех защитных слоев графита. Задачу также осложняет высокое обогащение (до 20 %) по ^{235}U и выгорание топлива.

Для переработки ОЯТ ВТГР в РФ разрабатываются вариант адаптации технологии действующего и планируемых радиохимических производств, экстракционно-кристаллизационная технология, переработка в молибдатных расплавах и переработка методом сверхкритической флюидной экстракции. Основным направлением исследований является разработка «головных» операций, то есть методов извлечения топливной части из защитных оболочек и обращения с РАО сложного состава (графит, пироуглерод, карбид кремния).

Список литературы

1. *Reprocessing of Fast Reactors Mixed U–Pu Used Nuclear Fuel in Russian Federation: Studies and Industrial Test. A. Shadrin, Y. Mochalov, K. Dvoeglazov, V. Kashceev / International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17) Yekaterinburg, Russian Federation 26–29 June 2017. – Book of Abstracts. – p. IAEA-CN245-076.*
2. *Двоеглазов К. Н., Мочалов Ю. С., Суханов Л. П., А. Ю. Шадрин, Герасименко М. Н., Терентьев С. Г., Кащеев В. А., Зайков Ю. П., Зенченко Е. В., Маковский К. В., Селявский В. Ю., Смолкин П. А., Терентьева Н. Г., Терентьев С. Г., Ушаков О. С., Шляжко Д. С. Принципиальные технологические решения, заложенные в основу ТЗ на МП ОДЭК. / Отраслевая научно-техническая конференция «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». Сочи. 28–29 октября 2021 г. Сборник докладов С. 255–258.*

РАСТВОРЕНИЕ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА МАТОЧНЫМ РАСТВОРОМ ПОСЛЕ ПЕРОКСИДНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Н. С. Синько
Научный руководитель – к.т.н., начальник отделения ОИиКР нп МЦИК, В. Н. Алексеенко
ФГУП «Горно-химический комбинат»
662972, Красноярский край, Железногорск, ул. Ленина, д. 53, natalisee@list.ru

Пероксидное осаждение урана применяют на последних стадиях аффинажа для самой тонкой очистки. Хорошо отделяется бор, РЗМ, хром, никель, марганец, кобальт. Особенности осаждения пероксида урана: для полного осаждения урана необходимо обеспечить pH = 2–4, исключить разогрев раствора, так как H_2O_2 в этих условиях разрушается.

В общепринятых технологиях из азотнокислых растворов уран осаждают 30 % раствором перекиси водорода по реакции 1 с одновременной нейтрализацией кислоты аммиаком, маточные растворы после осаждения отправляют в отвал [1].

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 \rightarrow \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O + 2HNO_3 \quad (1)$$

На ФГУП «ГХК» проверены технологические режимы обращения с маточными растворами после пероксидного осаждения урана, что обеспечивает экономию реагентов и снижает количество водных отходов.

Проведены исследования растворения некондиционных порошков закиси-окиси урана раствором азотной кислоты с комплексообразователем – аминоуксусной кислотой (АУК), которая обладает амфотерными свойствами и в кислой среде выступает как основание, образуя комплекс с азотной кислотой по аминогруппе, позволяя поддерживать необходимый pH при осаждении пероксида урана.

Определили оптимальные параметры растворения уранового продукта в растворе состава: 88 г/л HNO_3, 143 г/л АУК, pH = 2, при соотношение Т : Ж = 1 : 4, температуре 80 °С и постоянном перемешивании в течении трех часов.

В результате процесса растворения некондиционной закиси-окиси урана получаем пульпу. Состав осветленного раствора после декантации: 65 г/л урана, 38 г/л азотной кислоты, 143 г/л АУК, pH = 4,06. Нерастворившийся остаток уранового продукта обработали 441 г/л раствором HNO_3. Масса урана в нерастворимом остатке составила 65 % от общего количества исходного урана. Степень выщелачивания урана за одну ступень составляет около 35 %.

Из полученного уранового раствора провели осаждение пероксида урана, добавлением 300 г/л H_2O_2 в объёмном соотношении 1 : 0,035, при постоянном перемешивании и Т = 25 °С. Отмечено образование легко седиментируемых крупных хлопьев пероксида урана.

Из декантированного маточного раствора отобрали пробы на содержание урана, АУК и HNO_3. Концентрация урана в маточном растворе составила менее 0,01 г/л, что свидетельствует о его полном переходе в пероксидное соединение. Концентрация АУК и HNO_3 составила 120 г/л и 77 г/л, соответственно (pH = 2). В ходе осаждения пероксида урана по реакции (1) выделяется азотная кислота, которая обеспечивает кислотность маточного раствора pH = 2. Таким образом, маточным раствором после осаждения можно вести последующие растворения оборотов урана.

Для определения оптимального числа контактов растворения некондиционной закиси-окиси урана азотнокислым раствором в присутствии комплексона, провели серию экспериментов с передачей полученных маточных растворов после осаждения пероксида урана на нерастворенный остаток. Растворение остатка проводили до 5 г/л концентрации урана в растворе. Степень выщелачивания урана за шесть контактов составила около 75 %.

В результате проделанной работы показана возможность растворения некондиционных порошков закиси-окиси урана азотнокислым раствором с комплексообразователем (АУК), что позволяет исключить стадию нейтрализации кислоты и приступить к операции пероксидного осаждения урана, используя маточные растворы на последующие растворения урана. Так же использование азотной кислоты с концентрацией не более 95 г/л обеспечивает низкую агрессивность среды.

Список литературы

1. *Тураев Н. С. Химия и технология урана / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. – Москва: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 396 с. – ISBN 5-98191- 019-4.*

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Д. Г. Агафонов, Д. Ю. Копьёв, Г. Б. Садыхов
Научный руководитель – д.т.н., заведующий лабораторией № 1 ИМЕТ РАН Г. Б. Садыхов
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49, agafonov-1802@mail.ru

Развитие возобновляемых источников энергии, электроники и военно–космической отрасли промышленности спровоцировало рост производства редких и редкоземельных металлов (РЗМ). В частности, внутренний спрос на некоторые РЗМ, использующиеся в постоянных магнитах состава Nd–Fe–B или Sm–Co, растет примерно на 10 % в год, на ферониобий – на 5 % в год [1].

Однако, из-за отсутствия в нашей стране полного технологического цикла производства ниобия и РЗМ российские потребители вынуждены импортировать необходимую продукцию у Бразилии и Китая – ведущих производителей ниобия и РЗМ, соответственно. Зависимость от поставок редкометалльной продукции ставит под угрозу развитие высокотехнологичных отраслей промышленности, а также национальную безопасность России.

В связи с этим Чуктуконское месторождение (Красноярский край), являющееся уникальным источником ниобия и РЗМ, может стать ключевым объектом модернизации редкометалльной промышленности России. Содержание РЗМ в чуктуконских рудах может превышать 7 % ΣTR_2O_3 (цериевая группа), а ниобия – 1,5 % Nb_2O_5.

Проблема переработки чуктуконских руд заключается в их высокой комплексности. Кроме ниобия и РЗМ, они содержат большое содержание железа, фосфора и марганца, что не позволяет применить стандартные гидрометаллургические технологии переработки РЗМ–руд. Более того, из-за высокой дисперсности и срастания между собой минеральных фаз руды Чуктуконского месторождения практически не обогащаются физическими способами [2].

Проведенные в ИМЕТ РАН исследования по восстановительному обжигу руд Чуктуконского месторождения показывают высокую эффективность способа, при котором до 98 % железа и 99 % фосфора удаляются из руды в виде фосфористого чугуна, а РЗМ и практически весь ниобий с марганцем остается в шлаке [3]. Применение солянокислотной обработки редкометалльного шлака позволяет разложить все фазы, в которых концентрируются ниобий и РЗМ, тем самым переводя РЗМ и марганец в раствор при концентрировании ниобия и титана в остатке [4]. При удалении шпинельной фазы из остатка возможно получение качественного ниобий–титанового концентрата, пригодного для переработки по стандартной хлорной технологии. Из солянокислотных растворов РЗМ и марганец селективно извлекаются методом дробного осаждения в виде карбонатов с использованием известных промышленных осадителей. Впоследствии карбонаты РЗМ будут направлены на экстракционное разделение с получением индивидуальных редких земель, а карбонат марганца – на получение химически чистого диоксида марганца.

Список литературы

1. *Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально–сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году». – М.: МПР, 2021. – 572 с.*
2. *Кузьмин В. И., Гудкова В. И., Кузьмин Д. В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития, 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 157–166.*
3. *Садыхов Г. Б., Копьёв Д. Ю., Агафонов Д. Г. и др. // Металлы, 2020. – № 3. – С. 3–13.*
4. *Садыхов Г. Б., Копьёв Д. Ю., Агафонов Д. Г. и др. // Металлы, 2021. – № 4. – С. 3–10.*

ПЕРЕРАБОТКА КОНЦЕНТРАТА ЦИРКОНА С УДАЛЕНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

Цирконовый концентрат $ZrSiO_4$ содержит в качестве основного компонента цирконий, но в нем присутствуют радиоактивные примеси, что усложняет процесс переработки.

Процесс переработки плазмоактивированного концентрата циркона с удалением радиоактивных примесей включает в себя следующие стадии:

1. Обескремнивание раствором NH_4HF;
2. Отмывка от SiO_2;
3. Дезактивация концентрата концентрированной HNO_3.

Выщелачивание примесей из цирконового концентрата осуществляется 30 %-ным раствором бифторида аммония [1]. В результате образуется бадделеит ZrO_2 и гексафтороселикат аммония $(NH_4)_2SiF_6$.

Селективность перехода кремния в раствор основывается на значительной химической активности аморфного кремнезема и высокой растворимости соединений кремния (более 200 г/л). Создаваемые в ходе процесса условия не позволяют при этом осуществить количественный переход циркония, алюминия и гафния в раствор. После данного этапа концентрация кремния уменьшилась в 10 раз.

Гексафтороселикат аммония хорошо растворим в воде, а на стадии выщелачивания растворитель находится в недостатке, поэтому необходимо провести процесс промывки в дистиллированной воде для растворения остатка гексафтороселиката аммония, что приведет к уменьшению концентрации оставшегося кремния. Концентрация кремния уменьшилась в 3 раза.

Концентрированная азотная кислота не растворяет оксид циркония, но переводит в раствор при нагревании железо, алюминия и радиоактивные примеси, поэтому она используется для очистки бадделеитового концентрата. Для избавления от примесей используется 50 %-ная азотная кислота.

По данным рентгено-флуоресцентного анализа и анализа радиоактивности можно наблюдать снижение концентрации урана и тория, а также снижение концентрации кремния. Суммарная активность образца после данной переработки составила 3 289 Бк/кг, когда изначальная активность была равна 10 336 Бк/кг.

Список литературы

1. *А. А. Смороков, А. С. Кантаев, Д. В. Брянкин, А. А. Миклашевич // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 27–36.*

ОБОГАЩЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Д. А. Бирюков
Научный руководитель – к.б.н., доцент ОЯТЦ А. С. Сачкова
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, dab42@tpu.ru

Циркон – минерал с химической формулой $ZrSiO_4$, который является основным циркония и гафния. Содержание циркония в данном минерале доходит до 55 %, иногда до 60 %. Оксид циркония применяет для получения циркониевой керамики, которая обладает высокой твёрдостью и прочностью, а также химической стойкостью, поэтому она широко применяется в различных областях техники. Важной особенностью данной керамики является её химическая и биологическая инертность, что позволяет использовать в медицине различных имплантов из циркониевой керамики [1].

Из-за большого спроса на циркониевую керамику в настоящее время стоит проблема более дешевого и более эффективного получения оксида циркония, который в основном получают из различных руд с применением различных методов обогащения [2].

Учитывая актуальность данной темы, целью стояло получение оксида циркония из циркониевого концентрата Обуховского месторождения (Республика Казахстан, Тайыншинский район, Северо-Казахстанская область).

Проблемой может стать низкая степень вскрытия концентрата из-за содержащихся в нем примесей, которые также могут повысить расход реагентов.

Для улучшения вскрытия и дальнейшей переработки циркониевого концентрата, следует повысить содержание циркония в исходном материале. Поэтому помимо выщелачивания концентрата стоит также провести обогащение исходного песка.

Химический состав исходных образцов циркона был определен рентген флуоресцентным анализом (РФлА). Показано, что основными примесями являются титан (19 %), кремний (14,5 %) и железо (2,5 %).

Для отделения магнетита и ильменита от цирконового концентрата проводилась магнитная сепарация на лабораторном магнитном сепараторе. Немагнитная фракция направлялась на магнитную сепарацию дважды. Содержание магнитной фракции составило 25 масс. %.

После подготовки концентрата проводится вскрытие цирконового концентрата спеканием с гидроксидом натрия. В ёмкость засыпали 400 г гидроксида натрия и нагревали до плавления щелочи (318 °С). В расплав, порционно, засыпалась немагнитная фракция цирконового концентрата общей массой 200 г [3]. Реакционная масса выдерживается при температуре 600 °С в течение 1 часа. Масса осадка составила 220 г.

Дальнейшая переработка полученного спека проводилась тремя способами:

1. Разложение спека цирконата натрия серной кислотой и высаливание дисульфата циркония;
2. Вскрытие цирконата натрия соляной кислотой и осаждение основного хлорида циркония;
3. Вскрытие цирконата натрия соляной кислотой и осаждение основного сульфата циркония.

При разложении спека цирконата натрия серной кислотой и высаливанием дисульфата циркония степень выхода составила 25 %. Проблемы в данном методе могут быть уже на стадии вскрытия спека, поскольку была достигнута очень низкая степень выщелачивания, особенно если сравнивать со вскрытием соляной кислотой.

В методе вскрытия цирконата натрия соляной кислотой и осаждением основного хлорида циркония удалось достичь наибольшего выхода оксида циркония (50 %). Однако выход все еще очень мал, это может быть связано с низким содержанием цирконата натрия в спеке. При вскрытии цирконата натрия соляной кислотой и осаждением основного сульфата циркония выход оксида циркония составляет 43 %.

Таким образом, следующим этапом работы будет поиск других способов и условий спекания с щелочью, усовершенствование аппаратурного оформления, в том числе альтернативного способа поддержания необходимого температурного режима в 600 °С.

Список литературы

1. *Васильев И. П. Технология активационного спекания оксид-циркониевой керамики под воздействием потоков заряженных частиц. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск, 2018. – 21 с.*
2. *Шахно И. В. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Том 2. / под ред. Большакова К. А. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.*

ВЫДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВОДОПОДГОТОВКИ

А. Н. Бугаёва, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ Ю. В. Передерин

«Национальный исследовательский томский политехнический университет»

634050, Томск, пр. Ленина, 30, anb34@tpu.ru

В данный момент загрязнение тяжелыми металлами сточных вод промышленных предприятий является экологической проблемой. Выброс грязных сточных вод, содержащих тяжелые металлы, в окружающую среду может привести к заражению водных организмов и сельскохозяйственных культур. Однако это может вызвать серьезные заболевания у человека ввиду своей токсичности, так как может попасть в организм человека [1].

Наиболее перспективным направление при решении проблемы со сбросными водами является выделение гуминовых кислот из торфа, сапропелей, лигнина и бурых углей с последующим использованием для сорбции тяжелых металлов.

В следствие наличия в структуре гуминовых кислот и их солей активных функциональных групп гуминовые вещества склонны к ионному обмену, что позволяет их использовать для извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов.

При извлечении ионов тяжелых металлов (ртути, ванадия, свинца и цинка) гуминовые кислоты показали наиболее полную очистку сбросных вод, чем используемые в других технологиях щелочные реагенты. В рассматриваемом процессе используются растворимые в воде при pH = 9,3 аммонийные соли гуминовых кислот концентрацией 1 масс. % [2].

В ходе эксперимента сточные воды были очищены от ионов тяжелых металлов, а именно свинца и кадмия, которые относятся к числу распространенных и весьма токсичных загрязняющих веществ, именно они широко применяются в различных промышленных производствах. Очистка проводилась с помощью гуминовых кислот с концентрацией кадмия и свинца 1 г/л. Были получены данные, после проведения опытов по осаждению, титрованию и высушиванию осадков. Так же в роли индикатора для определения содержания тяжелых металлов был использован эриохром черный, а в виде титранта триллон Б. Полученные данные представлены в виде графиков ниже.

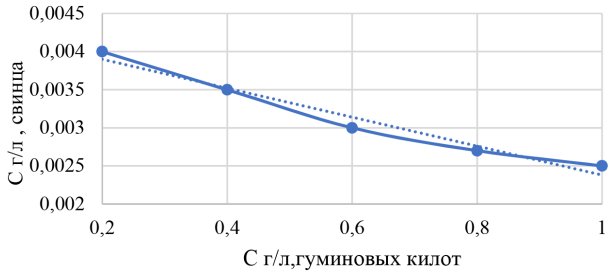


Рис. 1. *Зависимость концентрации свинца от концетрации гумминовых кислот*

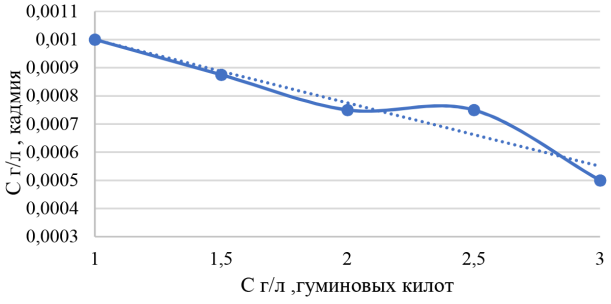


Рис. 2. *Зависимость концентрации кадмия от концетрации гумминовых кислот*

По графикам видно, что при увеличении концентрации гуминовых, будет лучше проходить очистка воды от ионов тяжеллых металлов.

Исходя из полученных данных , можно заключить, что с точки зрения экологии гуминовые вещества являются эффективными, безопасными и доступными средствами достижения предельно допустимых концентраций ионов тяжелых металлов (свиней, кадмий) в сточных водах.

Список литературы

1. *Тяжелые металлы в сточных водах: выявление источников загрязнения с помощью портативного РФА. [Электронный ресурс]. Режим доступа https://lucon.pro/stat/xrfvantanews/2022-07-04_3. Дата обращения: 27.02.2023.*
2. *С. А. Эпштейн Очистка сточных вод реагентами на основе торфа / С. А. Эпштейн, И. М. Мейдель, В. Г. Нестерова, В. И. Минаев, Я. И. Мелик – Гайзаков, 2012 [Электронный ресурс]. Режим доступа https://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-promyshlennyh-stochnyh-vod-reagentami-na-osnove-torfa/viewer. Дата обращения: 27.02.2023.*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА ТЕРБИЯ (III) С ФТОРИДОМ АММОНИЯ

Д. А. Бурыхин, Ф. А. Ворошилов
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ТПУ Ф. А. Ворошилов
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dab43@tpu.ru

Фторид тербия (III) – соединения тербия и фтора, используемое для получения чистого тербия, в качестве легирующей добавки в полупроводниковой промышленности и создания просветляющего покрытия на кремниевых материалах.

Состояние рынка редкоземельных металлов, однако, не позволяет покрывать потребность в них – например с тербием покрывается лишь 10 % спроса [1].

Целью данной работы было изучения процесса фторирования оксида тербия (III) и влияние концентрации и температуры на данный процесс.

Получения фторида тербия (III) происходило по следующей схеме: смешение компонентов в заданной пропорции, нагрев до заданной

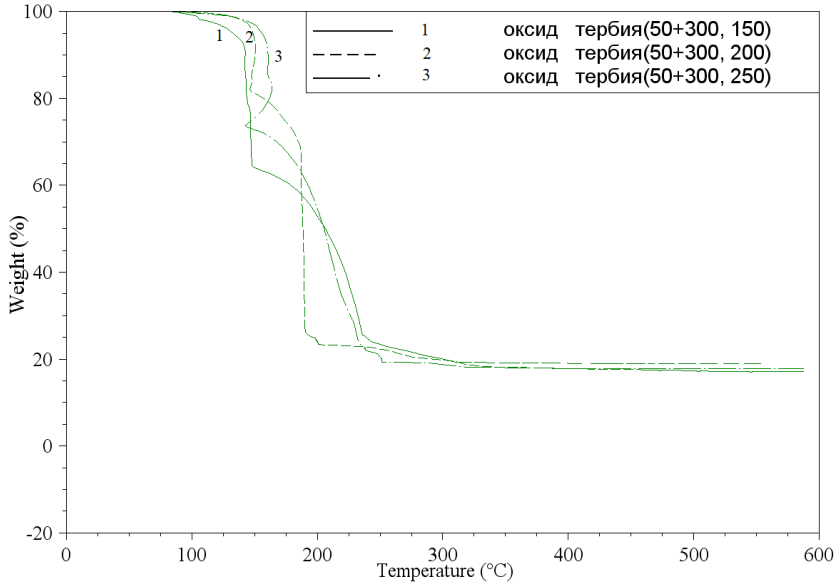


Рис. 1. *Сравнение данных ДТ-анализов в зависимости от температуры*

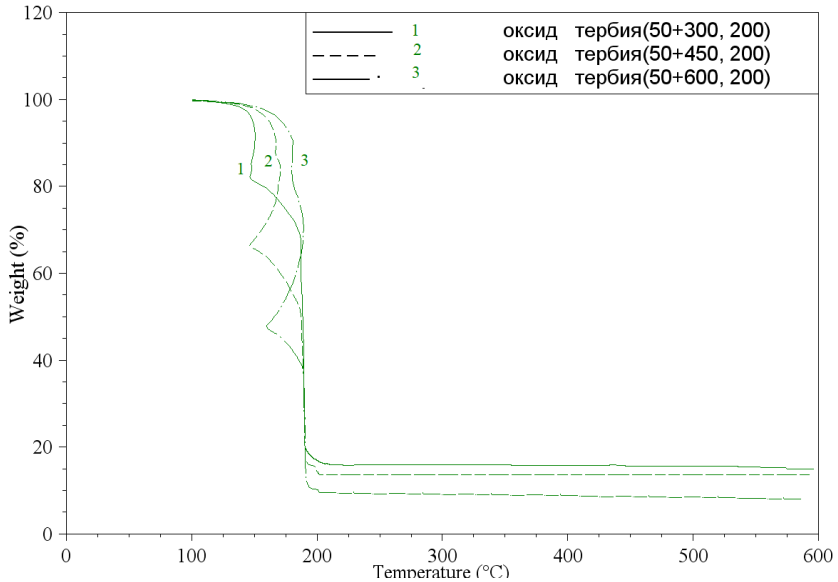


Рис. 2. *Сравнение данных ДТ-анализов в зависимости от состава смеси реагентов*

температуры, выдержка в течении 15 минут и последующий нагрев до 600 °С для удаления непрореагировавшего фторида аммония и разложения образовавшегося $(NH_4)_2TbF_5$. Опыты проводились при температурах 150/200/250 °С, содержание веществ в исходной смеси – 50/300, 50/450 и 50/600 мг. оксида тербия (III) и фторида аммония соответственно.

Нагрев и отслеживание изменения массы образцов проводились с помощью термоанализатора SDT Q600 в платиновых тиглях с продувкой воздухом в размере 0,1 л/мин.

В следствии того, что конечные массы (согласно рисунку 1) получаются одинаковыми, то можно утверждать, что времени проведения эксперимента хватает для проведения реакции в исследуемом диапазоне. Однако, чем ниже температура выдержки, тем медленнее идёт образование $(NH_4)_2TbF_5$ и соответственно его разложение.

Согласно рисунку 2, и проведённым расчётам, выход продукта составил 7,274 мг., 4,861 мг. и 4,597 мг., что соответствует практическому выходу в 79,9 %, 90 % и 99,5 % для состава 1 : 1, 1 : 1,5 и 1 : 2 соответственно.

Список литературы

1. *Самсонов Н. Ю., Семягин И. Н. Обзор мирового и российского рынка редкоземельных металлов // ЭКО, 2014. – № 2 (476).*

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

К. Т. Врона, В. А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ В. А. Карелин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, wrona@tpu.ru

При проведении исследований по изучению экстракционной способности органических экстрагентов было показало, что ди-(2-этилгексил)ортофосфорная кислота, $[(C_2H_5)–C_6H_{12}O]_2PO(OH)$, (Д2ЭГФК), лучше экстрагирует по сравнению с трибутилфосфатом $(C_4H_9O)_3PO$, (ТБФ), за счет большей устойчивости к гидролизу и меньшей растворимости в воде. Для более подробного исследования экстракционной способности Д2ЭГФК изучены

особенности применения этого экстрагента для выделения редкоземельных элементов (РЗЭ) из нитратных растворов.

Процесс экстракционного выделения РЗЭ из водной фазы с помощью Д2ЭГФК в разбавителе можно описать уравнениями:

$$MeA^{3+} + 3Д2ЭГФК_O \leftrightarrows \leftrightarrows Me(Д2ЭГФК)_{3O} + 3H_A^+ \quad (1)$$

$$[Me(Д2ЭГФК)_3]_O/[Me^{3+}]_A = = k_E[Д2ЭГФК]_O^3/[H^+]_A^3 \quad (2)$$

$$K = [Me(Д2ЭГФК)_3]_O/[Me^{3+}]_A, \text{ предполагается} \quad (3)$$

$$K = k_E[Д2ЭГФК]_O^3/[H^+]_A^3 \quad (4)$$

где подстрочные индексы *A* и *O* относятся к равновесным водной и органической фазам, а в квадратных скобках величины обозначают молярные концентрации веществ. В таблице 1 представлены данные по образованию хелатных соединений, которые сравнены с образованием аналогичного соединения с теноилтрифторацетоном (ТТФА) [1].

На рисунке 1 для микроколичеств экстрагируемых веществ приведена зависимость изменения $\log K$ (коэффициента распределения) от порядкового номера лантанида *Z*, полученная при проведении экстракции 0,75 М Д2ЭГФК в толуоле из 0,5 М HCl. Линейная зависимость получена методом наименьших квадратов при коэффициенте корреляции $r = 2{,}5$. Коэффициент разделения β равен отношению коэффициентов распределения *K* двух лантанидов. Символом *r* обозначено отношение значений *K* лантанидов. Для определения значения $\beta K_{Z=a+1}$ делят на $K_{Z=a}$. Для пары Lu–La $\beta = 5 \times 10^5$.

Аналогичное значение β_{Lu-La} при экстракции ТБФ из 15,6 М HNO_3 составляет $2{,}1 \times 10^3$ [2]. Разделение с помощью Д2ЭГФК в $5 \times 10^5/2{,}1 \times 10^3 = 2{,}38 \times 10^2$ раз эффективнее, чем при использовании ТБФ.

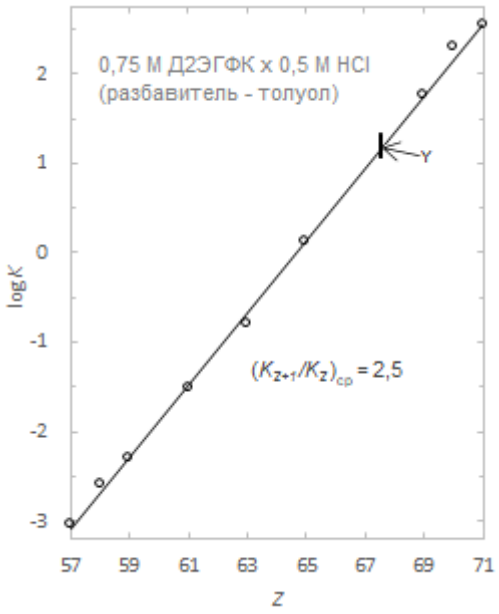
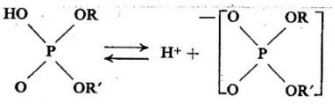
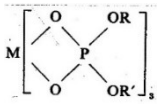
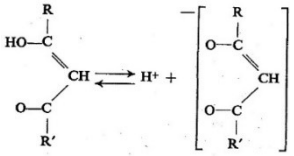
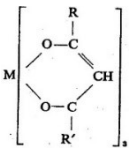


Рис. 1. *Зависимость изменения log K от порядкового номера экстрагируемого элемента Z в системе 0,75 М Д2ЭГФК – 0,5 М HCl. Стрелкой показан иттрий Y. Разбавитель Д2ЭГФК – толуол*

Для следовых количеств лантанидов установлено, что экстракционная способность Д2ЭГФК зависит от выбора разбавителя и концентрации кислоты в водной фазе, а при для макроконцентраций лантанидов показано, что экстракционное соединение не содержит никаких анионных соединений, кроме Д2ЭГФК.

При проведении экспериментов показано, что насыщение экстрагента происходит при низких концентрациях $[H^+]$ при мольном отношении Ln^{3+} : Д2ЭГФК = 1 : 6, а при введении в органическую фазу дополнительного количества Ln^{3+} образуется аморфное твердое вещество. Поэтому образующееся экстракционное соединение описывается формулами $Ln(Д2ЭГФК)_6$ или $Ln[(Д2ЭГФК)_2]_3$, причем последнее соединение соответствует хелатированию димерной ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой.

Таблица 1. Сравнение механизмов экстракции Д2ЭГФК и ТТФА

Экстрагент	Уравнение диссоциации	Структура комплекса с M^{3+}
Д2ЭГФК		
ТТФА		

Список литературы

1. *Hagemann F. // J. Amer. Chem. Soc., 1950. – Т. 72. – № 2. – С. 768–771.*
2. *Peppard D. F., Driscoll W. J., Sironen R. J., McCarty S. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1957. – Т. 4. – № 5–6. – С. 326–333.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РЕЦИКЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Nd–Fe–B

Е. К. Грачев, Д. К. Грачева, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев,
И. К. Кикеина, М. И. Шачнева, А. В. Муслимова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. С. Буйновский

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, e.k.grachev@gmail.com

В мире ежегодно происходит увеличение количества производства электроники и различных устройств, содержащих магниты. Наибольшую популярность в использовании нашли магниты, на основе сплавов с редкоземельными металлами NdFeB и SmCo. Магниты на основе этих сплавов обладают лучшими магнитными характеристиками из всех известных магнитных сплавов и по сей день. Но за этими положительными чертами, кроются и некоторые негативные особенности данных сплавов. Редкоземельные элементы, которые содержатся в упомянутых сплавах, содержатся в земной коре в смешанных рудах. В данном типе рудных залежей содержатся не только редкоземельные элементы, но и другие, к одним из которых относятся радиоактивные уран, торий, радий и радон. И при производстве индивидуальных редкоземельных металлов требуется очистка их не только от примесей простых элементов, но и от радиоактивных. Это накладывает сразу несколько негативных аспектов. Во-первых, это вытекает в существенные финансовые затраты на химическое разделение элементов методами экстракции или сорбции. Во-вторых, выделение радиоактивных элементов и их захоронение наносят серьезный урон экологии. И еще одной негативной особенностью сплавов NdFeB и SmCo, является отсутствие процессов грамотной утилизации и переработки электронных устройств, содержащих данные сплавы, а именно – их рециклированию.

Благодаря внедрению технологии рециклирования и её повсеместному использованию удастся решить вышеперечисленные негативные особенности сплавов NdFeB и SmCo. Причиной отсутствия повсеместного использования технологии рециклирования могут служить не только юридические трудности её реализации, но и отсутствие рентабельной технологии, позволяющей восстановить, или даже улучшить утраченные в процессе эксплуатации магнитные свойства. Но также, следует привести обоснование всех проводимых процессов и их влияния на магнитные свойства с научной точки зрения.

На территории РФ практически отсутствуют научные работы по изучению технологии рециклирования. За пределами РФ работы по данному направлению начали появляться относительно недавно – первые работы публиковались в начале 2000-х годов. В данных работах [1, 2, 3, 4] приводятся различные технологические режимы процессов технологии рециклирования, которые относительно похожи на процессы классической технологии порошковой металлургии производства исходных магнитных сплавов. Но при этом в данных работах либо не удается в требуемых значениях восстановить магнитные свойства, либо процессы их восстановления и улучшения требуют немалых финансовых затрат. Но что самое главное – нет обоснования применения тех или иных процессов и интерпретации результатов с научной точки зрения.

Поэтому, для создания экономически выгодной технологии, способствующей восстановлению магнитных свойств в нужном объеме, в Северском технологическом институте НИЯУ МИФИ была создана научная группа, занимающаяся исследованием всех процессов технологии рециклирования, для поиска оптимальных и экономически выгодных процессов, с обоснованием всех результатов, с точки зрения научной новизны и научной интерпретации результатов. В докладе автора на конференции будут подробно представлены результаты данных исследований.

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.*
2. *Zakotnik M., Tudor, C. O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with 'designer properties' that exceed those of starting materials. Waste Management. Volume 44, October 2015.*
3. *Hongyue Jin, Kali Frost, Ines Sousa, Hamid Ghaderi, Alex Bevan, Miha Zakotnik, Carol Handwerker. Life cycle assessment of emerging technologies on value recovery from hard disk drives. Resources, Conservation and Recycling. Volume 157, June 2020.*
4. *Miha Zakotnik, Catalina O. Tudor, Laura Talens Peiróc, Peter Afiuny, Ralph Skomski, Gareth P. Hatch. Analysis of energy usage in Nd–Fe–B magnet to magnet recycling. Environmental Technology & Innovation. Volume 5, April 2016, Pages 117–126.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СПЛАВА РЗМ–Fe, Co ДЛЯ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ВТОРИЧНЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, И. К. Кикенина, Е. К. Грачев, А. В. Муслимова
Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, ptiza24@yandex.ru

Темпы развития современной промышленности выдвигают все большие требования к эксплуатационным характеристикам постоянных магнитов. Магниты на основе редкоземельных металлов обладают наиболее преимущественными магнитными характеристиками. Из постоянных магнитов на основе РЗМ магниты, изготовленные из сплавов системы NdFeB, по ряду важнейших показателей, таких как стоимость, энергоемкость, технологичность изготовления и широта применения являются наиболее перспективными.

Однако, магниты, изготовленные из тройных сплавов с содержанием неодима до 33–34 %, имеют относительно низкую коэрцитивную силу и высокие значения остаточной индукции. Для получения высокоэнергоемких постоянных магнитов значения коэрцитивной силы можно улучшить корректировкой химического состава сплава по методу твердофазного легирования.

Твердофазное легирование проводилось с использованием легирующей добавки гидрида сплава РЗМ–Fe, Co. Известно, что для повышения коэрцитивной силы магнитов в состав сплавов необходимо вводить в качестве легирующих элементов тяжелые РЗМ (Dy или Tb).

Для повышения такой характеристики, как коэрцитивная сила, осуществляют легирование сплава NdFeB такими элементами, как Dy, Tb. В ходе исследования сплава РЗМ–Fe, Co на атомно-эмиссионном спектрометре, были получены данные о достаточном содержании Dy и Tb в составе сплава, что делает его подходящим для проведения процесса твердофазного легирования. Сплав РЗМ–Fe, Co является многокомпонентным и способствует комплексному влиянию на магнитные характеристики.

Отдельное внимание следует уделить методам предварительной подготовки сплава РЗМ–Fe, Co к проведению процесса твердофазного легирования и непосредственного введения порошка РЗМ–Fe, Co в состав сплава NdFeB.

Одним из переделов (процессов) получения порошков магнитных сплавов является метод гидрирования-дегидрирования. Перед проведением процесса гидрирования-дегидрирования проводится пескоструйная обработка сплава. После пескоструйной обработки сплав подвергается термообработке. Исследовательской группой был подобран оптимальный режим нагрева сплава в среде инертного газа либо вакуума, подобрано время и температура выдержки. Подбор данных параметров проводился экспе-

риментальным путем. После термообработки проведенной по оптимальным условиям происходит моментальное поглощение водорода сплавом при комнатной температуре и низких давлениях. При этом наблюдалась зависимость: чем больше масса сплава, тем больше водорода поглощается. Данное явление объясняется тем, что Dy и Tb проявляют особую активность к реагированию с кислородом и водородом.

Домельчение прогидрированных сплавов NdFeB и РЗМ–Fe, Co проводилось в органических разбавителях до размера частиц от 0,5 до 5 мкм. Измельченный порошок сплава NdFeB смешивался с 10 масс. % измельченного порошка РЗМ–Fe, Co.

В докладе авторами будут представлены более подробные выводы по улучшению магнитных характеристик сплавов в процессе твердофазного легирования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. Д. Грищёва, А. А. Смороков
Научный руководитель – старший преподаватель А. А. Смороков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vdg6@tpu.ru

Кларк ванадия составляет $9 \cdot 10^{-3}$ % [1, 2], и, относясь к классу рассеянных элементов, чаще содержится в следовых количествах в рудах. Из собственных минералов можно выделить патронит ($V_2S_5 \cdot xS$), карнотит ($K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$), ванадинит ($Pb_5[VO_4]_3Cl$) и роскоэлит ($KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$).

Ванадий нашел широкое применение во многих областях, таких как катализ, авиа- и машиностроение, лакокрасочная и текстильная промышленность и др. [3]. Исходя из широкого спектра применений ванадия, данный металл можно с уверенностью назвать важным элементом промышленности.

Существуют пиро- и гидрометаллургические способы переработки ванадиевого сырья. Из гидрометаллургических выделяют щелочное и кислотное выщелачивания. В данной работе была рассмотрена переработка отработанного ванадиевого катализатора методом кислотного выщелачивания. Состав исследуемого катализатора представлен в таблице 1. Методика сернокислотного выщелачивания была выбрана ввиду меньшей температуры процесса, высокой степени извлечения (до 98 %) и малых стоимости и расхода реагентов.

В рамках исследования была проведена серия экспериментов выщелачивания серной кислотой измельченного до фракции – 0,05 мм отработанного ванадиевого катализатора при различных продолжительности (30; 60; 90; 180 минут) и температуре (25 °С; 60 °С; 90 °С) процесса. Постоянными показателями были pH рас-

Таблица 1. Массовые доли компонентов в катализаторе

Соединение	Содержание, %
V_2O_5	4,95
SiO_2	43,85
Fe_2O_3	3,42
K_2SO_4	11,91
SO_3	17,04
Прочее	18,83
	Σ100

Таблица 2. Влияние параметров процесса на степень извлечения ванадия в раствор

Параметры выщелачивания	Степень извлечения, %
30 мин 25 °С	46,14
60 мин 25 °С	44,93
90 мин 25 °С	43,44
180 мин 25 °С	42,34
30 мин 60 °С	44,31
60 мин 60 °С	46,09
90 мин 60 °С	44,91
180 мин 60 °С	46,41
30 мин 90 °С	44,66
60 мин 90 °С	43,07
90 мин 90 °С	48,80
180 мин 90 °С	44,93

твора серной кислоты (pH = 0) и соотношение фаз Т : Ж = 1 : 5.

В процессе выщелачивания были получены растворы, цвет которых указывает на протекание реакции:

$$V_2O_5 + 5H_2SO_4 + 2Fe = \\ = V_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + 5H_2O$$

В дальнейшем были проанализированы твердые остатки, полученные после фильтрования. Данные показывают (таблица 2), что повышение температуры и времени выщелачивания существенно не влияют на степень извлечения ванадия в раствор. Анализируя данные, можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями протекания процесса являются: время выщелачивания – 30 минут, температура процесса – 25 °С.

Максимально достигнутая степень извлечения составила 48 %, для более полного извлечения ванадия необходимо провести разрушение кремниевой матрицы.

Список литературы

1. *Корзанов В. С., Шульгина Н. П. Химия редких, рассеянных и редкоземельных элементов: Учебное пособие для студентов 4, 5 курсов и магистров хими-ческого факультета. – Пермь: ГОУ ВПО «Пермский государственный университет», 2007. – 100 с.*
2. *Перельман А. И. Геохимия. – Москва: Высшая школа, 1989. – С. 4216.*
3. *Elena Romanovskaia, Valentin Romanovski, Witold Kwapinski, Irina Kurilo. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach // Hydrometallurgy, 2021. – 10 p.*

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ОКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Е. А. Дегенгард, А. В. Ерохина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ТПУ А. Н. Страшко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ead28@tpu.ru

Необходимость применения редкоземельных элементов и актиноидов в научных исследованиях и промышленности с каждым годом увеличивается. Изучение строения редкоземельных элементов и актиноидов [1] позволило применять их в различных областях промышленности. Ядерно-физические свойства элементов актиноидной группы объясняет их широкое применение в ядерной энергетике и промышленности.

Особое место в химии редкоземельных элементов и актиноидов занимают оксалатные соединения. Оксалатный аффинаж основан на осаждении оксалатов четырехвалентного урана и уранила в силькокислой среде [2].

В процессе оксалатного аффинажа образуются избыточное количество щавелевокислых растворов. В них содержится значительное содержание примесей редких, редкоземельных металлов и железа. Накопленные объёмы позволяют регенерировать избыточное содержание металлов в технологический процесс, а щавелевую кислоту окислить. В связи с этим актуальным является окисление щавелевой кислоты и изучение условий данного процесса.

Условно можно выделить процессы химического окисления, термического окисления путем нагрева смеси и упаривание растворов с дальнейшим прокаливанием. Вопрос прокаливания не является выгодным, так как это приводит к большим энергетическим затратам.

Способы химического окисления щавелевой кислоты, которые подлежали рассмотрению, можно условно разделить на: 1) окисление с помощью серной кислоты и последующее их нагревание, 2) окисление с использованием перманганата калия в нейтральной среде с образованием осадка оксалата марганца (IV) и в кислой среде, 3) окисление пероксидом водорода.

При изучении возможности окисления щавелевой кислоты в таких средах необходимо решить следующие задачи:

- изучение возможности окисления всего раствора или кислоты без примесей,

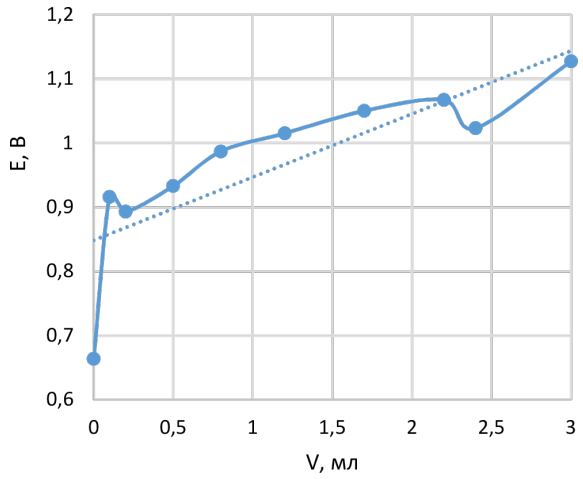


Рис. 1. *Зависимость влияния окислителя на процесс разложения раствора $H_2C_2O_4$ (0,1 н $KMnO_4$)*

- изучение возможности окисления щавелевой кислоты с примесями.

В лабораторных условиях был проведен опыт по окислению свежеприготовленного раствора щавелевой кислоты, концентрацией 0,2 г/л, 0,1 н перманганатом калия в 2 н сернокислой среде с помощью потенциометрического титрования (Рисунок 1). Потенциометрическая установка состоит из: магнитной мешалки, индикаторного электрода, электрода сравнения и прибора для измерения ЭДС (Рисунок 2).

Скачки на рисунке 1 связаны с сильным влиянием окислителя, что требует значительного времени для достижения равновесия. Оттитрованный раствор имел светло-розовый оттенок, что говорит об окислении щавелевой кислоты.

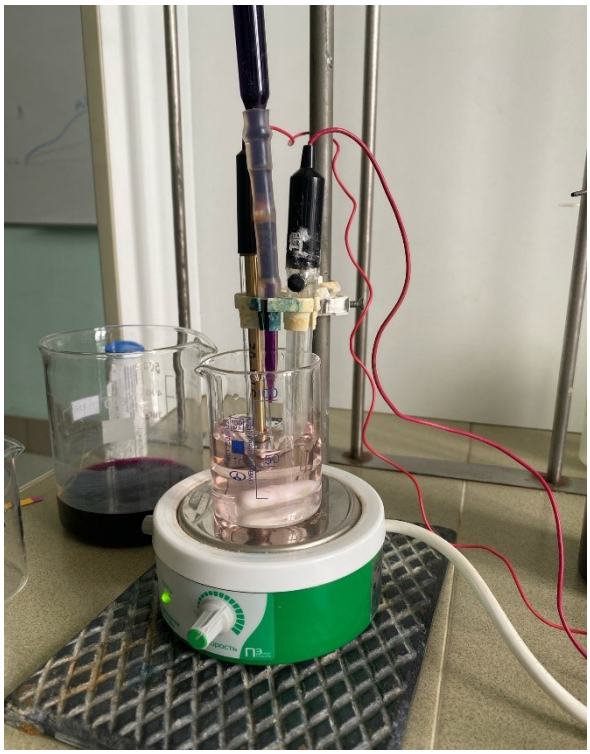


Рис. 2. *Схема потенциометрической установки*

Результаты эксперимента могут стать основой для создания эффективного способа окисления щавелевой кислоты в промышленных условиях.

Список литературы

1. *Матюха В. А. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 2008. – 3 с.*
2. *Тураев Н. С., Жерин И. И. // Химия и технология урана. – Москва: Издательство «Руда и Металлы», 2006. – 318 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ

С. И. Дергачев
Научный руководитель – к.т.н., доцент отделения ЯТЦ Ф. А. Ворошилов
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, sid6@tpu.ru

В связи с развитием технологии производства малогабаритных жидкосолевых реакторов возникает потребность получения высокочистого фторида лития.

В данной работе были поставлены цели: оценить эффективность использования в качестве исходных веществ LiOH и Li_2CO_3, а также определить выход продукта реакции в зависимости от избытка плавиковой кислоты и проанализировать изменение количества примесей в продукте реакции от исходных реагентов.

При действии плавиковой кислоты на гидроксид лития протекает следующая реакция:

$$LiOH + HF = LiF + H_2O \qquad (1)$$

Таблица 1. Содержание примесей

Примеси, %	Al	Fe	K	Pb	Mg	Si	Ca	Cu	Cr
LiOH	0,1679	0,0045	0	0,0005	0	0	0,0930	0,0023	0
LiF	0,1668	0,2868	1,2024	0,0071	0	0	0,0913	0,0654	0

При действии плавиковой кислоты на карбонат лития протекает следующая реакция:

$$Li_2CO_3 + 2HF = 2LiF + H_2O + CO_2 \quad (2)$$

Для первого эксперимента были взяты навески LiOH m = 15,2 г, Li_2CO_3 m = 14,0 г, и плавиковая кислота V = 70 и 47 мл соответственно.

Масса полученных фторидов должна составлять:

$$n_{(LiOH)} = 15,2 / 24 = 0,63 \text{ моль} \quad (3)$$

$$m_{(LiF)} = 0,63 \cdot 26 = 16,38 \text{ г} \quad (4)$$

$$n_{(Li2CO3)} = 14 / 74 = 0,19 \text{ моль} \quad (5)$$

$$m_{(LiF)} = 0,19 \cdot 2 \cdot 26 = 9,9 \text{ г} \quad (6)$$

На практике же, после проведения стадий осаждения, фильтрации и сушки, m LiF = 8,0 и 7,0 г соответственно, из чего можно сделать вывод, что получение фторида лития из карбоната более выгодный процесс с точки зрения процентного выхода продукта, а также из-за удобства наблюдения за ходом процесса. Если же удастся добиться выхода продукта из LiOH не менее 70 %, то использование его в качестве реагента перспективнее, ввиду большей максимальной массы продукта.

Для второго эксперимента были взяты три навески LiOH в количестве 2 г, с чистотой, соответствующей ТУ 60903763-85, после чего растворены в дистиллированной воде объемом 16,4 мл при комнатной температуре. После полного растворения в образцы была добавлена HF (38 %), чистая, следующих объемов 4,4, 6,4 и 10 мл. Растворы отфильтровали, промыли 1 % раствором плавиковой кислоты, и осадки сушили в две стадии в печи для удаления остаточной влаги (< 100 °C) и избытка HF (< 150 °C). Необходимость сушки в две стадии обусловлена возможностью гидролиза влажного фторида лития при высоких температурах с образованием гидроксида и карбоната, в частности по реакциям 7 и 8, что снижает качество продукта [1]:

$$LiF + H_2O = LiOH + HF \quad (7)$$

$$2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O \quad (8)$$

В результате были получены порошки следующих масс: 0,72, 0,76 и 0,87 г. Данные результаты показывают, что для получения лучшего выхода необходим избыток кислоты не менее 30 % от стехиометрии.

Анализ примесей проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL ThermoScientific QUANT'X, результаты представлены в таблице 1.

По результатам анализа РФЛА видно, что количество таких примесей как: Fe, K, Cu, Pb увеличилось. Это может быть связано с недостаточной чистотой HF, влиянием атмосферы в печи при сушке, или концентрированием веществ в меньшем объема продукта.

В результате работы можно установить, что для получения наилучшего результата по получению фторида лития, рекомендуется использовать Li_2CO_3 с избытком плавиковой кислоты минимум 30 % от стехиометрии, получаемый при этом выход продукта составляет ≈ 71 %.

Список литературы

1. *Патент RU 2 330 811 Российская Федерация, C2. Способ получения высокочистого фторида лития / И. В. Шемякина, С. В. Шемякин; заявитель и патентообладатель ООО «Новосибирский завод химконцентратов» (RU) – № 2006107861/15; заявлено 13.03.2006; опубликовано 10.08.2007.*

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИ-2-(ЭТИЛГЕКСИЛ)-ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Б. Т. Киеу
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В. А. Карелин
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bachthuan@tpu.ru

Редкоземельные элементы представляют собой группу из 17 металлических элементов, включающую скандий, иттрий и лантаниды. Поскольку соседние редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют чрезвычайно схожие физические и химические свойства, в промышленных применениях к чистоте РЗЭ предъявляются высокие требования, поэтому разделение между РЗЭ особенно важно.

Использование экстракции лантанидных и актинидных элементов диалкилфосфорными кислотами было показано в большом количестве работ. Это доказывает то, что эти экстрагенты обладают удовлетворительными характеристиками для разделения смесей лантанидов и актинидов на индивидуальные элементы. Закономерности экстракции РЗЭ были изучены с использованием ди-(2-этилгексил)-фосфорной (Д2ЭГФК), дибутилфосфорной (ДБФК) и диамилфосфорной (ДАФК) кислот в качестве экстрагентов [1].

Экстракцию проводили при перемешивании ~10 мл азотнокислого раствора индикаторных количеств РЗЭ и раствора Д2ЭГФК в бензоле. На рис. 1 показана зависимость коэффициентов распределения (α) некоторых РЗЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе. Особенностью полученных результатов является присутствие минимальных значений (с ростом концентрации HNO_3, сначала α уменьшаются до минимумов, затем вновь увеличиваются). Тангенс угла наклона прямолинейных участков (левых частей линий зависимости до минимума) составляет –3. Следовательно, уравнение экстракции РЗЭ в этих областях можно представить в виде:

$$Re_{вод}^{3+} + 3H_2A_{2_{орг}} \leftrightarrows Re(HA_2)_{3_{орг}} + 3H_{вод}^{+} \quad (1)$$

Константа равновесия реакции (1) составляет:

$$K = \frac{[Re(HA_2)_3]_{орг}[H^+]_{вод}^{3}}{[Re^{3+}]_{вод}[H_2A_2]_{орг}^{3}}. \quad (2)$$

Из (2), получим:

$$\lg K = \lg \frac{[Re(HA_2)_3]_{орг}}{[Re^{3+}]_{вод}} + 3\lg[H^+]_{вод} - 3\lg[H_2A_2]_{орг} \quad (3)$$

$$\Rightarrow \lg\alpha = \lg K + 3\lg[H_2A_2]_{орг} + 3pH \quad (4)$$

Из (4) можно сделать вывод, что α является функцией равновесного значения pH и концентрации экстрагента. На рис. 2 показана зависимость констант экстракции РЗЭ от порядкового номера элемента Z. Значительные отклонения наблюдаются только для лантана. По-видимому, это обусловлено незначительными примесями моно-(2-ЭГФК)-ортофосфорной кислоты в экстрагенте, которая существенно увеличивает коэффициенты распределения наиболее легких лантанидов.

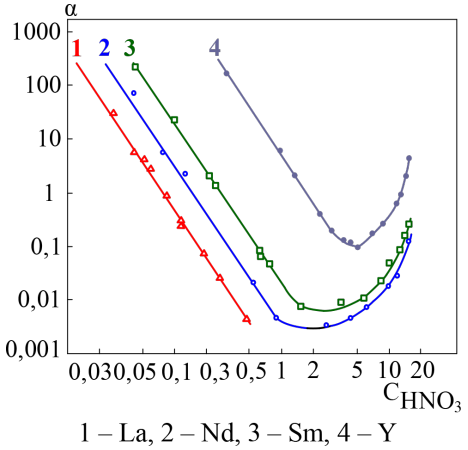


Рис. 1. *Зависимость коэффициентов распределения некоторых РЗЭ*

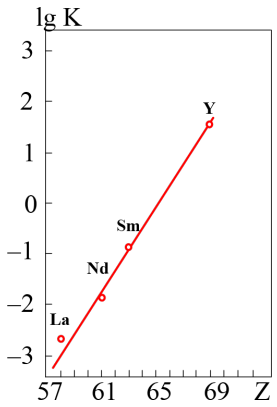


Рис. 2. *Зависимость констант экстракции К РЗЭ Д2ЭГФК от Z*

Список литературы

1. *Peppard D. F., Herwitz E. P., Mason G. W. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1962. – V. 24. № 4. – P. 429–439.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ РЗМ

И. К. Кикенина, Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, А. В. Муслимова, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев
Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, irinakikenina@gmail.com

В настоящее время стадия химического травления играет большую роль при рециклировании отработанных материалов на основе РЗМ. Этот процесс дает возможность переработки большего количества материала за счет удаления с поверхности мешающих окисей и железной окалины. А также улучшает качественные характеристики переработки методом HD и HDDR. Травление, как один из процессов рециклирования магнитов, наряду с термообработкой, твердофазным лигированием и гидрированием улучшает магнитные свойства редкоземельного материала. Таким образом, можно создать новые улучшенные магниты, из утерявших свои свойства, старых.

Главной задачей травления является удаление с поверхности РЗМ избыточного кислорода. Кислород в процессе переработки, применяемой методы гидрирования, становится барьером для прохождения водорода внутрь материала и снижает магнитные свойства, образуя оксиды редкоземельных элементов во время спекания пресс-форм.

Химическое (кислотное) травление основано на взаимодействии кислоты с металлом через мелкие дефекты поверхности образца, с последующим удалением поверхностной оксидной пленки за счет обменной реакции. Так же, во время данной реакции, происходит выделение газа – водорода, происходит водородное охрупчивание материала. Выделяющийся водород играет еще одну важную роль, часть его остается на поверхности материала, образуя водородную пленку, которая благоприятно влияет на следующую стадию процесса переработки. Так как на поверхности РЗМ уже находится пленка водорода, гидридное диспергирование проходит быстрее, чем без применения травления.

Кислоты в процессе травления оказывают сильное разъедающее действие на материал. Что бы предотвратить это действие используют ингибиторы – восстановители, препятствующие сильному растравливанию.

Травление редкоземельных металлов проводят с применением солняной (HCl) и азотной (HNO_3) кислот. Эти кислоты способны образовывать в процессе травления на поверхности материала водородную пленку.

В настоящей работе опробована вариация различных растворов – травителей и выявлены самые оптимальные – растворы азотной и соляной кислот (концентрацией до 5 %). Лучшими ингибиторами являются этиловый спирт и вода. По окончании травления можно использовать восстановители, такие как NH_4OH и KOH (концентрацией до 5 %). Они способны очистить поверхность материала и нейтрализовать остаточную кислоту и соединения металлов с ионами кислот.

Травление, с применением азотной кислоты в спирте дало неоднозначные результаты. При взаимодействие азотной кислоты и этилового спирта может образовываться органическое соединение – этилнитрат. Отсюда, появляется возможность замены оксидной пленки на нитридную, что влияет на длительность процесса гидрирования, а так же, в конечном итоге, и на магнитные свойства. С применением этих растворов образцы гидрировались в течении трех часов. Травление соляной кислотой проходит более эффективно. Первичные и вторичные спирты с галогенводородами реагируют очень медленно, или под действием катализатора, следовательно, большая вероятность получить разбавленную кислоту в спирте, а не органическое соединение. Применение этого раствора дает не плохие результаты, гидрирование магнита начи-

нается через 30 минут и сплав поглощает большое количество водорода.

Так же было опробовано применение водных растворов этих кислот. С применением воды в качестве ингибитора повышается качество процесса гидрирования. Так же вода является более экономически выгодным реактивом и полностью предотвращает органические реакции.

Для выявления более эффективного травления нужно установить количественное соотношение прореагировавшей кислоты с РЗМ. Для этого нужно более детальное исследование, которое поможет выявить количество кислорода на поверхности РЗМ до и после травления.

Более подробно тема будет раскрыта в докладе. Авторами будет рассмотрен процесс травления вторичных магнитов на основе РЗМ и его влияние на процесс получения порошков магнитных сплавов методом HD, а также особенности применения различных растворов – травителей.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИТТРИЯ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Е. С. Лукьянцева
Научный руководитель – д.т.н., заведующая кафедрой общей и физической химии О. В. Черемисина

Санкт-Петербургский горный университет
199106, Россия, Санкт-Петербург, 21 линия, 2, lukyantseva_lena@inbox.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) – чрезвычайно важная для наукоёмких отраслей группа элементов. Благодаря комплексу особых свойств они стали неотъемлемой частью множества высокотехнологичных продуктов вроде постоянных магнитов, катализаторов для нефтехимических процессов, компонентов микроэлектроники и сплавов с улучшенными характеристиками.

Несмотря на возрастающую востребованность, Китай долгие годы остаётся как монополистом-производителем, так и монополистом-поставщиком: по состоянию на 2022 год, его доля в мировом производстве составила 70 % [1], а доля его поставок в Европу в 2020 году – 98 % [2]. Россия же, занимая третье место в мире по количеству запасов редкоземельных металлов [1], обладает огромным потенциалом для развития собственного производства, которое позволит снизить зависимость страны от импортного сырья.

Главным источником РЗМ в стране является апатит, который на данный момент используется для получения минеральных удобрений путём разложения серной кислотой. Продукт разложения – фосфорная кислота – содержит до 0,1 % суммы РЗМ и может быть использована для их побочного получения. Учитывая крайне низкие концентрации РЗМ, большое количество примесей, высокую кислотность растворов фосфорной кислоты и необходимость поддерживать их свойства неизменными, наиболее приемлемым и эффективным способом получения является экстракционное извлечение.

Работа посвящена исследованию кинетики жидкостной и твердофазной экстракции редкоземельных металлов на примере иттрия и его отделение от примесного железа, содержание которого в фосфорнокислых растворах в несколько раз превышает содержание РЗМ и существенно затрудняет их извлечение. В качестве экстрагента использовалась ди-2-этилгексилфосфорная кислота, которая в случае жидкофазной экстракции находилась в смеси с керосином, а в случае твердофазной наносилась на твёрдый полимерный материал: стирол-дивинилбензольную матрицу.

При сравнении влияния интенсивности перемешивания и температуры на константу скорости экстракции иттрия было выявлено, что более существенный вклад вносит интенсивность перемешивания. Это указывает на то, что лимитирующей стадией выступает диффузия. В случае извлечения железа обнаружилось изменение лимитирующей стадии процесса с химической реакции на диффузию при повышении температуры. Рассчитанные энергии активации, подтверждающие выводы о лимитирующих стадиях, представлены в таблице 1.

Также было выявлено, что на процесс экстракции существенно влияет время контакта фаз: при экстракции иттрия равновесие дости-

Таблица 1. Энергии активации и лимитирующие стадии

	Энергия активации	Лимитирующая стадия
Экстракция иттрия	16,2 ± 1,3 кДж/моль	Диффузия
Экстракция железа	11,4 ± 1,2 кДж/моль (T > 305 K)	Диффузия
	40,0 ± 1,4 кДж/моль (T < 300 K)	Химическая реакция

гается к 2–3 минутам, тогда как железо требует 15 минут.

Таким образом, для успешного разделения иттрия и железа экстракцию необходимо вести при температуре до 300 К, когда лимитирующие стадии различны. В таких условиях степень извлечения железа снижается до 7–10 %, тогда как степень извлечения иттрия достигает 80 %, а коэффициент разделения элементов превышает значение 23.

При твердофазной экстракции ни температура, ни интенсивность перемешивания не влияют на эффективность извлечения, однако повышение температуры до 330 К позволяет сократить время контакта фаз, необходимое для достижения равновесия экстракции, с двух часов до одного. Степень извлечения в 80 % достигается при соотношении экстрагента к водной фазе $m_{ТВЭКС}/V = 1:10$. Энергия активации для твердофазной экстракции составила 18,5 ± 2,0 кДж/моль, что говорит о том, что лимитирующей стадией является диффузия частиц в зерне.

При твердофазной экстракции наблюдается небольшое снижение степеней извлечения иттрия и железа в сравнении с жидкофазной экстракцией. Это объясняется тем, что длинные и разветвленные алкильные радикалы экстрагента путаются в сетчатой структуре матрицы, что, в свою очередь, препятствует формированию комплексов и приводит к некоторому снижению эффективности твердофазной экстракции.

Список литературы

1. *U. S. Geological Survey, Mineral commodity summaries, 2023. – 210 p.*
2. *European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials, 2020. – 157 p.*

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ВАНАДИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕГИРОВАННОГО ПЛАВЛЕНОГО ГЛИНОЗЕМА

Л. Н. Малютин[1], А. Д. Киселев[1], А. А. Смороков[2]

[1]ООО «Институт Легких Материалов и Технологий» (ООО «ИЛМиТ»)
119049, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 21, Lev.Malyutin@rusal.com

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30, aas19@tpu.ru

Основными областями применения легированных плавленых глиноземов являются огнеупорная и абразивная промышленность. Плавленые глиноземы получают путем переплавки глиноземистых материалов в электродуговых рудотермических печах с дальнейшим дроблением кристаллизованных слитков и рассевом корундового зерна и порошков [1, 2]. Наибольшее распространение получил плавленый глинозем, производимый из бокситов, – нормальный электрокорунд. Данный материал имеет ряд преимуществ перед корундами, получаемыми из металлургического глинозема: нормальный корунд обладает большей абразивной способностью, твердостью и вязкостью за счет наличия в своем составе титана и отсутствия оксида натрия (щелочности) [1–3]. Изготавливают данный электрокорунд исключительно из высококачественных бокситов с низким содержанием кальция, магния, кремния и железа. Наличие кальция и магния в боксите приводит к образованию алюминатов, критически снижающих абразивные и огнеупорные свойства плавленых глиноземов [1, 2]. Наличие большего количества железа и кремния в бокситах приводит к усложнению технологического передела и дополнительным энергетическим затратам на производство побочного продукта – ферросилиция

Таблица 1. Состав лейкоксенового концентрата, % масс.

TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	ZrO_2	V_2O_5	MnO	MgO
59,8	30,1	4,4	2,8	0,9	0,8	0,5	0,4	0,3

[1, 2]. Мировые запасы высококачественного бокситового сырья ограничены, поэтому востребованным становится аналог нормального электрокорунда – титанистый плавленый глинозем. Титанистый корунд получают из металлургического глинозема, плавку осуществляют с добавлением титансодержащих материалов [1, 2]. Наиболее доступными источниками титана являются ильменитовый и лейкоксеновый концентраты. Химический состав концентрата, использованного в исследовании, приведен в таблице 1. Основными минералами, слагающими концентрат, являются лейкоксен ($Fe_2Ti_3O_9$), рутил (TiO_2), ильменит ($FeTiO_3$), алюмохромит ($Fe(Al,Cr)_2O_4$), кварц (SiO_2), хромит ($FeCr_2O_4$) и циркон ($ZrSiO_4$).

В шихту перед плавкой добавляют восстановитель (кокс, антрацит), необходимый для перемещения железа и кремния в фазу металла; при этом происходит восстановление оксидов титана и ванадия. Цирконий, хром и ванадий, на ряду с титаном, являются легирующими элементами для корунда, улучшающими его прочностные и абразивные характеристики [1, 2]. Установление условий восстановления высших оксидов легирующих элементов до полуторных оксидов, обеспечивающих максимальную степень перехода полуторных оксидов в фазу корунда, являлось целью экспериментальной работы.

Известно, что в промышленности используют титанистый плавленый глинозем, содержащий 2,2–3,5 % масс. TiO_2 [1–3]. Следовательно, расход лейкоксенового концентрата для выплавки корунда составил 0,5 кг на 10 кг глинозема, что соответствует массовой доле TiO_2 ~ 3 % в шихтовой композиции. Расход восстановителя (антрацита) варьировали в диапазоне 0,5b–1,5b с шагом 0,25b, где b – стехиометрически необходимое количество углерода для восстановления всего количества железа и кремния, содержащегося в лейкоксеновом концентрате (на 1 кг концентрата ~ 85 г антрацита).

Экспериментально установлено, что корунд с массовой долей TiO_2 ~ 2,9 % образуется при расходе восстановителя в количестве 1b (стехиометрически необходимом количестве). Корунд, полученный в данных условиях также содержит, % масс.: 0,04 ZrO_2, 0,04 Cr_2O_3 0,02 V_2O_5. Металл представляет собой сплав железа и кремния (ферросилиций) и концентрируется в нижней части слитка. Недостаток антрацита (0,5b и 0,75b) приводит к появлению избыточного количества железа и кремния в фазе корунда. Избыток восстановителя (1,25b и 1,5b) приводит к перевосстановлению легирующих оксидов и переходу титана, хрома и ванадия в металлическое состояние. Помимо этого, происходит образование карбида (TiC), нитрида (TiN) титана и сульфида циркония (ZrS), концентрирующихся в корундовой фазе.

Список литературы

1. *Гаршин А. П. Материаловедение в 3 т. Том 1. Абразивные материалы. – М.: Издательство Юрайт, 2020. – 214 с.*
2. *Полубелова А. С. Производство абразивных материалов. – Л.: Машиностроение, 1968. – 180 с.*
3. *Наерман М. С. Справочник молодого шлифовщика. – М.: Высшая школа, 1985. – 207 с.*

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Д. М. Миклашевич, 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, dmm8@tpu.ru

В последнее десятилетие резко возросла потребность в материалах и сплавах, работающих в условиях высоких механических, температурных нагрузках и при высоких давлениях. Для создания таких материалов нужны компоненты, обладающие специальными свойствами, одним из которых является вольфрам. Для использования вольфрама в таких материалах необходима высокая степень его чистоты, поэтому разработка способов получения высокочистого вольфрама приобретает особую важность.

Одним из перспективных процессов очистки вольфрама от примесей является экстракция органическими основаниями. Однако эти соединения являются экологически вредными, и разработка новых способов экстракционной очистки вольфрама от примесей становится актуальной.

Для экстракционного выделения вольфрама из растворов нами предложено в качестве экстрагента использовать трибутилфосфат (ТБФ), в который для снижения вязкости и плотности органической фазы необходимо добавлять инертный разбавитель – бензин галоша (БГ). Для проведения исследований навеску триоксида вольфрама (WO_3) обрабатывали раствором гидроксида натрия. Полученную смесь отфильтровывали и к образовавшемуся раствору добавляли концентрированную соляную кислоту и раствор роданида аммония (NH_4CNS). В результате получали раствор темно-зеленого цвета (рис. 1).

Полученный вольфрамсодержащий раствор экстрагировали раствором 30 % ТБФ в БГ. Для проведения анализа из исходного вольфрамсодержащего раствора в 4-ре мерные колбы отбирали аликвоты объемом по 5 мл и смешивали с 0, 1, 3, 5 мл 40 %-ного NaCl (табл. 1), который использовали в качестве высаливателя. К полученным растворам добавляли по 5 мл 30 % ТБФ в БГ и проводили перемешивание фаз (экстракцию) на механическом встряхивателе.

Процесс экстракции проводили в течение 5 мин при непрерывном встряхивании. Затем W реэкстрагировали 0,1 М раствором HCl из ОФ. Полученные водные растворы анализировали на содержание W. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав растворов перед проведением экстракции

Номер пробы	Аликвота раствора W, мл	Количество высаливателя NaCl, мл	Количество ОФ (30 % ТБФ 1000 БГ), мл
0	5	0	5
1	5	1	5
2	5	3	5
3	5	5	5



Рис. 1. *Вольфрамсодержащий раствор перед экстракцией*

Таблица 2. Результаты спектрофотометрического определения c_W после экстракции

№ раствора	Оптическая плотность D раствора	c_W, мкг/л
реэкстракт 0	0,134	0,93
реэкстракт 1	0,330	2,68
реэкстракт 2	0,350	6,02
реэкстракт 3	0,437	7,78
рафинат 0	0,201	3,73
рафинат 1	0,092	1,72
рафинат 2	0,051	1,24
рафинат 3	0,023	0,87

Установлено, что NaCl, используемый в качестве высаливателя, улучшает экстракционные свойства вольфрама. При увеличении концентрации NaCl в экстракционных растворах в реэкстрактах резко возрастает c_W, а в рафинатах она резко уменьшается.

Список литературы

1. *Гиганов Г. П., Церикова Ф. М., Агноков Т. Ш., Пенчалов В. А., Левич В. Б. Экстракционная технология получения вольфрамового ангидрида // Цветные металлы, 1988. – № 5. – С. 6–71.*

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ

В. С. Мищенко
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Ф. А. Ворошилов
Национальный исследовательский томский политехнический университет
vsm13@tpu.ru

Введение

Начало XXI века ознаменовалось стремительным развитием производства лития и его соединений [1]. Потребность в литии и его соединениях за последние двадцать лет возросло в четыре раза. Это связано с новыми бурно развивающимся отраслями производства. В свою очередь, возросла потребность в особо чистых литиевых соединениях, которые используются для получения катодных масс в производстве литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов [2].

Эксперимент

Получение карбоната лития осуществлялось путем барботажа углекислого газа через раствор гидроокиси лития. Далее осадок карбоната лития отфильтровывался, затем осуществлялся процесс бикарбонизации раствора карбоната лития углекислым газом. Не растворившийся осадок отделялся, а маточный раствор, представляющий раствор бикарбоната лития, подвергался процессу дебикарбонизации. Далее производилась сушка карбоната лития в сушильном шкафу.

В данной работе была реализована лабораторная установка для получения особо чистого карбоната лития. Она состояла из двух конических колб, размещенных на магнитных мешалках. Колбы были соединены силиконовой трубкой. Для получения углекислого газа в лабораторных условиях был выбран способ реакции нейтрализации гидрокарбоната натрия соляной кислотой. В одной из колб получали углекислый газ, в другой колбе осуществлялись последовательно стадии карбонизации гидроокиси лития, бикарбонизации водного раствора карбоната лития и декарбонизации раствора бикарбоната лития.

Были подобраны условия осуществления процесса получения особо чистого карбоната лития. Процесс барботажа углекислого газа через раствор гидроокиси лития проводился при 90–95 °С в течение 2–3 часов при постоянном перемешивании 500–700 об/мин. Реакция бикарбонизации раствора карбоната лития осуществлялась при температуре при 15–20 °С в течение 2–3 часов при постоянном перемешивании 500–700 об/мин. Процесс дебикарбонизации водного раствора бикарбоната лития проводился при 90–95 °С в течение 2–3 часов при постоянном перемешивании 500–700 об/мин. Далее получившийся осадок отфильтровывают и промывают горячей водой при температуре 80–85 °С.

Далее производилась сушка карбоната лития в сушильном электрическом шкафу при тем-

Таблица 1. Данные анализа полученного карбоната лития

№ п/п	Химический состав		
	Показатель	Исходное содержание, %	Полученное содержание, %
1	Натрий (Na)	0,04	0,0002
2	Алюминий (Al)	0,01	0,0008
3	Железо (Fe)	0,007	0,0008
4	Свинец (Pb)	0,002	0,0003
5	Магний (Mg)	0,01	0,002
6	Кремний (Si)	0,02	0,005
7	Калий (K)	0,04	0,0002
8	Кальций (Ca)	0,02	0,014

пературе до 300 °С в течение 3–4 часов. После окончания сушки и охлаждения продукт выгружается, и проводится анализ на содержание примесей. Данные анализа полученного карбоната лития по данному способу представлены в таблице 1.

Заключение

Таким образом была сформирована лабораторная установка для получения особо чистого карбоната лития. Результаты качественного и количественного анализа удовлетворительные. Были определены оптимальные условия проведения процесса.

Список литературы

1. *Остроушко Ю. В., Дегтярева Т. В. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор. – М.: Недра, 1991. – 64 с.*
2. *Коцупало Н. П., Рябцев А. Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. – Новосибирск: ГЕО, 2008. – 290 с.*

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

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

В облученном ядерном топливе (ОЯТ) находятся различные продукты деления (ПД), причем с увеличением глубины выгорания их содержание возрастает. Одним из ПД является Mo, содержание которого может составлять до 6 кг на 1 т U. При экстракционной переработке ОЯТ при помощи ТБФ в азотнокислой среде, а именно при упаривании рафината 1-го цикла экстракции, Mo начинает образовывать осадки. Также Mo при остекловывании ПД ОЯТ препятствует образованию высокоактивного стекла за счет образования в нем самостоятельной водорастворимой фазы, состоящей из молибдатов щелочных металлов.

Поэтому Mo целесообразно удалять из рафината перед концентрированием и его отверждением с последующей локализацией в виде отдельной матрицы. Причем наиболее экономически выгодно использовать для этого методы, совместимые с другими операциями переработки. Наиболее экономически выгодно применять методы, которые можно совместить с другими операциями переработки ОЯТ. Например, для этого можно использовать процесс экстракции трибутилфосфатом (ТБФ), поскольку его применяют в качестве экстрагента при переработке ОЯТ в PUREX-процессе.

Для получения исходного раствора смесь порошков MoO_3, ZnO и $NaHCO_3$ спекали в муфельной печи при 900–1000 °С в течение 4 часов. Спек выщелачивали горячей водой и кипятили 10 мин. Суспензию фильтровали, а осадок на фильтре промывали 1 % раствором $NaHCO_3$. В раствор добавляли HNO_3 до pH = 5. Получали раствор с c_{Mo} 54 г/л.

Mo экстрагировали 30 %-ым раствором ТБФ в керосине при концентрация HNO_3 1 моль/л (рис. 1). В качестве высаливателей использовали $UO_2(NO_3)_2$ и $NaNO_3$, поскольку эти соединения присутствуют в растворах при переработке ОЯТ. Провели две серии экспериментов с различными соотношениями водной фазы (ВФ) к органической (ОФ). В первой серии ОФ было в 4 раза больше, чем ВФ, а во второй – ВФ было в 2 раза



Рис. 1. *Делительная воронка после проведения экстракции Mo*

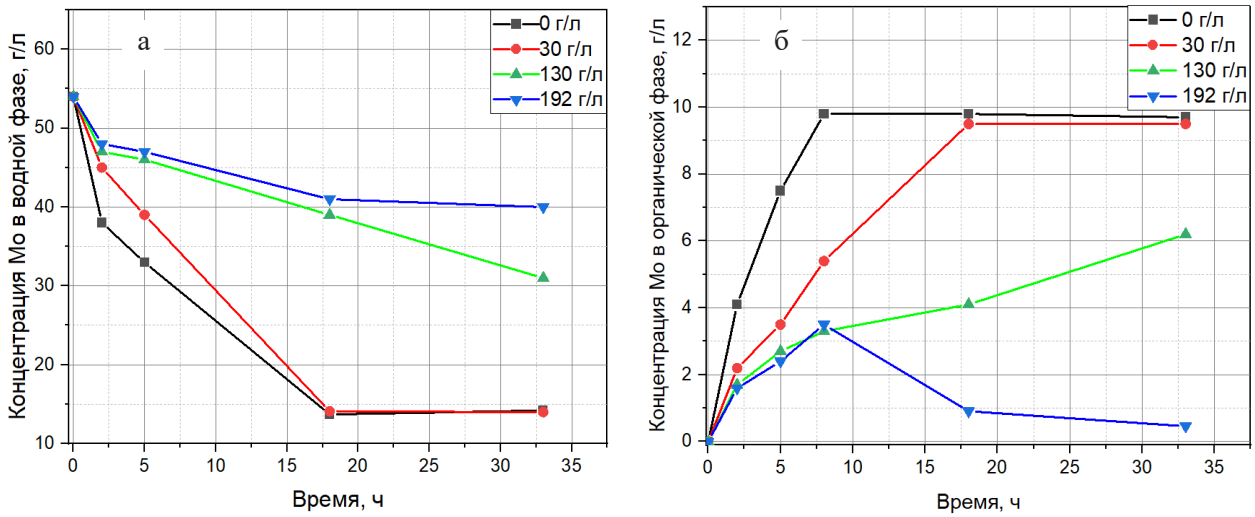


Рис. 2. *Изменение cMo в ВФ (а) ОФ (б) от τ экстракции в 1-ой серии*

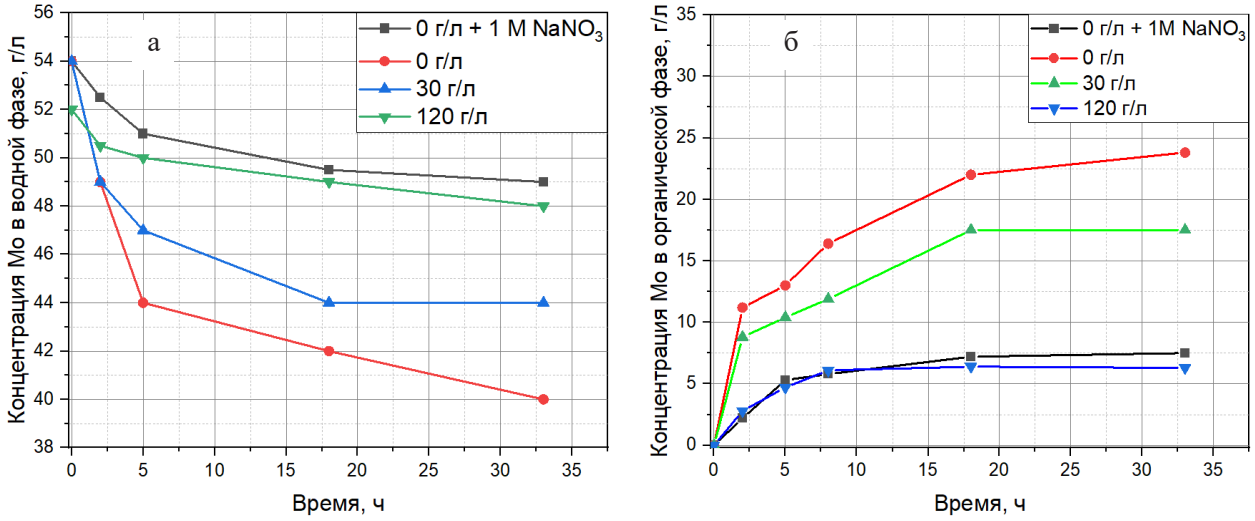


Рис. 3. *Изменение cMo в ВФ (а) ОФ (б) от τ экстракции во 2-ой серии*

больше. Концентрацию U в растворе изменяли в пределах 0–192 г/л, концентрацию $NaNO_3$ – 0–120 г/л.

На рис. 2 (а) и (б), рис. 3 (а) и (б) показаны зависимости изменения cMo от времени экстракции после 1-ой и 2-ой серий экспериментов.

Показано, что введение высаливателей ухудшает экстракционные свойства Mo. Это положительный эффект для экстракционной переработки ОЯТ, поскольку Mo не будет переходить в ОФ и тем самым не будет загрязнять урансодержащие растворы.

Список литературы

1. *Caletka R., Krivan V. Extraction of Mo and Sn with various reagents // Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie, 1989. – P. 866–873.*

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АНАЛИЗ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ХИРШФЕЛЬДА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Tc(V)

А. П. Новиков[1,2], М. А. Волков[2], К. Э. Герман[2], М. С. Григорьев[2]
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией анализа радиоактивных материалов М. С. Григорьев

[1]Российский университет дружбы народов
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, tony.novickoff@yandex.ru

[2]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, mickgrig@mail.ru

В работе было получено 8 новых соединений Tc(V) с азотсодержащими лигандами в виде заряженных или электронейтральных комплексов, проведено их рентгеноструктурное исследование, анализ невалентных взаимодействий с использованием поверхности Хиршфельда, программы CrystalExporer [1–2] и методик, изложенных в [3]. В результате установлены важнейшие закономерности формирования кристаллических структур описываемых новых соединений. Изучен также ряд новых соединений Tc(IV) и Tc(VII), полученных как побочные продукты.

Большой интерес к производным Tc(V) возник в связи с тем, что его применение в ядерной медицине в качестве биологически активного ^{99m}Tc радиофармпрепарата основано на образовании $[O=Tc=O]^+$ комплексообразующего центра. Комплексы Tc такого типа с аминными и иминными лигандами являются основными моделями связывания Tc с аминокислотами, белками, антителами и т. д. Анализ невалентных взаимодействий может дать ценные данные о поведении комплексов в растворах и предположить физико-химические свойства полученных соединений.

Для Tc(V) были получены следующие новые соединения: $[TcO_2(Im)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (**1**), $[TcO_2(Im)_4]Br \cdot 2H_2O$ (**2**), $[TcO_2(2\text{-MeIm})_4]Cl \cdot 2H_2O$ (**3**), $[TcO_2(2\text{-MeIm})_4]TcO_4$ (**4**). Соединения 1–4 содержат катионные комплексы $[TcO_2L_4]^+$, в которых молекулы Im (MeIm) координированы к атому технеция атомом азота. В **2** и **3** присутствует π-стэкинговое взаимодействие, а в **4** CH-π взаимодействия. Анализ межмолекулярных взаимодействий в **2–4** структурах показал, что увеличение размера внешнесферного аниона приводит к ухудшению связывания молекул в кристалле, но не приводит к нарушениям упаковки кристалла (молекулы растворителя и противоионы расположены в пустотах между катионных слоями) и предполагает увеличение растворимости при переходе от **2** к **4**. Анализ поверхностей Хиршфельда (ПХ), выполненный для соединений **2–4** показал, что основной вклад в кристаллическую упаковку вносят Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия типа H···H (42,5–55,1 %), H···C/C···H (17,7–21,3 %) и водородные связи, за которые отвечают контакты типа: O···H/H···O и Hal···H/H···Hal (в сумме 15,7–25,3 %). Полученные побочные продукты этой реакции: ((MeIm)(HMeIm)(Tu)TcO_4 (**5**), HIm_2TcCl_6 (**6**), HIm_2TcBr_6 (**7**), где Tu = тиомочевина, также структурно охарактеризованные, позволяют предложить механизм протекания реакций.

Для выяснения роли положения атомов азота в ароматическом кольце и положения заместителей был проведен синтез следующих соединений Tc(V): $[\{TcOCl_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-pyd})_2]$ (**8**), $[\{TcOCl_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-trz})_2] \cdot Htrz \cdot Cl$ (**9**), $[\{TcO(dmpz)_4\}(\mu\text{-O})(TcOCl_4)]$ (**10**), $[TcO(pyr)_2Cl_2(OMe)]$ (**11**), где пиридазин (pyd), 1,2,4-триазол (trz), 3,5-диметилпиразол (dmpz) и пиримидин (pyr). В **8–10** атомы технеция связаны друг с другом через кислородный мостик. В **8** и **9** они дополнительно связаны связью Tc–N–N–Tc через атомы азота ароматических колец. Вероятно, наличие H-атома у одного атома азота в dmpz или увеличение расстояния и угла между *орто*-связанными азотами в pyd препятствует образованию подобного типа связи. В **8** присутствуют Hal-π, в **9** CH-π и в **11** π-стэкинговые взаимодействия. Кристаллические упаковки могут быть представлены как слоистые, в которых между слоями комплексов находятся молекулы растворителя, но в слои комплексы связаны более слабыми взаимодействиями, чем в **1–4**. При сравнении ПХ для **8** и **9** с комплексами рения такого же строения было обнаружено, что несмотря на наличие растворителя в структурах с рением, основной вклад вносят контакты Hal···H/H···Hal (45,4–48,9 %), а в **10–11** вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия типа H···H (65,8 % и 30,0 %).

Список литературы

1. *Spackman M. A., Jayatilaka D. // CrystEngComm., 2009. – V. 11. – № 1. – P. 19–32.*
2. *Spackman P. R. et al. // Journal of Applied Crystallography, 2021. – V. 54. – № 3. – P. 1006–1011.*
3. *Афанасьев А. В., Белова Е. В., Герман К. Э., Новиков А. П. Номенклатура, электронное строение органических соединений и новые подходы к оценке их реакционной способности. – М.: Издательский дом «Граница», 2022. – 110 с.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КУЛЬТУРЫ *Escherichia coli* ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНОГО ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

В. В. Овчинников, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vvo14@tpu.ru

Микробиологическое загрязнение водных сред – загрязнённость воды патогенными микроорганизмами, бактериями, мелкими водорослями, грибами, вирусами, простейшими и др. Биологический фактор загрязнения воды можно определить как сумму биологических компонентов, воздействие которых на окружающую среду и человека тесно связано с их способностью размножаться в естественных или искусственных условиях. Биологическое загрязнение водоёмов образуется из-за воздействия на них микроорганизмов, среди которых могут быть болезнетворные и органическими соединениями способными к брожению. Основными источниками биологического загрязнения морей и внутренних водоёмов являются сточные воды пищевых предприятий (молочные и сахарные заводы, мясокомбинаты), бытовые стоки (пищевые отбросы, фекалии), сточные воды химической промышленности и ферм в сельской местности. Содержащиеся в воде патогенные микроорганизмы способны вызвать острые инфекционные заболевания при потреблении такой воды человеком. Статистика говорит о том, что одной из основных причин заболеваний и смертности в мире является употребление воды содержащей патогены. Количество заболеваний передаваемых через воду патогенами растёт, а число заболевших людей с каждым годом становится всё больше и больше.

Природная вода в большинстве случаев не отвечает гигиеническим условиям, которым должна соответствовать питьевая вода, в связи с этим до подачи потребителю требуется провести её очистку и обеззараживание. Используемая в питьевых и производственных целях природная вода должна быть безвредной и соответствовать санитарно-эпидемиологическим показателям.

В представленном труде, идёт обсуждение наноструктурного фильтровального материала для удаления микроорганизмов (вирусы, бактерии) из водных растворов. Исследуемый объект



Рис. 1. *Внешний вид системы для фильтрации микроорганизмов из раствора*

представляет собой волокнистую целлюлозу, модифицированную оксигидроксидом алюминия [1]. Изучаемый материал имеет листовой вид, толщиной 2,4 мм, диаметром 25 мм. Для пропускания смоделированного раствора через слой материала, использовали шприц на 20 см^3 и пластиковую оправку (диаметр 25 мм). Модельный раствор получали с применением водопроводной воды (отстоялась 1 сутки), которую осеменяли культурой *Escherichia Coli* (штамм АТСС 25922). Концентрация микроорганизмов в водной среде составила $9{,}4 \cdot 10^7$ КОЕ/см^3.

На рисунке 1 показана система фильтрации, где с помощью шприца (20 см^3), прокачивается модельная загрязнённая жидкость через фильтровальный материал, помещённый в пластиковую оправку.

Из таблицы 1 видно, что при пропускании 400 см^3 модельного раствора, изучаемый фильтровальный материал полностью очищает его от микроорганизмов. На 500-ом и 600-ом см^3 виден проскок бактерий.

Таблица 1. Степень очистки раствора от микроорганизмов

Пропущенный объём, см^3	Концентрация микроорганизмов до фильтрации, КОЕ/см^3	Концентрация микроорганизмов после фильтрации, КОЕ/см^3
20	$9{,}4 \cdot 10^7$	0
100		0
200		0
300		0
400		0
500		13
600		$2{,}7 \cdot 10^2$

Список литературы

1. *Лисецкий В. Н., Лисецкая Т. А., Репин В. Е., Пугачев В. Г. Сорбент и способ его получения // Описание изобретения к патенту. – Томск, 2003. – С. 1.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА С ЦЕЛЬЮ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ Pb^{2+}

В. В. Овчинников, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vvo14@tpu.ru

Во многих регионах нашей страны, поверхностные водные системы подвержены антропогенному воздействию человека. Одними из преимущественно вредных химических поллюантов, находящихся в гидросфере, являются тяжёлые металлы. В России, всего 1 процент поверхностных вод можно применять в питьевых целях, без предварительной очистки. Их содержание в воде, неблагоприятно воздействует на состояние организма людей, и на работу оборудования, при использовании в технологических целях. Среди них, заметное место занимает свинец, как один из более опасных элементов этого ряда. Таким образом, становится очевидным важность эффективного удаления из используемой воды, содержащихся в ней ионов тяжёлых металлов. Из известных методов водоочистки, особенный интерес представляет использование современных сорбентов, для отделения из водной среды ионов тяжёлых металлов и ионов Pb^{2+} в частности.

В данной публикации рассматривается сорбционный материал из газобетона, с иммобилизованными на его поверхности частицами оксигидроксида железа [1].

У рассматриваемого сорбента и его компонентов определяли свойства удельной поверхности и удельный объём пор, с приложением способа тепловой десорбции азота.

Сорбционные характеристики приведённого материала, при удалении из воды ионов Pb^{2+}, проводились в условиях статики, с применением магнитной мешалки. Для осуществления эксперимента, необходимо 8 г исследуемого материала и 800 см^3 смоделированного раствора, ко-

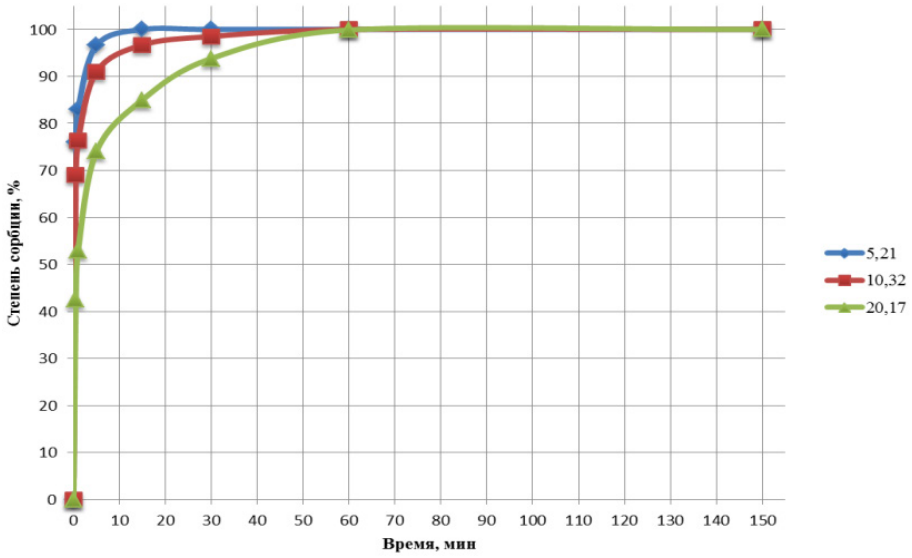


Рис. 1. *Сорбционные параметры приведённого материала в процессе очищения водных растворов от ионов Pb^{2+} с различной концентрацией в средах*

торые погружают в стеклянный, лабораторный стакан, объёмом 1000 см^3. Концентрации ионов Pb^{2+} в смоделированных растворах равнялись 5,21; 10,32 и 20,17 мг/дм^3. Сорбционные эксперименты вели от 0,5 до 150 минут. Наличие в водных средах загрязняющих ионов определяли, применяя метод инверсионной вольтамперометрии.

Значения удельной поверхности и удельный объём пор у изучаемого сорбента, его носителя и активного компонента представлены в таблице 1.

В таблице 1 представлены данные по носителю, активному компоненту и модифицированному сорбционному материалу. Где газобетон обладает самыми низкими значениями, а оксигидроксид железа наибольшими изучаемыми показателями.

Анализ величины удаления ионов Pb^{2+} из водных сред, с учётом разного времени процесса, показано на рисунке 1.

Таблица 1. Исследование удельной поверхности и удельного объёма пор у изучаемых образцов

Материал	Удельная поверхность, м^2/г	Удельный объём пор, см^3/г
Газобетон	12,5	0,005
Оксигидроксид железа	178,2	0,076
Сорбент	131,7	0,058

В графике показано, как исследуемый сорбент имеет хорошие свойства в процессе удаления из воды ионов Pb^{2+}, с разными концентрациями загрязнителя. При увеличении содержания в растворе загрязняющего иона, степень сорбции снижается. Но при этом, эффективность сорбционной очистки смоделированных водных растворов, содержащих загрязняющие ионы, остаётся очень высокой при всех представленных концентрациях.

Список литературы

1. *Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Журавков С. П., Мухортов Д. Н., Хаскельберг М. Б., Юрмазова Т. А., Яворовский Н. А. Сорбент для очистки водных сред от мышьяка // Описание изобретения к патенту. – Томск, 2016. – С. 2.*

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ТРИФТОРИДА БОРА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГИДРОЛИЗЕ

М. А. Олисов, А. А. Плетнёв, В. В. Капустин, А. Р. Зимин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Д. С. Пашкевич

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, misha.olisov@yandex.ru

Трифторид бора находит широкое применение в современной промышленности – его используют при производстве изотопов B-10 для ядерного топливного цикла и B-11 для микроэлектроники, в качестве катализатора в органическом синтезе и др. Производство BF_3 в мире достигает 5000 тонн в год. Основным промышленным методом получения BF_3 является фторирование B_2O_3 или борной кислоты фторидом водорода, часто получаемым *in situ* из CaF_2 и H_2SO_4, при температуре около 200 °C и времени порядка единиц часов.

При получении B-10 и B-11 трифторид бора после стадии изотопного разделения гидролизуют в присутствии $CaCO_3$ и получают H_3BO_3. Образующийся при этом CaF_2 отправляют на полигоны промышленных отходов, выводя фтор из технологического цикла.

В связи с планируемым увеличением производства BF_3 и B-10 в России становится актуальной задача разработки научных основ регенерации фтора из BF_3 и замыкания процесса производства изотопов бора по фтору.

Регенерацию фтора из фторидов, кроме фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, целесообразно проводить гидролизом при взаимодействии фторида с водородсодержащим веществом и O_2 в режиме горения так, чтобы основным фторсодержащим продуктом указанного процесса являлся HF [1]. Показано [2], что состав продуктов процесса горения при переработке UF_6 близок к термодинамически равновесному.

Известно, что BF_3 подвергается гидролизу с образованием HF. Однако в литературе сообщается о различных и условиях, и продуктах этого процесса. Поэтому были проведены расчёты зависимостей изменения энергии Гиббса от температуры для реакций гидролиза BF_3 с образованием HBO_2, B_2O_3, FBO без избытка воды в продуктах реакции. Также были рассчитаны термодинамически равновесные составы веществ при гидролизе BF_3 в зависимости от температуры с помощью собственного расчётного кода и коммерческих кодов «АСТРА-4» и “Chemical WorkBench”. Было показано, что для получения HF в качестве основного фторсодержащего вещества гидролиз целесообразно проводить при температуре выше 1500 К.

Для достижения указанной температуры можно проводить процесс регенерации фтора из BF_3 в виде HF по схеме:

$$BF_{3\,газ} + x_1CH_{4\,газ} + x_2O_{2\,газ} \rightarrow$$
$$\rightarrow y_1FBO_{газ} + y_2B_2O_{3\,газ} + y_3HBO_2 +$$
$$+ y_4HF_{газ} + y_5H_2O_{газ} + x_1CO_{2\,газ} + \ldots . \qquad (1)$$

В (1) тепловыделение составляет величину порядка 500 кДж, а адиабатическая температура продуктов реакции – порядка 2000–3000 К для различных значений x_i и y_i.

Для системы элементов B–F–H–O–C с помощью кода «АСТРА-4» были рассчитаны термодинамически равновесные составы веществ в зависимости от температуры для различных значений x_1 и x_2.

Для значений $x_1 = 1$, $x_2 = 2$ при температуре выше 2000 К степень регенерации фтора в виде 78 %-й плавиковой кислоты составила 75 %. Основным борсодержащим веществом в этих условиях являются HBO_2 (27 % в пересчёте на исходный бор) и FBO (73 %).

Для значений $x_1 = 5$, $x_2 = 10$ (избыток воды) при температуре выше 2000 К степень регенерации фтора в виде 25 %-й плавиковой кислоты составила 90 %. Основным борсодержащим веществом в этих условиях являются HBO_2 (73 %) и FBO (23 %).

Фториды и фториды-оксиды углерода в термодинамически равновесной смеси отсутствуют.

При температуре ниже 1200 К FBO превращается в $(FBO)_3$, который при температуре ниже 500 К разлагается с образованием B_2O_3 и BF_3. Т. о., BF_3, который образуется из $(FBO)_3$ при охлаждении потока на выходе из реактора типа «туннельная горелка» можно направить в рецикл на взаимодействие с CH_4 и O_2 в режиме горения.

Характерное время охлаждения потока продуктов процесса (1) составляет величину порядка 10^{-1} с и реакцией фторирования борной кислоты фторидом водорода при охлаждении до их разделения можно пренебречь. Это подтверждается результатами [2].

Таким образом, практически полная регенерация фтора из BF_3 гидролизом в виде HF при температуре выше 2000 К термодинамически не запрещена. Указанная температура может быть достигнута при взаимодействии BF_3 с CH_4 и O_2 в режиме горения.

Список литературы

1. *Пашкевич Д. С. // Химическая физика, 2019. – Т. 38. – № 11. – С. 23–33.*
2. *Пашкевич Д. С., Зимин А. Р., Капустин В. В., Петров В. Б. // Инженерно-физический журнал, 2021. – Т. 94. – № 4. – С. 987–995.*

ТЕРМОДИНАМИКА РОДИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ LiCl–KCl–CsCl

А. А. Осипенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. А. Волкович

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, vida1995@yandex.ru

Радиоактивные благородные металлы (РБМ) присутствуют в ОЯТ в виде сплава Mo-Pd–Tc–Ru–Rh, называемого белым шламом [1]. РБМ в ОЯТ представлены в виде стабильных и радиоактивных изотопов с различным периодом полураспада. Наибольшую ценность среди благородных металлов представляет родий. После нескольких лет выдержки родий будет представлен стабильным изотопом Rh-103 [2]. При пирохимической переработке металлизированного ОЯТ РБМ выпадают в виде шлама – интерметаллидов РБМ с актинидами. Для разработки и оптимизации процессов разделения благородных металлов необходимы знания их физико-химических свойств. Термодинамические параметры определяют границы режимов возможных операций.

Данная работа посвящена изучению термодинамики родия методом ЭДС в диапазоне температур 300–650 °C в эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl.

Электрохимические эксперименты по измерению равновесного потенциала методом ЭДС проводились в инертном боксе с аргоновой атмосферой Glovebox Systemtechnik, ФРГ (содержание в аргоне кислорода – 2 ppm, влаги – 0,1 ppm), с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302 с программным обеспечением NOVA 2.1. Эксперименты выполнялись в закрытой электрохимической ячейке, собранной по двухэлектродной схеме. Измеренный потенциал окислительно-восстановительной пары Rh(III)/Rh был использован для расчета условного стандартного потенциала по уравнению Нернста:

$$E_{Rh(III)/Rh(0)} = E_{Rh(III)/Rh(0)}^{*} + \frac{RT}{nF} + \ln X_{RhCl3}, \quad (1)$$

где $E_{Rh(III)/Rh(0)}$ – равновесный потенциал, В; $E_{Rh(III)/Rh(0)}^{*}$ – условный стандартный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$; T – температура, К; n – количество электронов; F – постоянная Фарадея, К·моль$^{-1}$; X – концентрация, мол. %.

Из полученной температурной зависимости условного стандартного потенциала родия (рис. 1) были рассчитаны изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования хлорида родия (III), а также его коэффициент активности в расплавленной эвтектике LiCl–KCl–CsCl. Коэффициент активности хлорида родия (III) определили из разности между условной стандартной энергией Гиббса, полученной из экспериментальных измерений, и стандартной энергией Гиббса для чистого твердого соединения, взятой из литературы [3].

Изменение энтальпии и энтропии составили соответственно –310,2 кДж/моль и –0,21 кДж/(моль·К). Коэффициент активности хлорида родия (III) описывается зависимостью 0,017–1,863/T. Увеличение коэффициента активности хлорида родия (III) с ростом температуры демонстрирует соответствующее снижение ком-

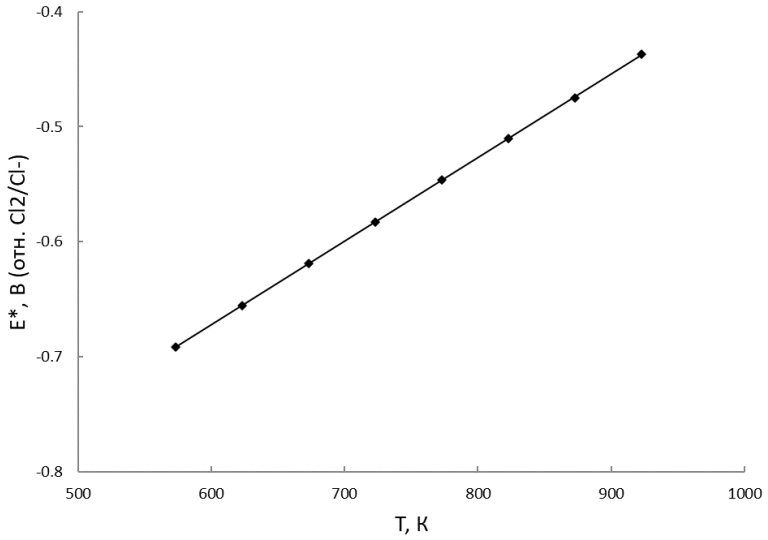


Рис. 1. *Зависимость условного стандартного потенциала родия от температуры*

плексообразующей способности соли-растворителя.

Полученные термодинамические данные могут быть использованы для оценки граничных условий операции разделения благородных металлов при разработке операции выделения родия в виде высокочистого металла.

Список литературы

1. *Matsui T., Ohkawa M., Sasaki R., Naito K // Journal of Nuclear Materials, 1993. – V. 200. – P. 11–15.*
2. *Bush R. P. // Platinum Metals Rev., 1991. – V. 35. – № 4. – P. 202–208.*
3. *HSC Chemistry. Version 6. Software.*

ИЗУЧЕНИЕ ВСКРЫТИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

А. А. Пахоменок, Д. А. Загирова
Научный руководитель – к.х.н., доцент, Г. Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, aap131@tpu.ru

Титан входит в число химических элементов, уникальные свойства которых определяют научно-технический прогресс во многих секторах экономики. Качество титана и его соединений необходимо контролировать на этапе производства и в конечных продуктах. Известна методика фотометрического определения титана с пероксидом водорода [1]. Методика предполагает сплавление пиросульфата калия с анализируемой пробой при 700 °С в течение 15–20 минут с дальнейшим выщелачиванием 5 %-ой серной кислотой. При отработке методики определения титана в различных образцах обнаружено, что пробы вскрываются неполностью. Поэтому была поставлена задача изучить зависимость полноты вскрытия проб от времени сплавления образцов с гидросульфатом натрия и от избытка гидросульфата натрия.

Для отработки методики использовали пробы, содержащие диоксид титана различного происхождения, который сплавляли с гидросульфатом натрия при 700 °С в течение 20, 40 и 60 минут. Так же методику отрабатывали с использованием гидросульфата натрия с избытком 30 % и 150 % от стехиометрии. Время нагрева печи 30 минут. Далее плавы помещали в стаканы объемом 400 мл и выщелачивали 5 %-ой серной кислотой. Охлажденные до комнатной температуры растворы количественно переносили в мерные колбы объемом 500 мл, поддер-

Таблица 1. Результаты вскрытия проб при разных временных режимах с 30 %-ым избытком $NaHSO_4$

Номер пробы	Масса осадка, г	Степень выщелачивания, %	Номер пробы	Масса осадка, г	Степень выщелачивания, %
Время сплавления 20 минут			Время сплавления 40 минут		
1	0,5745	31,11	1	0,2492	70,12
2	0,5536	33,62	2	0,5226	37,34
3	0,6494	22,13	3	0,5306	36,38
4	0,5286	36,61	4	0,3825	54,13
5	0,5166	38,06	5	0,3816	54,24
6	0,6355	23,80	6	0,4604	44,79
Время сплавления 60 минут					
1	0,6623	20,58	4	0,6070	27,22
2	0,7430	10,91	5	0,6903	17,23
3	0,7506	10,00	6	0,5556	33,38

живая тигли с помощью палочки и омывая стенки стаканов 5 %-ным раствором серной кислоты и доводили до метки. Приготовленные растворы отфильтровывали. Фильтры с твердым остатком высушивали и взвешивали.

По результатам исследования было установлено, что вскрытие диоксида титана при выщелачивании 5 %-ой серной кислотой более полно происходит при 40 минутах. Более полно диоксид титана вскрывается при использовании гидросульфата натрия с избытком 150 %.

Таблица 2. Результаты вскрытия проб со 150 %-ым избытком $NaHSO_4$ при 20 минутах

Номер пробы	Масса осадка, г	Степень выщелачивания, %
1	0,3460	58,51
2	0,3546	57,48
3	0,3212	61,49
4	0,4079	0,5108
5	0,2622	0,6856
6	0,2398	0,7125

Список литературы

1. *Миронов И. В., Притчина Е. А., Бейзель Н. Ф., Полякова Е. В. Оптические методы анализа: методическое пособие / Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск, 2013. – 72 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА ЛИТИЯ

М. А. Пустовойтов
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Ф. А. Ворошилов
Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, map29@tpu.ru

Для получения металлического лития в промышленности применяют электролиз расплава смеси хлорида лития с хлоридом калия. Поэтому к чистоте исходных солей предъявляют повышенные требования. Способ получение хлорида лития основан на растворении гидроокиси лития в соляной кислоте. Хлорид лития может быть получен так же прямым хлорированием оксида лития или карбоната лития хлором или хлористым водородом [1].

В данной работе изучался способ получения хлорида лития, основанный на растворении гидроокиси лития в соляной кислоте. Целью работы являлось определение стадий, на которых возможно внесение загрязнений в исходное сырье. Взаимодействие гидроокиси лития и соляной кислоты описывается следующей реакцией:

$$LiOH + HCl = LiCl + H_2O \qquad (1)$$

В стеклянном химическом стакане происходил процесс перевода лития из гидроксида лития в хлорид лития при нейтрализации соляной кислотой с получением кислой среды pH = 4. После этого провели подщелачивание раствора с помощью очищенного от примесей раствора гидроокиси лития до достижения значения pH среды от 7,5 до 8,5. Полученный раствор дополнительно отфильтровали. Далее раствор отправляется на процесс упаривания до выпадения кристаллов. Отфильтровали полученную суспензию. Маточный раствор повторно использовали в процессе упаривания. Выделенные кристаллы хлорида лития сначала высушивали в муфельной печи при температуре 100 °C в течение одного часа. Затем температуру печи увеличили до 250 °C и прокаливали кристаллы еще в течение трех часов.

Анализ на содержание примесей проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL ThermoScientific QUANT'X, результаты представлены в Таблице 1.

Сравнивая содержание примесных элементов в исходном гидроксиде лития LiOH и в конечным продукте хлорида лития LiCl, можно сделать вывод, что используемые стадии в ходе исследуемого процесса получения хлорида лития являются эффективными, за исключением содержания алюминия Al, содержание которого не уменьшилось. В ходе эксперимента не получилось достичь требуемого содержания примесных элементов в конечном продукте, как того требовалось по ТУ. Это можно объяснить неполной очисткой, а также изначально загрязненным гидроксидом лития.

Следующим этапом работы является подбор оптимальных параметров для осуществления процесса, таких как изменение времени сушки и прокаливания, изменения времени упаривания и т. д.

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Примеси, %	Анализируемые вещества	
	LiOH	LiCl
Al	0,1679	2,348
Fe	0,0045	0,0035
K	0	0
Pb	0,0005	0,0071
Mg	0	0
Si	0,5	0,237
Ca	0,093	0,060
Cu	0,0023	0
Cr	0	0

Список литературы

1. *Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В. Литий, его химия и технология: Атомиздат, 1960 г. – 202 с.*
2. *Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия В. Е. Плющев, Б. Д. Степин. – М., Издательство «Химия» 1970 г. – 408 с.*

ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ Cr(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Д. А. Пьянков, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dap62@tpu.ru

Одними из наиболее опасных химических загрязнителей, находящихся в воде, являются тяжёлые металлы. Среди них, ионы хрома представляют особую опасность для человека, и требуется проводить водоочистные мероприятия, для удаления их из водной среды. Ионы хрома Cr(III) и Cr(VI), попадают в воду в результате природных процессов, а также антропогенного воздействия человека. По большей части, ионы хрома поступают в поверхностные водные объекты вместе со сточными водами различных производств, таких как: текстильные, сталелитейные, химические, кожевенные и т. д. Особый вклад в загрязнение водных сред ионами хрома вносят гальванические производства. При поступлении данного загрязнителя в организм человека, возможны следующие негативные последствия для жизни и здоровья: рак лёгких, за-

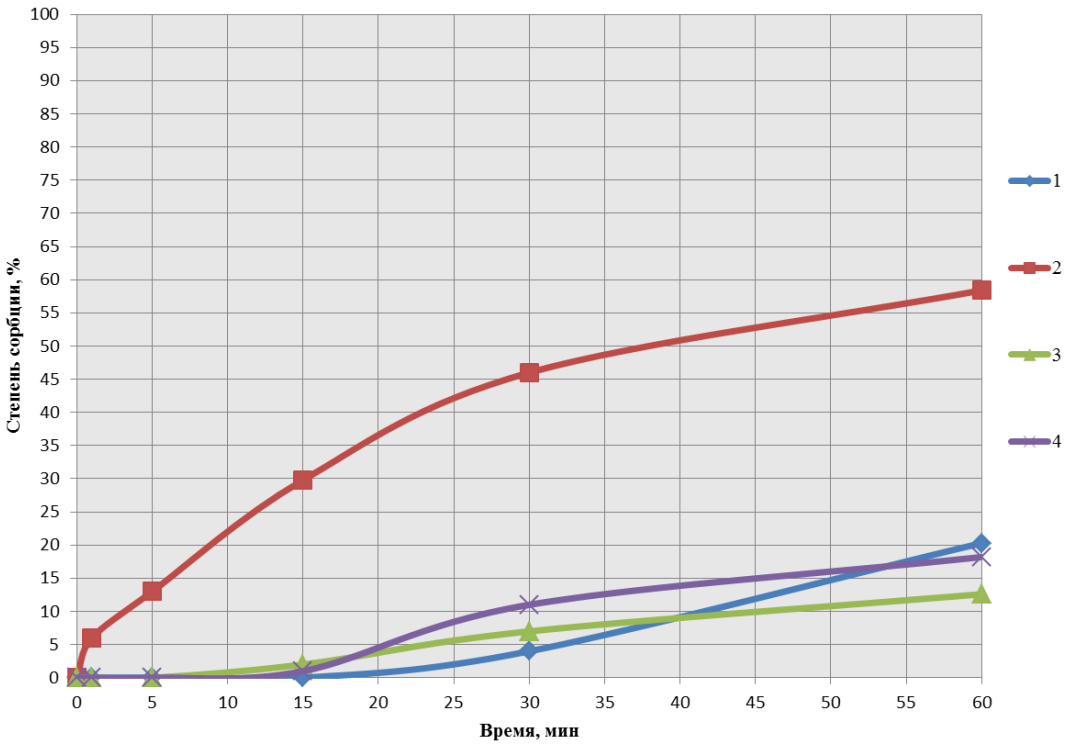


Рис. 1. *Определение сорбционных характеристик исследуемых минеральных пород при извлечении ими из водного раствора ионов Cr(VI)*

болевание дыхательных путей, повреждение печени и почек, расстройство желудка, ухудшение иммунной системы, образование язв, изменение генетического материала.

Из приведённой информации становится очевидным, что необходимо очищать используемую воду от хрома перед употреблением. В практической водоочистке используют различные способы для удаления ионов хрома из воды, такие как: мембранный, химическая нейтрализация, ионообменный, сорбционный и т. д. У представленных механизмов очистки воды, особый интерес представляет сорбционный метод [1].

В представленном исследовании изучаются различные минеральные породы с целью их дальнейшего применения для очистки воды от ионов Cr(VI). Среди объектов исследования имеются такие образцы, как: 1 – природный цеолит Чанканайского месторождения (Казахстан); 2 – пирит Калатинского месторождения (Урал, Россия); 3 – гётит Гайского месторождения (Урал, Россия); 4 – гематит Яковлевского месторождения (Россия). Гранулометрический состав исследуемых образцов составлял 0,1–0,5 мм. Модельный раствор приготовили на бидистиллированной воде, с применением ГСО ионов Cr(VI). Эксперименты по определению сорбционных характеристик изучаемых минеральных пород, осуществляли в статическом режиме. На 2 г исследуемого образца приходилось 200 $см^3$ смоделированного раствора. Перемешивание осуществляли с применением магнитной мешалки. Анализировали исходный модельный раствор и фильтраты, после процессов сорбции, посредством метода фотоколориметрии.

По результатам сорбционных исследований образцов минеральных пород, лучшие свойства по удалению из раствора ионов Cr(VI) показал пирит Калатинского месторождения. Гораздо более низкие сорбционные свойства представлены у образцов цеолита, гётита и гематита. У данных материалов некоторая степень извлечения загрязняющих агентов наблюдается только при более длительном времени контакта сорбента и раствора.

Список литературы

1. *Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А. // Фундаментальные исследования, 2013. – № 8 (часть 3). – С. 666–670.*

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

П. Е. Селин, А. А. Смороков, И. В. Петлин
Научный руководитель – старший преподаватель ИЯТШ ТПУ А. А. Смороков
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pes2@tpu.ru

Современная Российская промышленность, связанная с получением различных ценных продуктов, например, таких как цирконий- или титансодержащих соединений из минерального сырья, зачастую может быть связана с необходимостью извлечения из концентратов диоксида кремния, который негативно влияет на их дальнейшую переработку.

Одним из способов такого извлечения является фторидная обработка концентратов, при которой используется гидрофторид аммония. Данный реагент переводит диоксид в растворимое соединение гексафторосиликат аммония:

$$SiO_2 + 4NH_4HF_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2NH_4F + 2H_2O \quad (1)$$

Таким образом, после разделения твердой и жидкой фаз, получается концентрат, очищенный от диоксида кремния, а также раствор, содержащий кремний в форме гексафторсиликата аммония (ГФСА), фторид аммония и воду [1].

В результате возникает проблема накопления кремнийсодержащих производственных отходов. Существуют методы их переработки, одним из них является гидролиз полученного соединения в щелочной среде [2]:

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH + (n+2)H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 6NH_4F \quad (2)$$

Однако такой способ требует значительных энергозатрат на стадию регенерации фторида аммония и пока что не внедрен широко промышленности.

В данной работе предложен метод осаждения диоксида кремния посредством электролиза с применением ионообменных мембран. Электролизер имеет несколько камер: в катодном пространстве происходит осаждение гидрализованного диоксида кремния, в промежуточных камерах – концентрирование фторид-ионов.

Исходным сырьем служит раствор ГФСА, полученный в результате обескремнивания лейкоксенового концентрата.

Суммарная реакция:

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4F + (n+4)H_2O =$$
$$= SiO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 5NH_4HF_2 +$$
$$+ NH_3\uparrow + 2H_2\uparrow + O_2\uparrow \quad (3)$$

Таким образом, происходит не только осаждение гидратированного диоксида кремния, но также и регенерация гидрофторида аммония, который в дальнейшем может быть повторно использован на стадии выщелачивания.

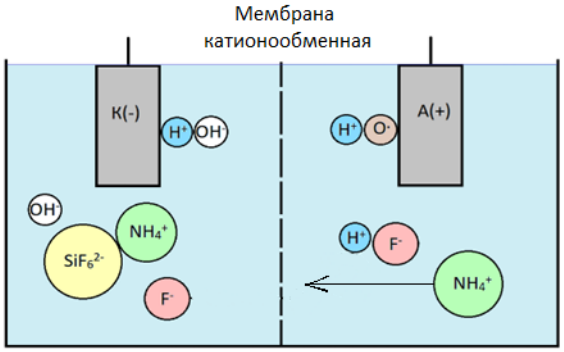


Рис. 1. *Условная схема осаждения диоксида кремния*



Рис. 2. *Сравнение существующего метода регенерации гидрофторида аммония (слева) и предложенного (справа)*

Список литературы

1. *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.*
2. *Римкевич В. С. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд // Журнал прикладной химии, 2009. – Т. 82. – №. 1. – С. 8–13.*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПРИРОДЫ ЛАНТАНОИДА НА СОСТАВ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 4f-ЭЛЕМЕНТОВ С Ni И АЛАНИНОМ

Д. Д. Семешкина, В. Д. Долженко

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. Д. Долженко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

119991, г. Москва, Ленинские горы, 1–3, semeshkina.d@gmail.com

Лантаноиды от лантана до неодима образуют комплексные семиядерные катионы состава $[LnNi_6(Ala)_{12}]^{3+}$ с жёстким каркасом. Полость внутри этого каркаса имеет фиксированный размер, поэтому устойчивость катиона снижается с уменьшением радиуса лантаноида [1].

При добавлении к раствору комплексного катиона нитрата любого лантаноида $Ln'(NO_3)_3$ выпадает кристаллический осадок состава $[LnNi_6(Ala)_{12}][(Ln'_xLn_{1-x})(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ (Ln = La–Nd, Ln' = Ce–Lu). Из-за частичного разрушения катиона в растворе происходит частичное замещение элемента-осадителя Ln' элементом Ln. В данной работе изучено влияние природы элемента-осадителя на степень замещения для комплексов с церием в катионе, а также исследована возможность управления степенью замещения с помощью изменения условий осаждения.

Синтезирована и охарактеризована методами ИК, РФА, ICP-MS серия комплексов $[CeNi_6(Ala)_{12}][(Ln_xCe_{1-x})(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Определены и описаны моделью равновесий в растворе закономерности изменения степени замещения в зависимости от природы лантаноида и условий осаждения (рис. 1).

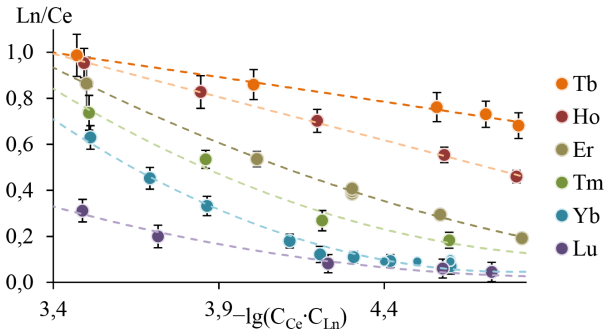


Рис. 1. *Зависимость степени замещения Ln на церий от природы лантаноида и условий осаждения*

Список литературы

1. *Bezzubov S. I. et al. //Crystal Growth & Design, 2017. – Vol. 17. – № 3. – P. 1166–1172.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОД ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ФТОРА

Д. П. Симакин, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dps9@tpu.ru

К одним из серьёзных химических примесей, находящихся в воде, можно отнести фтор. Он поступает в водные источники, как из природных объектов, так и путём антропогенного воздействия человека на гидросферу. Основным природным поставщиком данного элемента являются фторсодержащие грунтовые породы, из которых вода вымывает данный загрязнитель. Помимо этого, в поверхностные водные объекты фториды поступают вместе со стоками таких производств, как: текстильные, деревообрабатывающие, стекольные, нефтехимические, лакокрасочные, горнорудные, химические, цементные, металлургические, керамические и т. д.

В малых количествах, фтор необходим организму для нормального функционирования. Он благотворно влияет на формирование костей скелета, рост волос, ногтей, здоровье зубов и т. д. Но при превышении необходимых показателей его в организме, он самым негативным образом будет воздействовать на жизнедеятельность человека. При потреблении воды с избыточным количеством фтора в ней, происходит его накопление в живых тканях организма, что негативно сказывается почти на всех органах человека.

Поэтому становится очевидным необходимость удаления данного элемента из потребляемой человеком питьевой воды [1]. Одним из наиболее эффективных и перспективных методов очистки воды от ионов фтора является сорбционный способ [2–4].

В исследовании рассматриваются образцы минеральных пород на возможность их использования для очистки водных растворов от ионов фтора. Проводилось изучение следующих минеральных материалов: пирит Михайловского рудника (Курская магнитная аномалия, Россия); магнетит Кусинского месторождения (Челябинская область, Россия); диатомит Шарловского месторождения (Ульяновская область, Россия); цеолит Шивыртуйского месторождения (Забайкальский край, Россия). Фракционный состав исследуемых минеральных образцов составлял менее 0,1 мм. Сорбционные процессы осущест-

Таблица 1. Исследование сорбционных свойств различных минеральных пород при извлечении ими из водной среды ионов фтора

Образец	Время процесса, мин.	Концентрация ионов фтора до сорбции, мг/дм^3	Концентрация ионов фтора после сорбции, мг/дм^3	Степень очистки, %
Пирит	1	7,14	6,87	3,7
	50		5,68	20,4
	100		5,35	25,1
	200		5,09	28,8
Магнетит	1		7,04	1,3
	50		6,69	6,2
	100		6,45	9,6
	200		6,45	9,6
Диатомит	1		7,14	0
	50		6,77	5,1
	100		6,58	7,8
	200		6,55	8,2
Цеолит	1		7,14	0
	50		6,82	4,4
	100		6,7	6,1
	200		6,67	6,5

влялись в статике, с использованием магнитной мешалки. Соотношение сорбента и водного раствора, при проведении процессов извлечения ионов фтора, составляли 0,8 г на 80 см^3.

Из представленной информации самые хорошие сорбционные свойства при извлечении из раствора ионов фтора показал минерал пирит. Самые низкие водоочистные характеристики у цеолита и диатомита.

Список литературы

1. *Фрог Б. Н., Левченко А. П. // Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.*
2. *Шабарин А. А., Водяков В. Н., Котин А. В. // Вестник Мордовского университета, 2018. – Т. 28. – № 1. – С. 36–47.*
3. *Локшин Э. П., Беликов М. Л. // ЖПХ, 2008. – Т. 81. – № 2. – С. 177–181.*
4. *Запов В. З. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2009. – № S15. – С. 384–386.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ИОНОВ Fe(II)

А. В. Славинская, Д. В. Мартемьянов, А. С. Журавков

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, slavinskaya@tpu.ru

Известно, что многие минеральные породы обладают сорбционными свойствами и применяются в водоочистке [1]. Одними из наиболее известных минералов, обладающих водоочистными свойствами, являются природные цеолиты. Благодаря своей структуре (размер пор 2–15 ангстрем), цеолиты эффективно поглощают воду и сорбируют вещества и катионы различных элементов. Данный минерал химически стабилен и обладает устойчивостью к термическому воздействию. Благодаря своей разветвлённой пористой структуре, природные цеолиты имеют хорошие сорбционные и ионообменные свойства. Цеолиты способны аккумулировать на себе такие загрязнители, как: пестициды, радионуклиды, соли жёсткости, нитраты, фенолы, тяжёлые металлы, аммоний, нефтепродукты, вирусы и бактерии.

Уже на протяжении многих лет природные цеолиты повсеместно используют в практической водоочистке. Но имеет интерес работа по более углубленному изучению природных цеолитов различных месторождений для наиболее эффективного использования в процессах очистки воды.

В представленной публикации рассматриваются природные цеолиты месторождения Хонгуруу, республика Саха (Якутия, Россия) и Хотынецкого месторождения (Орловская область, Россия). Для исследований брались два фракционных состава каждого месторождения цеолитов: 1 – Хонгуруу менее 0,1 мм; 2 – Хонгуруу 0,5–1 мм; 3 – Хотынецкий менее 0,1 мм; 4 – Хотынецкий 0,5–1 мм. Соотношение сорбента с загрязнённым раствором брали 1,5 г/ 150 см^3. Для проведения эксперимента был приготовлен водный раствор с концентрацией ионов Fe(II) 15,41 мг/дм^3.

Характеристики удельной поверхности, удельного объёма пор и дзета-потенциала представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исследование удельной поверхности, удельного объёма пор и дзета-потенциала у исследуемых образцов цеолитов

Материал	Удельная поверхность, м^2/г	Удельный объём пор, см^3/г	Дзета-потенциал, мВ
1	14,7	0,006	–35,8
2	11,18	0,004	
3	25,43	0,011	–32,2
4	21,55	0,009	

Из таблицы видна следующая картина: у Хотынецкого цеолита выше удельная поверхность и пористость, но немного ниже величина дзета-потенциала. У цеолитов обоих месторождений образцы с меньшим фракционным составом имеют большую поверхность и удельный объём пор.

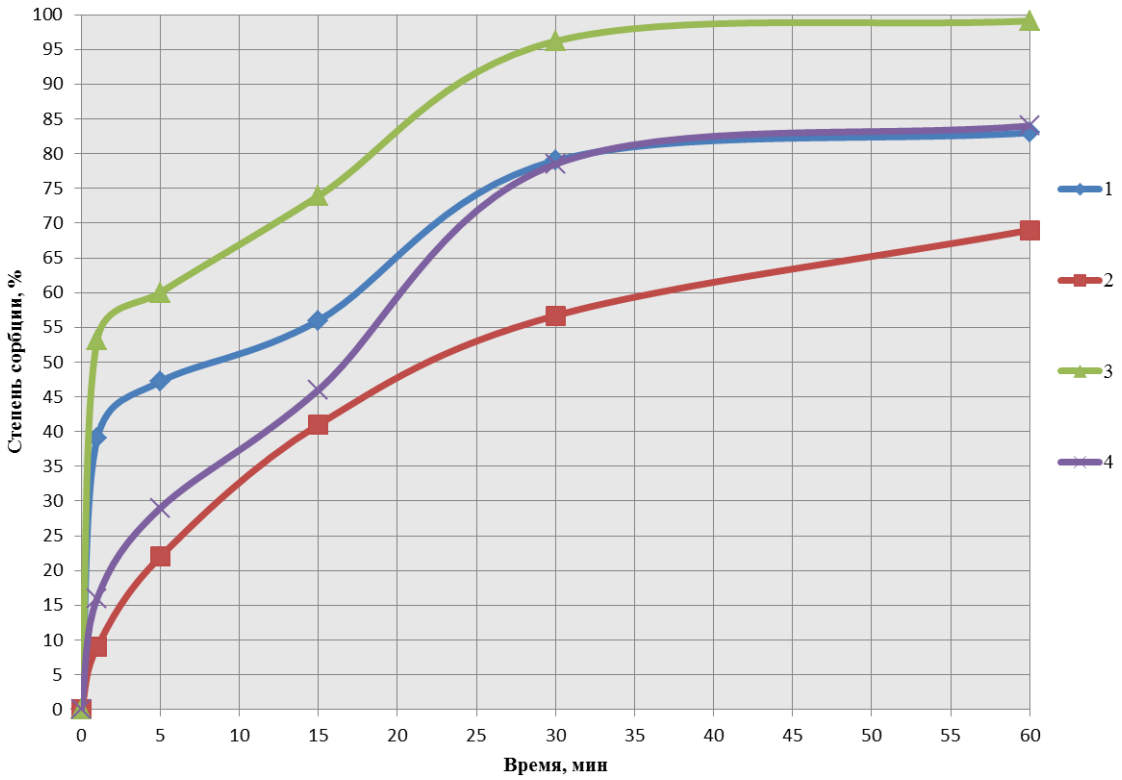


Рис. 1. *Сорбционные параметры представленных природных цеолитов в процессе очистки водных растворов от ионов Fe (II)*

Результаты исследования эффективности сорбции ионов Fe(II) на разных материалах представлены на рисунке 1.

Лучшие свойства по удалению ионов Fe(II) из раствора показывает цеолит Хотынецкого месторождения. Материалы с малым фракционным составом имеют более высокие сорбционные свойства. Из приведённых в публикации данных, можно предположить, что на степень извлечения ионов Fe(II), из раствора, влияет величина удельной поверхности образца и в меньшей степени заряд поверхности.

Список литературы

1. *Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А. // Фундаментальные исследования, 2013. – № 8 (часть 3). – С. 666–670.*

НОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЖЁСТКОСТИ

А. В. Славинская, Д. В. Мартемьянов, С. О. Казанцев
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

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

Одной из серьёзнейших проблем в современной водоочистке, является содержание в используемых водных средах солей жёсткости. Жёсткостью воды называют нахождение в ней солей кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}). Гораздо в меньшей степени на жёсткость водных сред влияют такие загрязнители, как марганец (Mn^{2+}), стронций (Sr^{2+}), железо (Fe^{2+}), а также хлориды, сульфаты, нитраты, гидрокарбонаты, силикаты.

Содержание солей жёсткости в природной воде зависит от многих факторов и может сильно отличаться в зависимости от региона. Данный вид загрязнений сильно влияет на работу оборудования, если использовать не очищенную

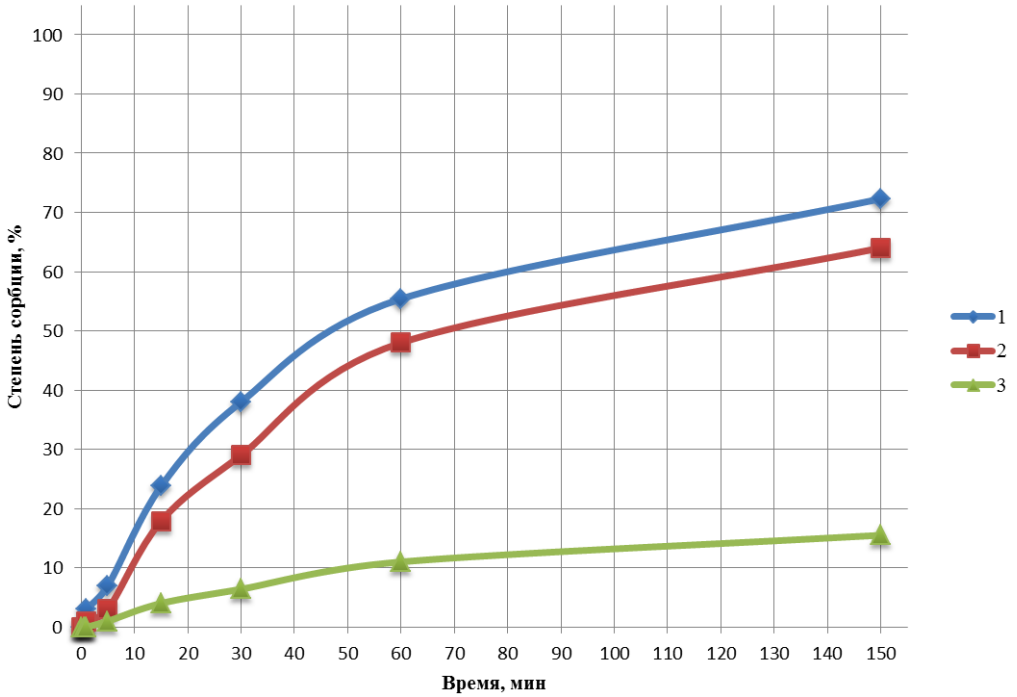


Рис. 1. *Изучение ионообменных свойств исследуемых материалов, при извлечении ими из воды солей жёсткости*

воду в технологических целях. Кроме того, при потреблении такой воды в питьевых целях, происходит постепенное накопление солей жёсткости в организме человека, что может пагубным образом отразиться на его здоровье. В силу вышесказанных факторов, является важной задачей эффективное удаление солей жёсткости из используемой воды. Имеются разные способы их удаления из водных сред, такие как: кипячение, нейтрализация, замораживание, ионный обмен, сорбция [1].

В данной работе рассматриваются новые ионообменные материалы, на основе вспученного вермикулита (1,5–2,5 мм), модифицированного водным раствором NaCl. Исследование велось по 3 образцам полученных ионообменных материалов, на основе вспученного вермикулита, с соотношением носителя и активного компонента (по массе): 1 – 1 г вермикулит/1 г NaCl; 2 – 1 г вермикулит/0,5 г NaCl; 3 – 1 г вермикулит/0,1 г NaCl. Удельный объём пор материалов приведён в таблице 1. В качестве загрязнённой водной среды, содержащей соли жёсткости, использовали водопроводную воду (Советский район, город Томск, Россия). Ионообменный процесс происходил в статическом режиме, с применением магнитной мешалки. Пропорции исследуемого материала и водной среды составляли: 0,4 г / 40 см^3. Анализ содержания солей жёсткости в водных средах проводили с применением титриметрического метода.

Таблица 1. Исследование удельной поверхности и удельного объёма пор у образцов модифицированного вспученного вермикулита

Образец	Удельная поверхность, м^2/г	Удельный объём пор, см^3/г
Шивыртуйский	9,43	0,004
1	6,2	0,003
2	7,33	0,003
3	8,61	0,004

Из представленной информации видно, что исходный носитель обладает более значительными определяемыми характеристиками. С ростом в образце модифицирующего агента, наблюдается снижение удельной поверхности и удельного объёма пор.

Результаты экспериментов сорбции ионов на исследуемых материалов представлены на рисунке 1.

Из графика видна следующая картина: наиболее хорошие ионообменные свойства у образца 1, где больше всего активного компонента. По мере снижения содержания активного компонента в изучаемом образце, уменьшаются его свойства, по удалению из воды солей жёсткости.

Список литературы

1. *Фрог Б. Н., Левченко А. П. // Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ АКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА РАСТВОРОМ ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ

Е. Д. Содномова, А. С. Кантаев
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ТПУ А. С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eds11@tpu.ru

Россия ежегодно потребляет около 10 тыс. тонн циркониевого сырья, большая часть которого представлена импортным цирконовым концентратом и в меньшей степени отечественным бадделеитовым концентратом. Не смотря на малое использование отечественного сырья Россия является одним из мировых лидеров по выпуску циркониевого проката, обеспечивая около пятой части рынка. Полученный на месторождениях Мурманской области бадделеитовый концентрат является уникальным сырьем с содержанием 98,64 % ZrO_2 и по экономическим соображениям практически целиком направляется на экспорт [1].

Получение бадделеитового концентрата является важным вопросом в циркониевой технологии. В декабре 2021 года запустился Туганский горно-обогатительный комбинат «Ильменит» для добычи циркон-рутил-ильменитовой россыпи. В связи с чем вырос интерес получения бадделеита из цирконового концентрата. Был разработан способ обескремнивания активированного цирконового концентрата раствором гидрофторида аммония.

В качестве исходного сырья был взят плазмоактивированный циркон, обработанный в высокочастотном индукционном плазматроне мощностью 1000 кВ·А и частотой 440 кГц [2]. Состав активированного цирконового концентрата представлен в таблице 1.

Циркон обескремнивали 30 %-м раствором гидрофторида аммония при 80–90 °С с соотношением Т : Ж = 1 : 5 в течении часа. Степень обескремнивания достигала 95 %. Также в раствор переходило около 20 % циркония. Алюминий в виде фтораммонийного комплекса оставался в твердой фазе. После выщелачивание проводили горячую фильтрацию и полученный фильтрат отстаивали при комнатной температуре. Кек фильтрации подвергали пирогидролизу при 700 °С в течении 4 часов в муфельной печи с программным управлением МИМП-П. Состав бадделеитового концентрата представлен в таблице 2.

После отстаивания из фильтрата выпали кристаллы, которые в дальнейшем тоже отфильтровали. Солевая часть осветленного раствора составила около 22 %. Состав маточного раствора и высушенных кристаллов представлены в таблицах 3, 4.

Концентрацию элементов определяли на электродисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL QUANT'X. Для уточнения состава также провели термогравиметрический анализ образцов с помощью термоанализатора Simultaneous DSC-TGA Q Series TM, или SDT Q600. Также определяли содержание фторид-ионов в осветленном маточном растворе с помощью pH-метра Анион 4100,

Таблица 1. Состав активированного цирконового концентрата

Соединение	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	HfO_2	П.п.
Содержание, %	73,80	19,67	4,82	1,25	0,41

Таблица 2. Состав бадделеитового концентрата

Соединение	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	HfO_2	П.п.
Содержание, %	89,53	1,78	4,74	1,48	2,47

Таблица 3. Состав осветленного маточного раствора

Соединение	$(NH_4)_3ZrF_7$	$(NH_4)_2SiF_6$	NH_4F	NH_4HF_2	Вода
Содержание, %	1,84	3,49	11,41	5,31	77,94

Таблица 4. Состав кристаллов, выпавших из маточного раствора

Соединение	$(NH_4)_3ZrF_7$	$(NH_4)_2SiF_6$	NH_4F	П.п.
Содержание, %	60,10	37,25	2,5	0,15

оснащенным фторселективным электродом ЭЛИС-131F.

Для обеспечения безотходного производства целесообразно проводить осаждение кремния из осветленного маточного раствора электродиализом, а отфильтрованный от кремния раствор направлять на обексремнивание цирконового концентрата. Выпавшие в результате отстаивания маточного раствора кристаллы можно объединить с кеком после обескремнивания и также подвергнуть пирогидролизу.

Список литературы

1. *Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году» / Петров Е. И., Тетенькин Д. Д. – М: ВИМС, 2021. – 572 с.*
2. *Фарнасов Г. А., Лисафин А. Б. // Физика и химия обработки материалов, 2015. – № 2. – С. 29–34.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА «СУХИМ» СПОСОБОМ

А. В. Струков, А. Л. Хлытин, В. В. Смолин, С. В. Бондаренко, М. В. Супруненко
ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»
г. Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 94, MVSuprunenko@rosatom.ru

Основные способы и технология получения тетрафторида урана ТФУ описаны и в открытых научных изданиях и делятся на 3 группы. «Мокрый» способ заключается в растворении диоксида урана в смеси соляной и фтористоводородной кислот с последующим осаждением кристаллогидратов ТФУ, измельчением, сушкой и прокаливанием.

Недостатки «мокрого» способа: множество трудоемких операций, наличие технологических растворов, обладающих высокими коррозионными свойствами, попутное образование маточных растворов, отрицательно влияющее на величину выхода урана в ТФУ, необходимость нейтрализации и обезвреживания этих растворов.

В основе «полусухого» способа процесс гидрофторирования дикосида урана плавиковой кислотой в пульпе, фильтрация образующегося кристаллогидрата ТФУ с последующей прокалкой в восстановительной атмосфере.

«Сухие» методы основаны на взаимодействии диоксида урана с фторирующими агентами при повышенной температуре.

$$UO_2 + 4HF \leftrightarrow UF_4 + 2H_2O + Q \qquad (1)$$

Обработка газообразным фтористым водородом является обратимой с выделением тепловой энергии, для прямого прохождения реакции необходим отвод тепла (после инициирования реакции с подведением тепла) и избыток фторирующего агента [1].

В источниках описаны способы получения ТФУ фреонами, для получения ТФУ использовались фреон-11 (CCl_3F), фреон-12 (CCl_2F_2), фреон 113 ($C_2Cl_3F_3$), фреон 114 ($C_2Cl_2F_4$). Недостатками фторирования оксидов урана фреонами является выделение токсичного газа фосгена в результате реакции, а также высокая стоимость фреонов.

Среди твердых фторирующих агентов наиболее удобны в использовании фторид аммония или бифторид аммония, эти вещества не токсич-

ны, не являются легколетучими соединениями, их избыток можно регенерировать и использовать вновь [2].

Процесс фторирования диоксида урана фторидом или бифторидом аммония (БФА) происходит в 2 стадии. На первой стадии в результате смешивания двух порошкообразных материалов образуется промежуточное соединение аммонийпентафторида урана (АПФУ).

$$UO_2 + 5NH_4F \rightarrow NH_4UF_5 + 4NH_3 + 2H_2O \quad (2)$$

$$2UO_2 + 5NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow 2NH_4UF_5 + 3NH_3 + 4H_2O \quad (3)$$

Твёрдофазное фторирование диоксида урана обычно выполняют при температуре, слегка превышающей температуру плавления соли.

На второй стадии процесса при повышении температуры происходит разложение промежуточного соединения АПФУ до ТФУ в вакууме или в потоке инертного газа:

$$NH_4UF_5 \rightarrow UF_4 + NH_4F \quad (4)$$

Целью работы являлся подбор оптимальных условий для получения ТФУ «сухим» способом. В качестве исходных реагентов использовался порошок диоксида урана и порошок БФА. Приготовленную смесь порошков диоксида урана и БФА подвергали термической обработке.

Была проведена серия экспериментов с различными условиями проведения процесса (температура, соотношение масс диоксида урана и БФА, дополнительная мех. обработка) [3].

Полученный в результате работ тетрафторид урана пригоден для приготовления металлического урана и сплавов на основе урана.

Список литературы

1. *Н. С. Тураев, И. И. Жерин. Химия и технология урана: Учебное пособие для вузов. – М. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.*
2. *Н. П. Галкин, А. А. Майоров, У. Д. Верятин и др. Химия и технология фтористых соединений урана. – М.: Атомиздат, 1961. – 348 с.*
3. *А. В. Струков, А. Л. Хлытин, В. В. Смолин. Техническое сообщение по опытной реализации «сухого» способа получения тетрафторида урана от 20.02.2015 г. № 21/39-92/4032-вк, 46 с.*

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЖИДКОСЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПА ПЛУТОНИЯ-241 В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ

А. А. Сычева

АО «Сибирский химический комбинат»

636039, Россия, г. Северск, ул. Курчатова, 1, nastynastyar8888@gmail.com

Необходимость оптимизации процесса оперативного контроля содержания плутония-241 в пробах производственных продуктов является важной задачей радиохимической промышленности.

Возможностью фиксации бета-излучения с высокой эффективностью регистрации, способностью раздельной регистрации δ- и α-излучения, а также определением изотопного состава бета-излучателей обладает метод жидкосцинтилляционной спектрометрии.

Наличие значительного количества плутония-241 (β-излучатель, $T^{1/2}$ = 14,35 лет) приводит к повышению содержания америция-241 ($T_{1/2}$ = 432 года). Чем дольше отработавшее ядерное топливо ожидает переработки, тем больше изотопа распадается на америций-241, который не делится (кроме реактора на быстрых нейтронах) и представляет опасность как ядерные отходы и вследствие своей более значительной геохимической подвижности предполагает еще большую радиологическую опасность.

Бета-спектрометрия упрощает радиохимические исследования. Наиболее распространённые методы расшифровки бета-спектров основаны на использовании метода наименьших квадратов (МНК). Для реализации данного метода необходимо располагать библиотекой эталонных радионуклидов, которые предположительно находятся в счетном образце. Суть метода состо-

ит в построении из эталонных спектров суммарного модельного спектра, максимально близкого по форме к измеренному спектру.

В качестве объекта исследования использовалась модельная смесь плутония-241 и радиоактивный рабочий раствор плутония-239, который используется в качестве «метки», приготовленной по методике, регламентирующую процедуру приготовления модельной смеси плутония-241 и рабочего раствора плутония-239 (РР), который используется для контроля полноты выделения бета-активного радионуклида плутония. Выход плутония-241 определяют с учётом выхода плутония-239, добавляемого к анализируемому раствору на стадии подготовки пробы.

Модельная смесь – раствор радионуклида плутония-241 в растворе азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3.

Измерения проводились для смесей с разной активностью вносимого плутония-241: 1 Бк; 3 Бк; 4,5 Бк.

С точки зрения подготовки пробы метод ЖСС не требует больших временных затрат и большого количества операций. Основным требованием любой методики подготовки пробы для ЖСС является гомогенность (растворимость) образца и возможность смешивания его со сцинтилляционным коктейлем. Жидкие образцы можно добавлять непосредственно в коктейль.

В некоторые пробы был добавлен радиоактивный раствор плутония-239 в качестве реперного нуклида. Перед измерением на ЖС спектрометре, модельная смесь в каждой пробе предварительно взвешивалась для уточнения внесённой активности.

Активности проб рассчитывались методом ЖСС с учётом фона и без его учёта, с внесением в библиотеку Pu-239 и его отсутствием, с интервалом измерения от 30 до 60 минут.

Погрешность измеренной активности от реально внесённой получилась менее 5 % для всех проб. Наиболее точные измерения получились. для проб с добавлением реперного нуклида и измерении без фона.

Важный фактор, который может влиять на результат это затенение пробы. Так при затенении пробы в течение 5–10 минут скорость измерения составила 1,43 имп/с, 1 часа – 0,52 имп/с, 3 часов – 0,5 имп/с, это значит, что если затенение было недостаточным, то ультрафиолетовое излучение может влиять на увеличение числа импульсов в единицу времени. Завышенные значения ^{239}Pu может получиться из-за наличия альфа-излучения ^{241}Pu. В низкоактивных пробах затенение играет важную роль.

Определение бета – активности радионуклида плутония-241 возможно на модельных смесях, при условии того, что будут исключены дополнительные источники погрешности, для этого необходимо увеличить время затенения и измерения пробы, а также принять меры по минимизации загрязнений другими излучателями.

Список литературы

1. *Ермаков А. И., Каширин И. А., Малиновский С. В., Соболев А. И., Тихомиров В. А. Жидкосцинтилляционная β-α-спектрометрия // Атомная энергия, 2002. – Том 92. – Вып. 1. – С. 68–75.*
2. *Belanov S. V., Kashirin I. A., Malinovsky S. V., et al. Method for identifying radlonuclides in probes using a liquid scintillation sensor. PCT № 94/30185.*

ИЗУЧЕНИЕ pH ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСОКАТИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ

А. В. Тимофеева, М. В. Григорьев, А. В. Елышев
Научный руководитель – к.х.н., профессор А. В. Русейкина

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6, adeschina@mail.ru

Оксиды редкоземельных элементов Ln_2O_3, CeO_2 активно используются в качестве промоторов катализаторов, а также наряду с мезопористыми силикатными материалами и цеолитами используются в качестве носителей катализаторов на основе никеля. Их применение интенсифицирует процессы хемосорбции CO_2 и диссоциации H_2 при метанировании CO_2, снижает

энергию активации реакции [1]. Применение Ln_2O_3 в качестве промоторов способствует низкотемпературной конверсии CO_2, вследствие их взаимодействия с молекулой CO_2 с образованием $Ln_2O_2CO_3$ [2].

Одним из способов получения катализаторов является пропитка растворами нитратов металлов носителя, высушивание носителя и прокаливание. Ионы лантаноидов в водных растворах в зависимости от pH среды могут находиться в виде Ln^{3+}, $LnOH^{2+}$ или $Ln(OH)_2^+$. Изучение pH образования гидроксокатионов позволят определить интервал значений pH, в которых существую катионы Ln^{3+}, $LnOH^{2+}$, $Ln(OH)_2^+$ и оценить механизм сорбции их на носителе из нитратных растворов. Для этого использованы методы кондуктометрического (прибор «Анион 4100» с платиновым электродом) и потенциометрического (прямого и обратного) титрования (прибор «Анион 7000» с хлорсеребряным и стеклянным электродами). pH-метр перед каждым измерением калибровался по буферным растворам с pH 4,01; 10,01; 6,86; 9,18.

Навески кристаллогидратов марки хч $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = La–Gd, Y), $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Ln = Tb–Yb) и $Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ растворяли в деионизированной воде, предварительно подкисленной HNO_3 для предотвращения гидролиза

Таблица 1. Исходные концентрации растворов $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (n = 4–5) и значения pH по данным потенциометрического титрования

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
$C_{исх}$, мг/л	89,6	90,0	73,4	84,3	233	105,9	83,6	117,4
$pH_{исх}$	3,00	3,07	3,28	3,02	3,29	3,00	3,15	3,16
$pH_{т.э.1}$	5,10	5,32	5,50	4,90	5,31	5,38	5,57	5,44
$pH_{т.э.2}$	7,88	8,15	8,27	8,04	8,75	7,91	8,57	8,33
	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	
$C_{исх}$, мг/л	96,8	96,8	88,06	104,7	110,44	107,26	108,52	
$pH_{исх}$	3,45	3,44	3,14	3,40	3,07	3,43	3,63	
$pH_{т.э.1}$	5,51	5,28	5,56	5,58	5,71	5,6	5,78	
$pH_{т.э.2}$	8,43	8,19	8,31	8,24	8,1	8,42	8,46	

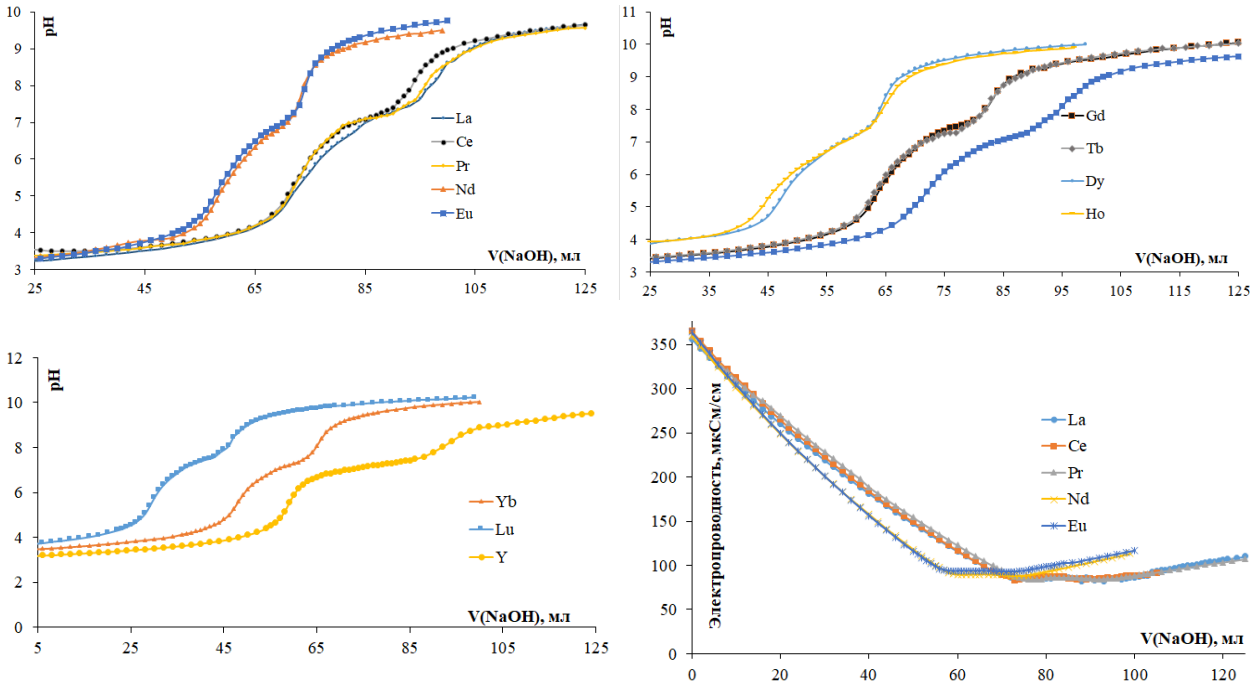


Рис. 1. *Интегральные кривые прямого потенциометрического титрования и кривые кондуктометрического титрования нитратов лантаноидов*

(табл. 1). Концентрацию ионов лантаноидов в растворе определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant (табл. 1). Аликвоты по 10 мл титровали 0,001887 М раствором NaOH. Раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой и добавление каждого последующего 1,00 мл NaOH происходило после установления постоянного значения pH. Параллельно в другой ячейке проводили измерение удельной электропроводности. Титрование каждого раствора проводили три раза. По результатам титрования (рис. 1, табл. 1) определены интервалы существования Ln^{3+}, $LnOH^{2+}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3). Измерения проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ТюмГУ «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Список литературы

1. *Leilei X., Xueying W., Mindong C., Chufei L., Yan C., Xianyun W., Cai W., Zhichao M., Xun H. // J. Ind. Eng. Chem., 2021. – 100. – 159.*
2. *Zhi G., Guo X., Wang Y., Jin G., Guo X. // Catal. Commun., 2011. – 16. – 56.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ

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

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, mvt14@tpu.ru

Извлечение лития из гидроминерального сырья является необходимой и актуальной задачей для России ввиду ограниченности рудных запасов. В последние годы интенсивно разрабатываются способы получения литиевых солей из нетрадиционных видов сырья – рассолов [1]. Для извлечения лития из гидроминерального сырья возможно использовать осадительные, сорбционные и экстракционные методы [2]. Экстракция лития из рассолов является более производительной, чем сорбционный и осадительный методы извлечения [3, 4].

Извлекать ионы лития из хлоридных растворов с использованием экстракции возможно в виде тетрахлороферрата лития ($LiFeCl_4$). Проведение экстракции ионов лития возможна по двум вариантам.

В первом варианте в раствор, содержащий хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, добавляют хлорид железа ($FeCl_3$) и экстрагируют $LiFeCl_4$, например диизобутилкетоном. Реэкстракцию осуществляют водой, а затем проводят экстракционную очистку лития от железа [5].

Во втором случае для экстракции лития используют предварительно насыщенный тетрахлорферратом водорода ($HFeCl_4$) нейтральный экстрагент. При исследовании экстракции $FeCl_3$ из кислых хлоридных растворов нейтральными кислородсодержащими экстрагентами различных классов было показано, что трибутилфосфат (ТБФ) является наиболее эффективным и проявляет лучшие технологические характеристики [6].

Механизм извлечения лития с помощью ТБФ можно представить следующим образом. Образующийся в кислой среде $HFeCl_4$ экстрагируется ТБФ, а затем ТБФ, насыщенный хлоридным комплексом железа (III), при контакте с водной фазой обменивает ион водорода на ион лития.

$$H^+ + FeCl_3 + Cl^- + ТБФ \leftrightarrows \leftrightarrows HFeCl_4 \cdot nТБФ \quad (1)$$

$$Li^+ + HFeCl_4 \cdot nТБФ \leftrightarrows \leftrightarrows LiFeCl_4 \cdot nТБФ + H^+ \quad (2)$$

В гидротермальном рассоле помимо ионов лития содержатся ионы щелочных и щелочноземельных элементов. С использованием ТБФ, насыщенного $HFeCl_4$, чаще всего в литературе рассматривают извлечение ионов лития из растворов хлорида магния и кальция [7].

Настоящая работа посвящена исследованию экстракционного распределения ионов щелочных и щелочноземельных металлов между водным хлоридным раствором и ТБФ, насыщенным $HFeCl_4$.

В работе использовали ТБФ, хлориды лития, натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария квалификации х.ч. и ч.д.а. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Evolution 600.

Для образования комплексов хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов, к хлоридам металлов добавляли $FeCl_3$ в равной концентрации, разбавляли водой в объеме 5 мл. Проводили экстракцию полученных комплексов с помощью ТБФ, в количестве равным объему водной фазы. Из раствора отбирали верхнюю органическую фазу, снимали спектры на спектрофотометре. Исходя из графиков, у лития оптическая плотность выше, чем у других элементов.

Данные спектрофотометрии показали, что при экстракционном распределении ионов щелочных и щелочноземельных металлов между водным хлоридным раствором и ТБФ, насыщенным $HFeCl_4$, преимущественно накапливается в виде нейтрального комплекса в органической фазе литий. Это позволяет использовать экстракционный способ для извлечения лития из гидротермальных рассолов, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы.

Список литературы

1. *Ланина Т. Д., Быков И. Ю. // Известия Коми научного центра УрО РАН, 2010. – № 2. – С. 69–71.*
2. *Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В. Литий, его химия и технология. – М: Атомиздат, 1960. – 199 с.*
3. *Плющев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия – М.: Химия, 1970. – 407 с.*
4. *Патент РФ № 2688593 Сахабутдинов Р. З., Губайдулин Ф. Р., Кудряшова Л. В., Звездин Е. Ю., Буслаев Е. С. Способ сорбционного извлечения лития из литийсодержащих хлоридных рассолов. Опубл. 21.05.2019.*
5. *Nelli J. R., Theodore E. A. Recovery of lithium from bitterns. United States Patent. № 3537813A.*
6. *Заходяева Ю. А., Зиновьева И. В., Вошкин А. А. // Теоретические основы химической технологии, 2019. – Т. 53. – № 5. – С. 510–516.*
7. *Zhiyong Z., Wei Q., Yang L., Weiyang F. // J. Chem. Eng. Data, 2012. – V. 57. – № 1. – P. 82–86.*

ПЕРЕРАБОТКА НЕТРАДИЦИОННОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

В. В. Тригуб, М. М. Перепелица, Я. В. Казанцев
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. С. Симонова

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет
660025, Красноярский край, г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий, д. 95, ауд. 238

Галлий, являющийся редким элементом, широко используется в полупроводниковой промышленности, в составе электронных устройств в виде GaAs, GaN, InGaN, а также в качестве легирующей добавки.

В связи с постоянным развитием высокотехнологичных производств и ростом потребления галлия актуальной задачей становится поиск новых источников его получения, к которым можно отнести техногенные углеродсодержащие отходы алюминиевого производства, угольную пену и продукт её переработки – углеродный концентрат.

В настоящее время на Красноярском алюминиевом заводе в результате переработки угольной пены (УП) методом флотации и выщелачивания образующихся хвостов флотации получают углеродный концентрат (УК) [1], содержание галлия в котором может достигать 0,1 масс. %, в среднем – 0,04 масс. %. За год образуется до 10 000 т УК, который не перерабатывается и хранится, как отходы. В связи с этим поиск путей переработки УК с получением редких элементов, включая галлий, является актуальным.

Содержание галлия и сопутствующих элементов в УП, УК, а также в галлийсодержащих щелочных растворах определяли атомно-эмис-

сионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США) и масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Xseries II (Thermo Scientific, США).

В предыдущих исследованиях [2] предложен способ сжигания УК в режиме кипящего слоя при температуре 1200 °С с концентрированием галлия в зольном остатке до 0,8 масс. %, в среднем 0,4 масс. %, со степенью извлечения в золу ~90 %.

Недостатком такого способа переработки является образование высокоупорных зол, в которых галлий инкапсулирован в стеклообразную фазу. Кроме того, для выщелачивания галлия из золы был предложен способ его сплавления с щелочными металлами. На практике, тем более в промышленном масштабе, реализация такого способа затруднительна.

Поэтому в данной работе предложено проводить сжигание УК при более низкой температуре 900 °С, при которой образуется значительно меньше количество стеклообразной фазы.

Выщелачивание галлия из полученной золы проводили растворами с содержанием NaOH от 50 до 200 г/л при температурах от 25 до 80 °С в течение 2 ч. Установлено, что в ходе выщелачивания образуются галлийсодержащие растворы, которые пригодны для извлечения галлия галламой алюминия. Определено, что степень извлечения Ga на галламе алюминия составляет 90 %.

Предлагаемый подход к переработке углеродного концентрата, помимо извлечения Ga, позволяет в 10 раз сократить его объём как одного из самых масштабных отходов алюминиевого производства, как следствие, снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования СФУ.

Список литературы

1. *Патент № 2585566 Российская Федерация, МПК C22B 7/100 (2006.01), СПК C22B 7/00 (2018.08). Способ переработки угольной пены электролитического производства: № 2018121206: заявл. 07.06.2018: опубл. 07.06.2019 / Пингин В. В., Жердев А. С., Богданов Ю.В. Павлов С. Ю., Грущинский А. А., Рожнев А. Н., Малышкин А. В.; заявитель РУСАЛ. – 9 с.*

2. *Шиманский А. Ф., Лосев В. Н., Буйко О. В., Ясинский А. С., Казанцев Я. В., Еромасов Р. Г. Перспективы утилизации углеродного концентрата – техногенного продукта переработки угольной пены алюминиевого электролизера // Экология и промышленность России, 2021. – Т. 25. – № 11. – С. 12–17.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ РОЗЕНА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ИЗОТЕРМ ЭКСТРАКЦИИ УРАНА В СИСТЕМЕ $UO_2(NO_3)_2$–HNO_3–ТБФ

А. О. Ушаков[1,2], М. Д. Носков[2], А. В. Муслимова[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор отделения ядерно-топливного цикла И. И. Жерин[1]

[1]Томский политехнический университет
634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

[2]Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, su96.su96.su96@mail.ru

В настоящее время экстракция входит в число наиболее распространенных процессов атомной промышленности и находит широкое применение в технологиях разделения и очистки урана от примесей. Одним из направлений совершенствования экстракционной технологии является математическое моделирование.

В связи с тем, что определение концентрации целевых компонентов, извлеченных в органическую фазу, является одной из ключевых задач при проведении моделирования экстракционного процесса, использование подходящей адекватной математической модели для построения изотерм экстракции предоставит возможность рассчитать параметров, которые оказывают непосредственное влияние на протекание экстракционного процесса и его эффективность.

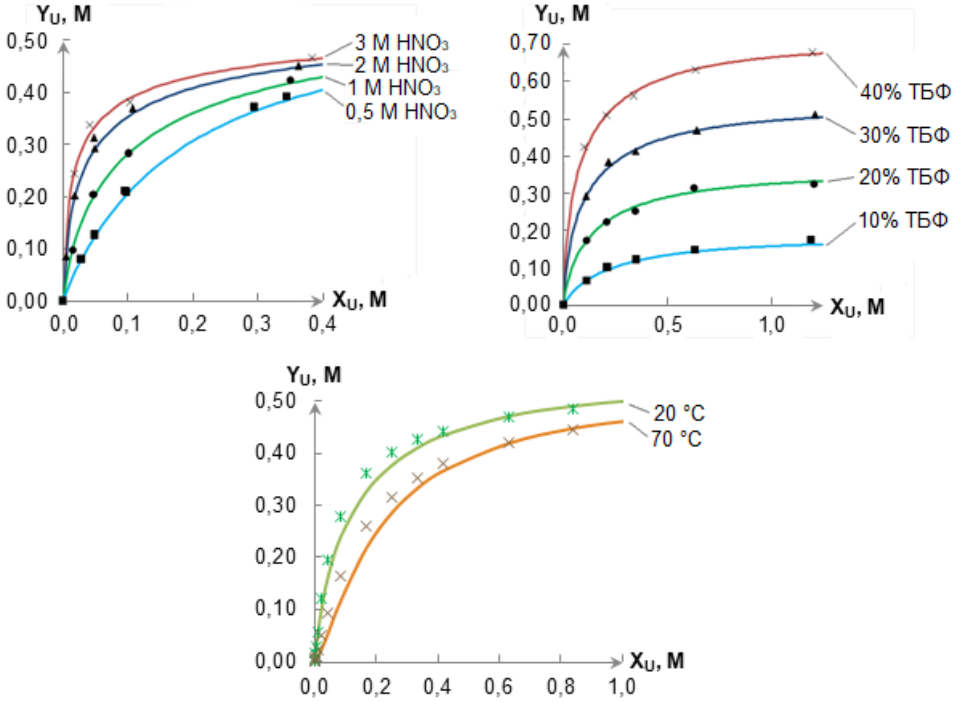


Рис. 1. *Изотермы экстракции урана*

а – изотермы экстракции урана, построенные для концентрации трибутилфосфата в 30 %; б – изотермы экстракции урана, построенные для концентрации азотной кислоты в 1 М; в – изотермы экстракции урана, построенные для концентрации азотной кислоты в 1 М и концентрации трибутилфосфата равной 30 % при различной температуре. (Метки на графиках – экспериментальные данные)

В ходе данной работы с помощью математической модели Розена А.М. [1] построены и проанализированы изотермы экстракции урана в экстракционной системе $UO_2(NO_3)_2$–HNO_3–ТБФ при изменении концентраций азотной кислоты и трибутилфосфата.

$$\begin{cases} y = \dfrac{1}{2}\left(L_0 - \dfrac{\sqrt{1+8FL_0}-1}{4F}\right) \\ F = \dfrac{f_U}{(1+f_H)^2} \\ f_U = \tilde{k}_U x_U (2x_U + x_{HNO_3})^2 \\ \tilde{k}_U = e^{4{,}8-5{,}77(x_{HNO_3}+2x_U)^{0{,}5}+4{,}17(x_{HNO_3}+2x_U)^{-0{,}712}(x_{HNO_3}+2x_U)^{1{,}5}} \\ f_H = 0{,}2x_{HNO_3}(2x_U + x_{HNO_3}) \end{cases} \quad (1)$$

где y – содержание урана в органической фазе, моль/л; x_U – содержание урана в водной фазе, моль/л; $xHNO_3$ – содержание кислоты в водной фазе, моль/л; L_0 – начальная концентрация экстрагента, моль/л.

На основе системы уравнений (1) и экспериментальных данных о равновесных значениях концентрации урана [2] построены изотермы экстракции урана (рис. 1).

В ходе сравнительного анализа изотерм экстракции (рис. 1.) было установлено наличие незначительных отклонений данных, полученных с использованием модели Розена А. М. от экспериментальных. Дополнительные расчеты с использованием критерия Фишера подтвердили адекватность модели в заданных условиях.

Список литературы

1. *Розен А. М. Термодинамика экстракционных равновесий уранилнитрата // Атомная энергия, 1957. – Т. 2. – № 5. – С. 445–458.*
2. *Николотова З. И., Карташова Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Справочник по экстракции. – М.: Атомиздат, 1976. – 598 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА НА КОНЕЧНЫЙ ПРОДУКТ

П. А. Чернова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Л. А. Леонова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, pac5@tpu.ru

Проблема разрушения и кариеса зубов волнует 98–100 % населения России. Особенно страдают дети дошкольного и школьного возраста. Эпидемиологи говорят, что рост заболеваемости не уменьшается, а число рецидивов стоматологических заболеваний в значительной мере превышает таковое в европейских странах. Для поддержания здоровья полости рта самым эффективным методом является профилактика, а ее наиболее доступным инструментом – лечебно-профилактические пасты. Однако большинство компонентов паст не позволяет бороться с разрушением зубов с достаточной эффективностью из-за их низкой проникающей способности в ткани.

Гидроксиапатит (ГА) представляет собой биоактивный и биосовместимый фосфат кальция с низкой растворимостью. Он практически полностью схож с зубной эмалью человека. Впервые медицинский ГА был разработан для восполнения количества минералов в костях и зубах космонавтов. В настоящее время он находит применение в различных областях медицины и косметологии: биологически активные добавки, филлеры, материал для имплантов, сорбент макромолекул. Известны некоторые методы синтеза ГА: из апатита животного происхождения – костей крупнорогатого скота [1], из природных материалов (апатитовых месторождений, кораллов) [2]. Существует запатентованная технология получения ГА в лабораторных условиях [3] из водных растворов солей. Но для удовлетворения потребности производителей зубных паст в ГА нужны бОльшие объемы производства.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза на конечный продукт для масштабирования и оптимизации существующей технологии. На характеристики получаемого порошка влияют сразу несколько параметров. Главной задачей данного исследования был выбор режима прокаливания получаемого порошка.

Был проведен синтез по методике, подробно описанной в работе [4], исходные растворы соли кальция и Na_2-ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) готовили из навесок соответствующих солей, далее их смешивали в стехиометрическом соотношении (1 : 1) и к этой смеси постепенно приливали раствор $(NH_4)_2HPO_4$ при постоянном перемешивании. В ходе экспериментов были предложены два варианта обработки в печи: ступенчато, согласно данным [4], сушка при 150 °С и последующая прокалка при 700 °С, и прокаливание порошка без предварительной сушки.

Полученные образцы были исследованы методом ИК-спектрометрии. Полученные спектры были сопоставлены с ИК-спектрами биологического гидроксиапатита.

При анализе данных ИК-спектроскопии было выявлено, что оба порошка обладают одинаковым составом, близким к естественному ГА. Из этого следует, что обработку в печи можно проводить как последовательно, так и непрерывно. Одностадийное прокаливание до 700 °С занимает меньшее количество времени и позволяет ускорить синтез, что в промышленных условиях позволит эффективно использовать ресурсы предприятия.

Список литературы

1. *Способ получения биологического гидроксиапатита: патент Рос. Федерация № 2494751; заявл. 13.07.13; опубл. 30.08.13, Бюл. № 1-3с.*
2. *Имплантация гидроксиапатита морского коралла в эксперименте, Гистологическое исследование // Рефракционная хирургия и офтальмология: патент Рос. Федерация № 3784971; заявл. 23.10.07; опубл. 01.11.07, Бюл. №5с.*
3. *Способ получения гидроксиапатита: патент Рос. Федерация № 2391117; заявл. 30.09.2008; опубл. 10.06.2010, Бюл. №4с.*
4. *Гузеева Т. И., Гузеев В. В., Леонова Л. А. и др. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза. // Известия Томского политехнического университета, 2009. – Т. 315. – № 3. – Химия. – С. 47–50.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ДОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ГИДРИДОВ ОТРАБОТАВШИХ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ Nd–Fe–B, НА МИКРОСТРУКТУРУ МАТЕРИАЛА

М. И. Шачнева, Д. К. Грачева, И. К. Кикенина, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев, А. В. Муслимова
Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, shachnevamr@yandex.ru

В настоящее время рециклирование магнитных материалов на основе РЗМ играет важную роль для промышленности и энергетики, экологии и экономики страны. Механическое измельчение отработанных магнитов – один из этапов рециклирования магнитов, прошедших процесс водородного диспергирования и термообработки. Процесс измельчения способствует повышению магнитных характеристик материала, оказывая влияние на микроструктуру магнита. Однако известные в настоящее время методики проведения данного процесса не применялись для рециклирования вторичных магнитов, поэтому необходима разработка метода механического измельчения и исследование его влияния на характеристики отработанных магнитов.

Научной группой Северского Технологического Института исследуется процесс измельчения порошка гидридов отработавших магнитных сплавов Nd–Fe–B и порошка гидридов сплава для твердофазного легирования РЗМ-(Fe, Co) на планетарной шаровой мельнице мокрым методом. Рассматривается влияние видов органических растворителей на магнитные характеристики порошков, время сушки и другие их свойства.

Помимо состава на магнитные свойства также влияет микроструктура материала. Так, остаточная намагниченность и произведение максимальной магнитной энергии увеличиваются в магните с наноразмерной структурой из-за сильной межкристаллитной обменной связи [1]. При переработке методом HDDR невозможно получить наноразмерную микроструктуру в связи со значительным ростом зерен во время реакции диспропорционирования. В связи с этим этап измельчения является неотъемлемой частью процесса производства магнитных материалов с необходимыми магнитными свойствами.

Выбор мокрого метода в данной работе обусловлен значительным снижением содержания намола, образующегося в результате трения измельчающего материала – шаров, и возможностью повышения магнитных характеристик. В качестве органической среды для исследования влияния видов растворителей на реакцию диспропорционирования в процессе измельчения были рассмотрены Н-гептан, 1-гексен, циклогексан, метилбензол и технический этиловый спирт. Разложение органического растворителя в результате реакции диспропорционирования является ключевым параметром, оказывающим влияние на размер частицы, ее форму и распределение. Проанализировав образцы порошка после процесса измельчения было установлено, что фаза Nd–H присутствует во всех образцах, кроме порошка, измельченного в метилбензоле. В связи с тем, что данный органический растворитель одновременно разлагается и вступает в реакцию диспропорционирования, что делает его устойчивым и препятствует образованию фазы Nd–H. Таким образом, в результате анализа полученных материалов определено, что н-гептан легче всего разлагается в процессе измельчения, в то время как метилбензол оказался стабильным [2].

Затем образцы измельченного порошка подвергались сушке в муфельной печи. Время сушки отработанных образцов с получением оптимальных магнитных свойств ранжируется следующим образом: метилбензол через 2,5 ч., 1-гексен – 2,5 ч., циклогексан – 3 ч., Н-гептан – 3,5 ч.

В докладе авторами будут представлены подробные результаты анализа влияния видов органических растворителей на магнитные и другие характеристики магнитных материалов.

Список литературы

1. *W. Y. Zhang, S. Y. Zhang, B. G. Shen // Journal of Alloys and Compounds. 18 November 2002. – P. 269–271.*
2. *Haoran Tu, Yu Yan, Dong Cai, Jingxue Wang, Xiaoyun Shang, Hui Tian, Feng Su, Xiaobo Du // Materials & Design. Volume 183. 5 December 2019.*
3. *Y. C. Sui, Z. D. Zhang, Q. F. Xiao, W. Liu, T. Zhao, X. G. Zhao, Y. C. // Journal of Alloys and Compounds. Volume 267. Issues 1–2. 6 March 1998. – P. 215–223.*

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ ЛАНТАНА (III) И ИТТРИЯ (III) С АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

В. А. Шкрумеляк

Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор, заведующая кафедрой НХ О. А. Голованова

Кафедра неорганической химии, Химический факультет
ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»
644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А, shkrumelyak.valeria@mail.ru

За основу для синтеза комплексных соединений были взяты методики, рассмотренные в работе [1]. Основной принцип – это получение комплексов типа «ион металла – аминокислота» при непосредственном взаимодействии водного раствора аминокислоты, являющейся поставщиком лигандов, с растворимой солью иона металла, выступающего в роли комплексообразователя. Синтез комплексов осуществлялся при мольных соотношениях «ион металла – аминокислота» 1 : 2 и 1 : 3.

На аналитических весах брали навески АК и $Me(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, где Me = Y, La (см. табл. 1). АК количественно переносили в химический стакан и растворяли её в 10 мл дистиллированной воды (pH ~ 5,46). В полученный бесцветный раствор вносили навеску соли металла. Раствор оставляли упариваться при комнатной температуре, по истечению 24–48 часов получали кристаллические осадки белого цвета. Осадки сушили при температуре 50–60 °C, предварительно отфильтровав их от маточного раствора обычным способом и промыв их малым количеством дистиллированной воды.

Анализ полученных спектров (рис. 1) демонстрирует:

1. В области 1590–1610 см–1 в спектре Gly и полученных соединений $Gly : La^{3+}$ (3 : 1) и $Gly : Y^{3+}$ (2 : 1) обнаруживаются сильные полосы: $\nu_{as}(COO^-) = 1595$ см$^{-1}$ и $\nu_{as}(COO^-) = 1608$ см$^{-1}$ соответственно. Смещение данных полос относительно спектра АК позволяет сделать предположение о взаимодействии протонированной и непротонированной карбоксильной группы с ионами лантана (III) и иттрия (III).

2. В областях 3150–3200 см$^{-1}$ и 3390–3410 см$^{-1}$ в спектрах синтезированных соединений имеются выраженные полосы: $\nu_{as}(NH_2) = 3402$ см$^{-1}$ и $\nu_s(NH_2) = 3154$ см$^{-1}$ для $Gly : La^{3+}$ в соотношении 3 : 1 и $\nu_{as}(NH_2) = 3392$ см$^{-1}$ и $\nu_s(NH_2) = 3219$ см$^{-1}$ для $Gly : Y^{3+}$ в соотношении 2 : 1. Наличие таких полос в спектрах полученных соединений является доказательством образования связей ионов металлов с атомом азота, входящим в состав аминогруппы глицина. В спектре глицина такие полосы отсутствуют из-за биполярной структуры, что согласуется с предположением об образовании связей La^{3+} и Y^{3+} с глицином по донорно-акцепторному механизму.

Исходя из совокупности факторов, можно предположить, что данные полученные соединения являются комплексами La^{3+} и Y^{3+} с глицином.

Получены комплексные соединения La^{3+} – Gly в мольном соотношении 1 : 3 и Y^{3+} – Gly в мольном соотношении 1 : 2.

Данные анализа ИК-спектров послужили доказательством образования ковалентной связи между ионами металлов и неподелённой электронной парой атома N, входящего с состав аминогруппы Gly, а также стали основанием для утверждения о взаимодействии комплексообразователей с непротонированной COO^- группой глицина.

Таблица 1. Данные для синтеза комплексных соединений Me^{3+} – АК

$Me(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	m(Gly), г	$m(Me(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, г
n(Gly), моль : $n(Me^{3+})$, моль – 0,002 : 0,001 (2 : 1)		
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1502	0,3829
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1536	0,4329
n(Gly), моль : $n(Me^{3+})$, моль – 0,003 : 0,001 (3 : 1)		
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,2253	0,3829
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,2252	0,4329

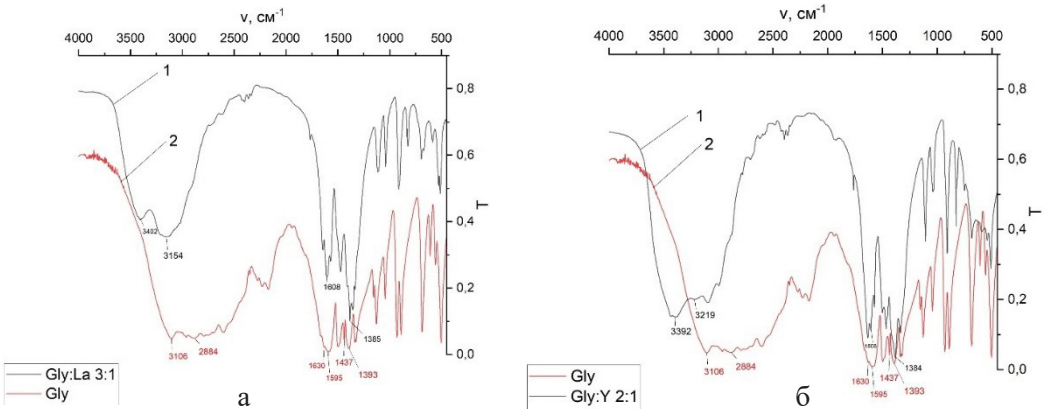


Рис. 1. *ИК спектры: (а) Gly : La^{3+} соотношение 1 : 3, (б) Gly : Y^{3+} соотношение 1 : 2*

Список литературы

1. *Кадырова Р. Г., Кабиров Г. Ф., Муллахметов Р. Р., Биологические свойства и синтез комплексных солей α-аминокислот биогенных металлов. Монография. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – 108 с.*

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОЛЛОИДОВ ЗОЛОТО/ГЕПТАСУЛЬФИД РЕНИЯ

А. К. Щербакова, Е. А. Исаева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050, akg4@tpu.ru

Наночастицы золота (Au) обладают определенными специфическими качествами, позволяющими использовать их в лечении многих заболеваний. Благодаря инертности и способности прочно связываться с различными биомолекулами наночастицы Au могут действовать в качестве переносчиков препаратов, а также эффективно бороться с онкологическими заболеваниями [1].

В нашем исследовании мы предлагаем в качестве носителя наночастиц Au использовать наночастицы гептасульфида рения (Re_2S_7). Наночастицы Re_2S_7, являясь аморфными, хорошо адсорбируют на своей поверхности различные химические формы веществ. Так, при адсорбции на поверхности Re_2S_7 технеция-99m можно получить радиофарпрепарат, пригодный в лимфосцинтиграфии для диагностирования нарушения лимфотока и метастатического поражения лимфоузлов у онкобольных. Совместив свойства наночастиц Au и Re_2S_7, мы можем получить гибридный наноматериал (Au/Re_2S_7), обладающий новыми полезными свойствами.

Таким образом, целью проводимого исследования являлось получение наночастиц Au и их осаждение на наночастицы Re_2S_7.

Получение наночастиц Au проводили следующим образом [2]. В колбу Эрленмейера на-

ливали 232,5 мл деионизованной воды. Воду доводили до кипения обратным водяным холодильником на магнитной мешалке с электроподогревом (500 об/мин). Затем добавляли 15 мл 1 % раствора цитрата натрия. После увеличивали обороты мешалки до 1300 об/мин и добавляли 2,5 мл 1 % раствора золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК). Продолжали кипячение еще 15 минут. Наблюдали образование золя красного цвета. Наночастицы Re_2S_7 получали фотохимическим способом как описано в работе [3].

Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре Evolution 600. Размеры наночастиц регистрировали на анализаторе размера частиц DelsaMax Pro. Рентгенограммы получали на дифрактометре D8 DISCOVER.

Анализ размера наночастиц Au показал, что их средний диаметр составляет ~40 нм со средней дисперсией 25 %. В электронном спектре поглощения раствора, содержащего наночастицы Au, регистрируется один максимум ~522 нм. При добавлении полученных наночастиц Au к фотолиту, содержащему наночастицы Re_2S_7, красный раствор практически мгновенно приобретал синий цвет, а в электронном спектре наблюдалось смещение максимума поглощения наночастиц Au с 522 нм до 740 нм. Это указывает на то, что наночастицы Au при контакте с фотолитом значительно укрупняются. Дальнейшие эксперименты по осаждению наночастиц Au на Re_2S_7 были проведены с использованием Re_2S_7, предварительно выделенного из фотолита, отмытого и высушенного в эксикаторе над хлоридом кальция.

Синтезированный Re_2S_7 представляет собой порошок черного цвета. На дифрактограмме Re_2S_7 в области углов 2θ от 30° до 65° наблюдаются два широких рефлекса, наличие которых указывает на то, что Re_2S_7 является рентгеноаморфным. Анализ размера частиц Re_2S_7 показал, что их размер составляет ~150 нм со средней дисперсией 30 %. Для Re_2S_7 в диапазоне от 190 до 900 нм в электронном спектре наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при ~195 нм.

Добавление раствора наночастиц Au к порошку Re_2S_7 не приводит к изменению спектра раствора Au. Сразу после получения суспензии, содержащей Au и Re_2S_7, частицы центрифугировали и измеряли их размеры. Дисперсный анализ показал, что размеры как наночастиц Au, так и Re_2S_7 не изменились.

Было определено, что после длительного контакта наночастиц Au с поверхностью Re_2S_7 в течение недели в электронном спектре раствора наночастиц Au значительно уменьшается интенсивность поглощения при 522 нм. Размер частиц осадка, выделенного центрифугированием и содержащего частицы Re_2S_7 увеличился и составил ~270 нм со средней дисперсией 30 %.

Таким образом, полученные результаты указывают, что при длительном контакте наночастиц Au с поверхностью Re_2S_7 возможно получение гибридного наноматериала Au/Re_2S_7.

Список литературы

1. *Довнар Р. И., Смотрин С. М. // Применение золота в медицине: прошлое, настоящее и будущее. Часть II. Медицинское применение наночастиц золота. Журнал Гродненского медицинского университета, 2011. – № 4. – С. 17–21.*
2. *Дыкман Л. А., Богатырев В. А., Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. – М.: Наука, 2008. – 319 с.*
3. *Егоров Н. Б., Исаева Е. А. Химия высоких энергий, 2022. – Т. 56. – № 3. – С. 251–252.*

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛЬФРАМА В РАФИНАТАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

А. С. Юдакова, 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, asy15@tpu.ru

При переработке вольфрамовых концентратов, например шеелитового концентрата, щелочными методами получают вольфрамат натрия, загрязненный различными примесями. Для получения различных вольфрамсодержащих соединений и металлического вольфрама вольфрамат натрия необходимо очистить от примесей. Экстракционная очистка является одним из наиболее перспективных способов очистки вольфрама от примесей. В процессе экстракции чаще всего используют плохо растворимые в воде органические основания, например триоктиламин (ТОА) или аламин-336, а также соли третичных аминов – аликват 336 [1]. Важным недостатком такого экстракционного процесса является необходимость применения в качестве разбавителя аминов ароматических углеводородов – бензола и толуола, имеющих очень низкие предельно допустимые концентрации (ПДК) как в водных растворах, так и в воздухе. В результате влияние Эти реагенты катастрофически сильно влияют на экологию и окружающую среду.

Для проведения экстракционной очистки вольфрама из щелочных растворов нами предложена принципиально другая система, в которой в качестве экстрагента используется трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ), а в качестве разбавителя – бензин галоша (БГ). ПДК этих соединений гораздо больше, чем ароматических углеводородов.

В процессе экстракции необходимо определять концентрацию вольфрама в образующихся растворах. Для этого использован спектрофотометрический метод. В качестве исходного вещества использовали WO_3, который переводили в Na_2WO_4 растворением в NaOH. Для приготовления калибровочных растворов в качестве исходного использован раствор Na_2WO_4 с концентрацией 0,0001 г/л. Из полученного раствора приготавливали серию калибровочных растворов и измеряли их оптическую плотность D. Зависимость изменения оптической плотности D от cw калибровочных растворов показана на рис. 1. В результате изучения особенностей экстракционного выделения W из модельных растворов с разным количеством высаливателя было получено 4 реэкстракта и 4 рафината.

Фотометрирование проводили через 45 минут при длине волны λ = 400 нм. При проведе-

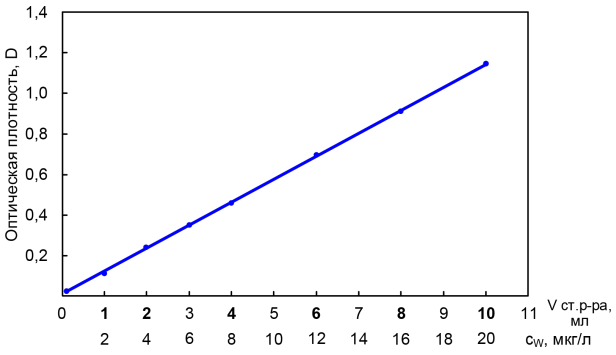


Рис. 1. *Зависимость D от c_w в стандартных растворах при λ = 400 нм*



Рис. 2. *Растворы с различным количеством высаливателя*

нии экстракции получали модельные растворы желто-оранжевого цвета (рис. 2).

Показано, что при добавлении высаливателя количество W, переходящего в органическую фазу увеличивается, поэтому высаливатели улучшают степень экстракции W из растворов.

Список литературы

1. *Иванов И. М., Зайцев В. П. Безотходная экстракционная технология переработки вольфрамовых руд и концентратов // Цветные металлы, 1995. – № 7. – С. 47.*

Секция 6 Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРТОВОГО ЭКСТРАКТА ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ *Paulownia Tomentosa*

А. Абдырахманова, М. Н. Романова
Научный руководитель – Ю. С. Шимова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, fyfhfanara@gmail.com

Среди натуральных биологически активных веществ особенно перспективной выделяется группа соединений – флавоноиды, которые широко распространены в растениях и имеют большое разнообразие с широким спектром физиологического действия. Растительное сырье, содержащее флавоноиды, распространенно для использования в медицине, фармации, фармакогнозии. При этом, в том числе, флавоноиды на территории России выделяются из древесного растительного сырья. И в этом случае встречаются такие проблемы, как сезонность получения биологически активных веществ, проблемы лесовосстановления в связи с долгим периодом выращивания традиционных древесных культур и распространяющихся стихийных бедствий, уничтожающих большую часть леса.

Альтернативой может выступать плантационное выращивание растительного сырья. Одним из предлагаемых видов растительного сырья с целью выращивания для получения флавоноидов может быть *Paulownia Tomentosa* – дерево с высокой скоростью роста, неприхотливое в уходе. При этом данная культура дает очень большое количество листовой биомассы. Согласно литературным данным, *Paulownia Tomentosa* является богатым источником пренилированных и геранилированных флавоноидов, при этом некоторые полифенольные соединения, выделенные из *Paulownia Tomentosa* до настоящего времени не были идентифицированы в каких-либо других видах растений [1–2].

С целью изучения состава спиртового экстракта вегетативной части *Paulownia Tomentosa* на кафедре химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного университета науки и технологий им. ак. М. Ф. Решетнева были выращены образцы деревьев и проведена исчерпывающая экстракция 96 % этиловым спиртом при комнатной температуре методом настаивания. Анализ химического состава спиртовых экстрактов проводился по методикам, принятым в химии растительного сырья [3]. В экстрактах было определено содержание таких групп флавоноидов, как рутин, флаволигнаны, авикулярин и 2-О-арабинозид изоветексина. Данные группы флавоноидных соединений являются наиболее выделяемыми из растительного сырья и имеют высокое физиологическое значение в качестве использования в составе лекарственных препаратов.

Результаты проведенного анализа показали, что максимальное извлечение исследуемых групп флавоноидов происходит в первые сутки проведения экстракции, дальнейшее извлечение нецелесообразно. Содержание рутина составляет в полученном экстракте 2,002 %, содержание авикулярина составило 0,689 %. Содержание флаволигнанов в полученных экстрактах имеет следующее значение: 1,234 %. И также определенное содержание 2-О-арабинозид изоветексина составляет 1,785 %.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о том, что вегетативная часть обладает высоким содержанием отдельных представителей флавоноидов, которые являются в данный момент востребованными для использования в медицине, в косметической и фармацевтической промышленности.

Таким образом, благодаря высокой скорости роста и своему химическому составу, *Paulownia Tomentosa* может стать достойной альтернати-

вой традиционным древесным растениям Сибири в качестве источника таких биологически активных веществ как флавоноиды, что позволит рационализировать использование ценных пород сибирских лесов и увеличивать время для их полного восстановления.

Список литературы

1. *Paulownia leaves as a new feed resource: chemical composition and effects on growth, carcasses, digestibility, blood biochemistry, and intestinal bacterial populations of growing rabbits / Adham A. Al-Sagheer, Mohamed E. Abd El-Hack и др. // MDPI Journal Animals, 2019. – № 9. – P. 1–13.*
2. *Potential use of multipurpose Paulownia elongata tree as an animal feed resource / Stewart W. M.; Vaidya B. N.; Mahapatra A. K. и др. // Am. J. Plant Sci., 2018. – № 9. – P. 1212–1227.*
3. *Федосеева Г. М. Мирович В. М. Фитохимический анализ растительного сырья, содержащего флавоноиды / Иркутск, 2009. – 67 с.*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ ГИДРОГЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. Р. Аханова, Г. К. Елемесова, А. Е. Таубатырова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. И. Бойко

Satbayev University
050013, Республика Казахстан, г. Алматы, Сатпаева 22, tanzilyaziyayeva@gmail.com

Гидрогели имеют большой потенциал в проектах восстановления и рекультивации нефтезагрязненных почв, а также почв, где возможности для орошения ограничены. Гидрогели поглощают и сохраняют воду в сотни раз больше собственного веса, эффективность поглощения воды определяется химическим составом и условиями образования гидрогеля. Вода, содержащаяся в гидрогеле, предназначена в качестве почвенного резервуара для максимизации эффективности поглощения воды растениями [1].

Целью работы являлось изучение влияния обработки нефтезагрязненной почвы гидрогелем на основе гуминовой кислоты. В ходе каталитической этерификации был получен водорастворимый биоактивный полимер на основе гуминовой кислоты и сополимера малеинового ангидрида, который сшивается полиоксиэтилен(20) сорбитан моноолеатом, за счет наличия у последнего трех функциональных групп.

Набухание гидрогелей проводили в нейтральной (дистиллированной воде), кислой (1 М раствор HCl), щелочной (0,001 М раствор NaOH) средах, а также в водной вытяжке нефтезагрязненной почвы. Результаты определения степени набухания гидрогеля на основе гуминовой кислоты представлены на рисунке 1.

Исследование степени набухания проводилось в течение 24-х часов. Как видно из рисунка 1 наибольшее значение степени набухания гидрогель показывает в дистиллированной воде и составляет 113 г/г спустя 4 часа. В щелочной среде наибольшее значение степени набухания гидрогеля составило 76 г/г спустя 2 часа. В водной вытяжке нефтезагрязненной почвы – 41 г/г спустя 1,5 часов. В кислой среде было незначительное увеличение степени набухания гидрогеля, однако затем произошел резкий спад и достигло 0.

После 22 часа значение степени набухания гидрогеля в дистиллированной воде уменьшается, происходит высвобождение водорастворимо-

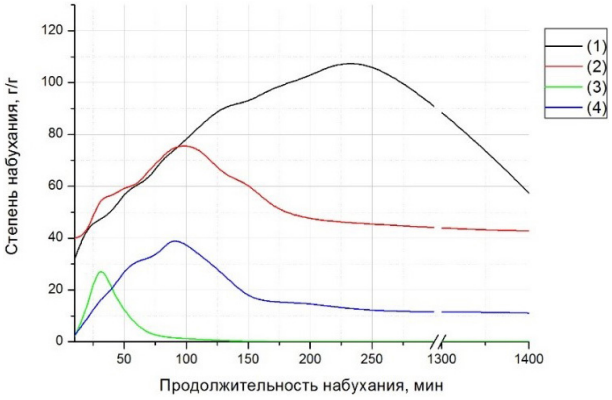


Рис. 1. *Кинетические кривые набухания гидрогеля на основе гуминовой кислоты:*

1 – дистиллированная вода; 2 – 0,001 М NaOH; 3 – 1 М раствор HCl; 4 – водная вытяжка нефтезагрязненной почвы

го полимера гуминовой кислоты. Очевидно, что набухание не является непрерывным процессом. Против благоприятной осмотической силы действует противоположная сила упругости, которая уравновешивает растяжение сети и предотвращает ее деформацию. В состоянии равновесия, когда эластичность и осмотические силы уравновешены, дополнительного набухания не происходит [2].

Гидрогель на основе гуминовой кислоты применялся для капсулирования семян травянистых растений семейства бобовых-люцерна, донник, эспарцет. Изучение физиологической активности гидрогеля проводилась на нефтезагрязненной почве города Атырау. Как показывают результаты исследования капсулирование семян оказывает положительное влияние на повышение энергии прорастания. Это связано с тем, что гидрогель удобрения удерживает и способствует получению питательных веществ дозированно на протяжении длительного времени. Такое малое количество необходимого субстрата обуславливает экономическую эффективность данной технологии, так как расходуется малое количество гуминовых кислот или любых других удобрений, что позволит применять её в растениеводческих хозяйствах для получения растительного сырья высокого качества.

Работа выполнена за счет средств грантового финансирования МОН РК ИРН AP09260008.

Список литературы

1. *Abedi-Koupai J., Sohrab F., Swarbrick G. Evaluation of hydrogel application on soil water retention characteristics. Journal of Plant Nutrition, 2008. – Volume 31. – P. 317–331.*
2. *Vervoort S., Patlazhan S., Weyts J., Budtova T. Solvent release from highly swollen gels under compression // Polymer, 2005. – Volume 46. – P. 121–127.*

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛИФОСАТА И ЕГО МЕТАБОЛИТА В СОЕВЫХ БОБАХ МЕТОДАМИ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА И ВЭЖХ

К. А. Бакай, И. С. Нестеренко, А. В. Сорокин, А. Д. Прийма, В. А. Сафронова
Научный руководитель – к.х.н., заведующий отделением фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов 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

Глифосат (N-(фосфонметил)-глицин) – фосфорорганический гербицид широкого спектра действия, который используется по всему миру для борьбы с однолетними и многолетними растениями. Аминометилфосфоновая кислота (АМФК) – основной метаболит глифосата, который также обладает гербицидным действием, а его токсическое действие на человека в несколько раз сильнее, чем самого глифосата [1]. Существующие нормативные документы Таможенного союза устанавливают требования к максимально допустимым уровням глифосата в бобах сои – 0,15 мг/кг [2].

Основным аналитическим методом обнаружения глифосата в соевых бобах на данный момент является высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием [3].

Цель работы заключалась в сравнении точности, чувствительности и перекрёстного реагирования методик ИФА и ВЭЖХ/МС при определении глифосата в сое, а также оценке применимости методики ИФА в качестве скрининговой для мониторинговых исследований.

Принцип работы методики ВЭЖХ/МС основан на извлечении определяемых соединений слабым раствором соляной кислоты, очистке экстрактов на сорбенте из поли(дивинилбензол-со-N-винилпирролидона, дериватизации исходных соединений в среде боратного буфера и дополнительной очистке дериватов на сорбенте со слабыми катионообменными свойствами, с концентрированием и дальнейшим анализом на хромато-масс-спектрометре типа «тройной квадруполь» [4].

В основе работы тест-системы для ИФА лежит метод непрямого конкурентного иммуно-

ферментного анализа. Лунки полистирольного планшета покрыты белковым конъюгатом глифосата. Антитела к глифосату взаимодействуют с антигеном, содержащимся в исследуемых растворах и антигеном на поверхности лунок и в то же время связываются с ферментным конъюгатом. После промывки планшета в лунки добавляется субстрат-хромогенная смесь, в которой развивается цветная реакция. Оптическая плотность в лунках планшета, измеряемая с помощью спектрофотометра, обратно пропорциональна концентрации глифосата в исследуемых растворах.

Предел обнаружения глифосата в сое для методики ВЭЖХ/МС составляет 0,1 мг/кг, а для АМФК – 0,4 мг/кг. Время проведения исследования ~ 6 часов. Предел обнаружения глифосата в сое для тест-системы ИФА составляет 0,1 мг/кг. Время проведения анализа ~ 2 часа.

Для сравнения двух методик параллельно были проанализированы 10 образцов сои методами ИФА и ВЭЖХ/МС: 9 образцов содержали глифосат и АМФК, один образец не содержал анализируемых соединений.

Сумма концентраций глифосата и АМФК, определенных в ВЭЖХ/МС, оказалась равна концентрации глифосата, обнаруженной в ИФА, из чего можно сделать предположение, что тест-система определяет групповую концентрацию двух схожих соединений – глифосата и АМФК.

Корреляция между образцами, исследованными в ИФА и ВЭЖХ/МС была более 0,98.

Из вышесказанного можно сделать заключение, что тест-система для ИФА может быть применена в качестве скринингового метода для выявления образцов сои с глифосатом и АМФК и последующим подтверждением обнаруженных концентраций арбитражным методом ВЭЖХ/МС.

Список литературы

1. *IARC, Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides (accessed Mar. 20, 2015).*
2. *Решение Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 N 874 (ред. от 16.05.2016) «О принятии технического регламента Таможенного союза "О безопасности зерна" (вместе с "ТР ТС 015/2011. Технический регламент Таможенного союза. О безопасности зерна»).*
3. *E. A. Lee, L. R. Zimmerman et al. Linker-Assisted Immunoassay and Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry for the Analysis of Glyphosate / Analytical Chemistry, Vol. 74, № 19, October 1, 2002. – P. 4937–4943.*
4. *МУ А-1/043 Методические указания по определению глифосата и продуктов его метаболизма в кормах и кормовом сырье.*

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И МИГРАЦИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В МАЛЫХ РЕКАХ ПРИИШИМЬЯ

Ю. О. Белоусова, П. А. Шуплецова

Научный руководитель – к.х.н., доцент, профессор Н. С. Ларина

Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, belousova1485@gmail.com

Малые реки являются важным элементом природно-хозяйственной системы и во многом определяют качество вод более крупных рек, в которые они впадают [1, 2]. Высокая антропогенная нагрузка на малые водные объекты России, в частности Тюменской области, привела к ухудшению их экологического состояния [3]. При оценке качества водотоков особый интерес представляет комплексный подход к изучению речных экосистем [4].

Целью данного исследования являлось определение форм нахождения и миграции железа и марганца в системе «донные отложения – взвешенное вещество – вода» в реке Китерня, являющейся притоком р. Ишим. Отбор проб проводился в августе 2020 года в соответствии с нормативными требованиями [5] вблизи насе-

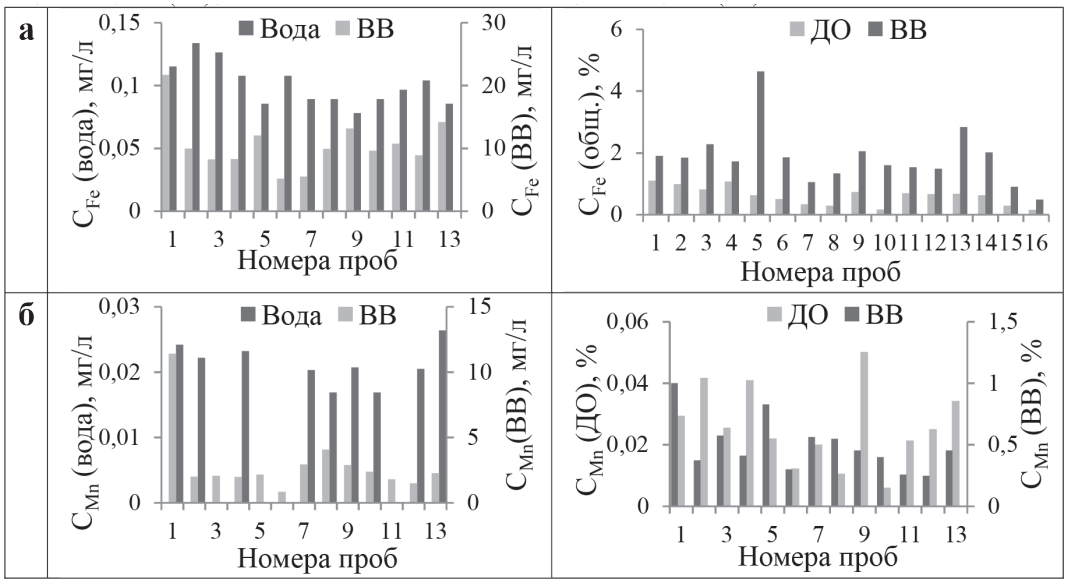


Рис. 1. *Распределение содержания железа (а) и марганца (б) в пробах воды, взвешенного вещества и донных отложений*

ленных пунктов (отобрано 13 проб воды и донных отложений). Металлы в пробах определялись методами АЭС с ИСП и ААС.

Малые реки данного региона изучались эпизодически и последние 30 лет мониторинг не проводился. Проведение комплексного мониторинга позволило выяснить, что Fe мигрирует преимущественно в виде взвеси (рис. 1, а), среднее содержание в воде составляет 0,10 ± 0,01 мг/л, в ряде точек отбора 1 (д. Речка), 2 (д. Нестерова), 3 (с. Прокуткино), 4 (с. Неволина), 6 (с. Костылева) отмечено незначительное превышение ПДК железа в воде (0,1 мг/л). При широком интервале варьирования 1,06–4,64 (%) во взвешенном веществе и 0,17–1,10 (%) в донных отложениях, содержание данного элемента во взвешенном веществе (мг/кг), превышает содержание в донных отложениях в 1,5–10 раз. Во взвешенном веществе среднее содержание Fe составляет 2,02 ± 0,49 (%), а в донных отложениях – 0,63–0,16 (%).

Содержания марганца в воде (рис. 1, б) на порядок ниже содержания Fe и варьируется в широком интервале 0–0,03 мг/л, в среднем составляя 0,02 ± 0,01 мг/л, что превышает ПДК по воде в 2 раза (0,01 мг/л). Мигрирует данный элемент, аналогично Fe, преимущественно в виде взвеси. В точках отбора проб 3 (с. Прокуткино), 5 (д. Тимохина), 6 (с. Костылева), 11 (с. Шипукова), содержание Mn в воде ниже предела обнаружения, а во всех остальных пробах ПДК превышено. Кроме того, содержание Mn во взвешенном веществе (в пересчете на мг/кг) более, чем на порядок превышает его содержание в донных отложениях. Во взвешенном веществе данный показатель составляет 0,45 ± 0,12 (%), в донных отложениях 0,03 ± 0,01 (%).

Высокие содержания изучаемых элементов в реке Китерня можно объяснить геохимическими особенностями местности и болотным типом питания, мигрируют металлы преимущественно в виде взвеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00734А на оборудовании ЦКП ТюмГУ (Министерство науки и высшего образования РФ, контракт 05.594.21.0019).

Список литературы

1. *Гришанцева Е. С., Бычкова Я. В., Федорова Л. П. // Вода: химия и экология, 2019. – № 1–2. – С. 15–26.*
2. *Loh P. S., et al. // Water Air and Soil Pollution, 2021. – 232 (446). – 1–16.*
3. *Калинин В. М., Ларин С. И., Романова И. М. (1998) Малые реки в условиях антропогенного воздействия (на примере Восточного Зауралья). – Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета, 220 с.*

4. *Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряд: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: аналит. обзор. – Новосибирск, 2001. – 58 с.*

5. *Ларина Н. С., Катанаева В. Г., Ларина Н. В. Практикум по химико-экологическому мониторингу окружающей среды. – Шадринск: Шадринский Дом Печати, 2007.*

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ АРКТИЧЕСКОЙ ТЕРРИТОРИИ, ПОСТРАДАВШЕЙ ОТ РАЗЛИВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Н. А. Волкова[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий лаборатории О. В. Серебренникова[1]

[1]Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 4

[2]Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Томский филиал
634055, г. Томск, пр. Академический 4, natalyav95@mail.ru

С ростом и развитием нефтяной отрасли встает вопрос влияние деятельности предприятий на объекты окружающей среды. Поступая в природную среду при ежедневной работе, а также в результате утечек, нефть и нефтепродукты подвергаются различным процессам и взаимодействиям, образуя сложные вещества более токсичные, чем исходные продукты [1]. Водные объекты, расположенные на территории нефтяной отрасли в большой степени подвержены воздействию, так как поступающие вещества аккумулируются в донных отложениях, которые являются наиболее информативными в оценки загрязнений природных объектов [2].

Целью данной работы являлось изучение особенностей состава органических веществ в донных отложениях природных объектах на арктической территории пострадавшей от нефтепродуктов.

Характерными особенностями разлившихся нефтепродуктов, а именно дизельного топлива является преобладание н-алканов ряда C_{11}–C_{33}; алкилбензолов C_{12}–C_{25} и триметилалкилбензолов (ТМАБ) C_{13}–C_{16}, C_{18}–C_{21}, которые являются основными маркерными соединениями; невысокое количество фенантренов и нафталинов, а также сесквитерпанов C_{15}–C_{16}, стеранов C_{27}–C_{29} и гопанов C_{27}, C_{29}–C_{33}.

Для изучения были отобраны образцы донных отложений (ДО) по мере удаленности от разлива нефтепродуктов. Органический состав образцов исследован методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия) [3].

По полученным результатам общие содержание идентифицируемых соединений в донных отложениях варьируется от 0,14 до 10,5 мкг/г и представлено на рис. 1. Высокая концентрация зафиксирована в 20 км от разлива дизельного топлива и составляет 10,5 мкг/г. В образцах, отобранных на расстоянии более 30 км выявлено низкое содержание в среднем 0,17 мкг/г. Ос-

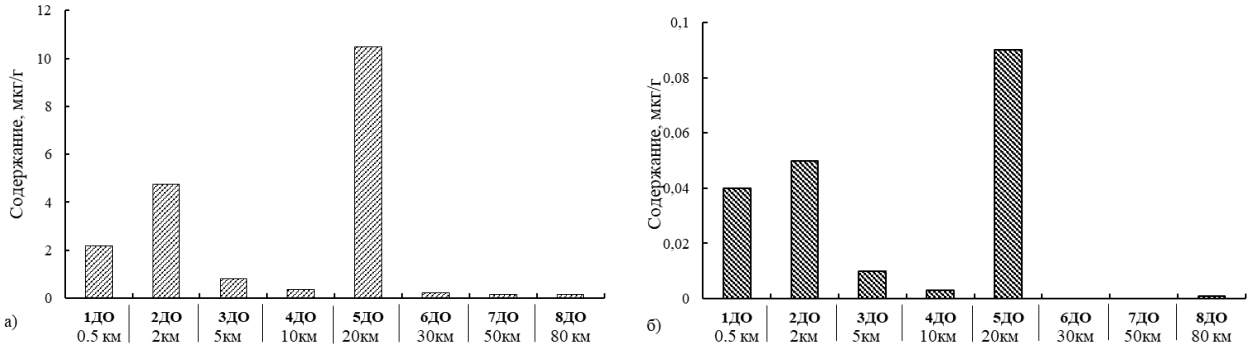


Рис. 1. *а) суммарное содержание идентифицированных УВ б) содержание ТМАБ в донных отложениях в водных объектах по мере удаленности от разлива*

новной группой соединений являются н-алканы, составляющие около 50–60 % от суммарного содержания всех идентифицируемых соединений. Также были обнаружены в меньшем количестве циклогексаны, полициклические ароматические углеводороды, сесквитерпаны, стераны и гопаны.

Характерной особенностью разлившегося дизельного топлива является наличие таких соединений как ТМАБ, которые редко встречаются в его составе (рис. 1). Данные соединения были обнаружены практически во всех исследованных образцах, за исключением 6ДО (в 30 км) и 7ДО (в 50 км от разлива).

По полученным результатам распространение и накопление веществ, характерных для разлившегося дизельного топлива, наблюдается в основном от 0,5 км до 20 км, на более удаленном расстоянии загрязнения не было выявлено.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7).

Список литературы

1. *Никаноров А. М., Страдомская А. Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях // Водные ресурсы, 2007. – Т. 34. – № 3. – С. 337–344.*
2. *Крамер Д. А., Тихонова И. О. Антропогенное загрязнение донных отложений малых рек // Башкирский химический журнал, 2012. – Т. 19. – № 4. – С. 29–34.*
3. *Русских И. В., Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Кадычагов П. Б., Иванов А. А. Идентификация загрязняющих компонентов в реке Оби в районах нефтедобычи // Журн. Сиб. Федер. ун-та. Химия, 2020. – 13 (2). – С. 157–166.*

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ *Paulownia Tomentosa*

Л. С. Гагаркина, М. Н. Романова
Научный руководитель – Ю. С. Шимова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

В современной промышленности более актуальным становится вопрос выделения биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья, и подбора оптимальных условий для максимального выхода. Биологически активные компоненты, полученные натуральным способом, имеют высокую ценность и становятся более востребованными на рынке. При этом задачей современной науки становится поиск способов выделения натуральных БАВ, сохраняя традиционные древесные культуры Сибири, которым требуются десятки лет для восстановления.

Для снижения нагрузки на леса Сибири и снижения зависимости от сезонности выращивания может использоваться плантационное выращивание растений с высоким содержанием БАВ. С этой целью на кафедре химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного университета науки и технологий им. ак. М. Ф. Решетнева производится изучение дерева *Paulownia Tomentosa*. Данное растение является быстрорастущим, неприхотливым и при этом, согласно литературным данным и проведенным ранее на кафедре исследованиям, обладает высоким содержанием отдельных химических соединений [1, 2].

Одним из наиболее частых методов выделения БАВ из растительного сырья является водная экстракция. Вода способна экстрагировать такие компоненты как аминокислоты, белок, алкалоиды, дубильные вещества, сахара, минеральные вещества, некоторые органические кислоты и так далее. Для изучения компонентного состава водного экстракта вегетативной части *Paulownia Tomentosa* была проведена исчерпывающая экстракция водой. Анализ полученного экстракта проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья [3].

Согласно полученным результатам, из вегетативной части *Paulownia Tomentosa* было извлечено 21,3 % экстрактивных веществ. Далее

было определено содержание в водном экстракте полифенольных соединений, в том числе танниды, флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, а также алкалоиды, белок и аминокислоты. Содержание суммы полифенольных соединений в водном экстракте составило 3,2 %, в том числе таннидов – 2,4 %, флавоноидов – 0,5 %, фенолкарбоновых кислот – 0,3 %. Содержание белка в водном экстракте составило 2,8 %, содержание свободных аминокислот – 1,8 %. В сравнении с традиционными лиственными деревьями Сибири содержание экстрактивных веществ и определяемых БАВ выше в вегетативной части *Paulownia Tomentosa* [4]. И это доказывает целесообразное использование нетрадиционного растительного сырья с целью максимального выделения экстрактивных веществ.

На максимальный выход биологически активных веществ влияют технологические параметры такие как температура и гидромодуль. Следовательно, осуществив подбор условий экстракции водой, а также оптимальные условия сбора вегетативной части *Paulownia Tomentosa*, можно добиться наиболее высокого выделения содержания БАВ, что допускает рекомендовать *Paulownia Tomentosa* для использования в фармакологической, косметологической, пищевой и кормовой промышленностях.

Список литературы

1. *Paulownia leaves as a new feed resource: chemical composition and effects on growth, carcasses, digestibility, blood biochemistry, and intestinal bacterial populations of growing rabbits / Adham A. Al-Sagheer, Mohamed E. Abd El-Hack и др. // MDPI Journal Animals, 2019. – № 9. – P. 1–13.*
2. *Potential use of multipurpose Paulownia elongata tree as an animal feed resource / Stewart W. M.; Vaidya B. N.; Mahapatra A. K. и др. // Am. J. Plant Sci., 2018. – № 9. – P. 1212–1227.*
3. *Ушанова В. М., Лебедева О. И., Девятловская А. Н. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья / Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.*
4. *Исаева Е. В., Рязанова Т. В., Гаврилова Л. В. Групповой состав листьев тополя. / Химические науки, 2016. – 6 с.*

КОМПОЗИТНЫЕ БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛА, НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

А. Н. Голоскова, Д. Г. Агафонов
Научный руководитель – профессор, руководитель проекта А. В. Прошкин

Сибирский федеральный университет Институт цветных металлов и материаловедения, Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов 660025, г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 95

Аннотация: В статье рассматривается идея сокращения количества образующихся отходов алюминиевого производства за счет повторного использования алюмосиликатных отходов электролизера.

Разработанная в ООО «РУСАЛ ИТЦ» технология использования неформованных продуктов пиролиза углеродного сырья в качестве теплоизоляционных и частично огнеупорных слоев [1, 2] открывает возможность их рециклинга и частичного решения проблемы образования экологически опасных отходов. Дальнейшее развитие технологии возможно за счет организации рециклинга алюмосиликатной части футеровки. Известно использование шамотного порошка ПШ-1 в смеси с полукоксом бурого угля марки АБГ [3]. В данной работе рассмотрена возможность применения вместо шамотного порошка мелко дробленых отходов, модифицированных различными не смачиваемыми фторсолями добавками.

Основным критерием при отборе композитных материалов являлась криолитоустойчивость, т. к. основным фактором, влияющим на срок службы электролизера, является разрушение барьерного (огнеупорного) слоя футеровки

Таблица 1. Результаты исследований на криолитоустойчивость

№	Состав, масс. %	h образца после уплотнения, мм	Плотность после уплотнения, кг/м^3	Глубина пропитки, мм	h высота непрореагировавшего слоя, мм	Масса высыпаемой непрореагировавшей части, г
1	100 ОАФ	44,3	1189	Монолитизировался	–	–
3	70 ОАФ 30 МК-1	59,3	1062	8	50	302
4	85 ОАФ 15 МК-1	49,1	1281	14	40	302
7	95 ОАФ 5 АБГ	43,9	1433	16	30	272
8	85 ОАФ 15 АБГ	46,8	1344	10	39	292
9	70 ОАФ 30 АБГ	47,3	1330	0	49	354
10	90 ОАФ 10 опилки	56,6	1318	15	41	148

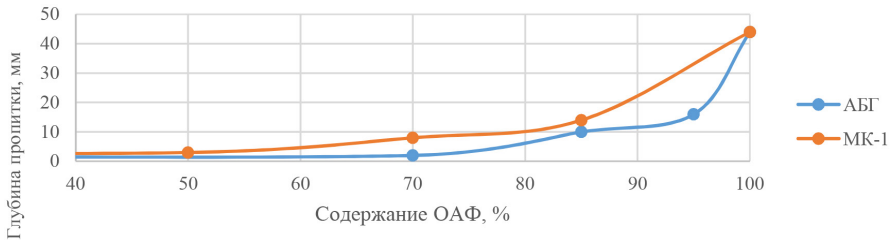


Рис. 1. *Зависимость глубины пропитки от содержания ОАФ в смеси*

вследствие проникновения в них электролита и натрия. Описание методики приведено в [4].

Были испытаны смеси, состоящие из следующих компонентов: отработанной алюмосиликатной футеровки (АОФ), измельченной до фракции – 5/0 мм, мелочи коксовой марки МК-1, полукокса бурого угля марки АБГ, опилок древесных трансформируемых в древесный уголь. Смеси для испытаний были приготовлены в разных соотношениях, представленных в таблице 1.

Из результатов, приведенных в таблице 1 видно, что образец № 1 измельченной ОАФ 100 % был полностью монолитизирован. Добавки несмачивающихся компонентов приводят к сохранению от 50 до 80 % массы образца.

Проведенные исследования показали, что самую высокую химическую стойкость имел композитный материал в качестве, основных компонентов которого, использовались ОАФ и полукокс бурого угля марки АБГ, в соотношении 70/30.

Список литературы

1. *Proshkin A. V. et al. (2019) New resource-saving technologies for lining the cathode with unshaped lining materials Light Metals, 2019. – pages 573–582.*
2. *Шелухин М. Г. // Новые футеровочные материалы в электролизёрах. Евразийский научный журнал, 2020. – № 5.*
3. *Прошкин А. В., Пингин В. В., Ярош И. А. // Опыт применения полукоксов лигнитов как барьерных материалов в алюминиевых электролизерах производства первичного алюминия. Журнал СФУ. Техника и технология, 2016. – Т. 9. – № 5. – С. 770–781.*
4. *Патрахин И. Ю., Погодаев А. М., Прошкин А. В., Поляков П. В., Ярош И. А., Осипов Р. В. // Испытание барьерных материалов на криолитоустойчивость методика и опыт работы. Новые огнеупоры, 2006. – № 5. – С. 49–54.*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИОУГЛЕРОДА

А. А. Гумовская, А. П. Корчагина
Научный руководитель – д.т.н., доцент А. Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30, aag109@tpu.ru

Быстро развивающиеся направления промышленности постоянно нуждаются в новых материалах, удовлетворяющих все более жестким запросам. Одним из кандидатов для решения подобных задач являются высокоэнтропийные карбиды. Перспективность материалов с высокой конфигурационной энтропией заключается в их превосходных физико-механических свойствах, включая: высокую прочность и твердость, исключительную прочность при высоких температурах, хорошую структурную стабильность и хорошую стойкость к коррозии и окислению [1].

Использование возобновляемого сырья в производстве материалов является достаточно актуальной темой на сегодняшний день. Биоотходы представляют собой отличный источник углерода, который может применяться для синтеза высокоэнтропийных карбидов. Биоуглерод обладает ячеистой структурой, а также имеет отличные механические свойства, высокую прочность, жёсткость и вязкость при низкой плотности [2]. Таким образом карбиды с высокой конфигурационной энтропией полученные на основе биоуглерода могут обладать более выдающимися физико-механическими свойствами за счет своей микроструктуры.

Один из способов получения керамических материалов является электродуговой синтез. Нами предлагается реализовывать данный метод синтеза в открытой воздушной среде без использования вакуумного оборудования. Экранирование реакционного объема газами монооксида и диоксида углерода препятствует поступлению кислорода в зону реакции. Данное усовершенствование метода позволяет упростить устройство реактора и повысить его энергоэффективность. Получение высокоэнтропийных карбидов с помощью данной технологии было успешно реализовано на примере материала $HfTaTiNbZrC_5$ [3].

Эксперименты проводились на лабораторном стенде – безвакуумном электродуговом реакторе. Силовая часть реактора представляет из себя источник постоянного тока и графитовые электроды. Анод выполнен в форме стержня длиной 100 мм и диаметром 8 мм, катод – в форме тигля высотой 40 мм и диаметром 40 мм. В графитовый тигель укладывается смесь исходный реагентов, на которую воздействует высокотемпературная плазма.

Исходная смесь была получена с помощью гомогенизации в шаровой вибрационной мельнице. Порошки металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr и углерод, полученный путем пиролиза шелухи кедровых орехов, смешивались в течение 12 часов при частоте 30 Гц. После воздействия на исходную смесь плазмы продукт синтеза был проанализирован с помощью метода рентгеновской дифрактометрии. На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции.

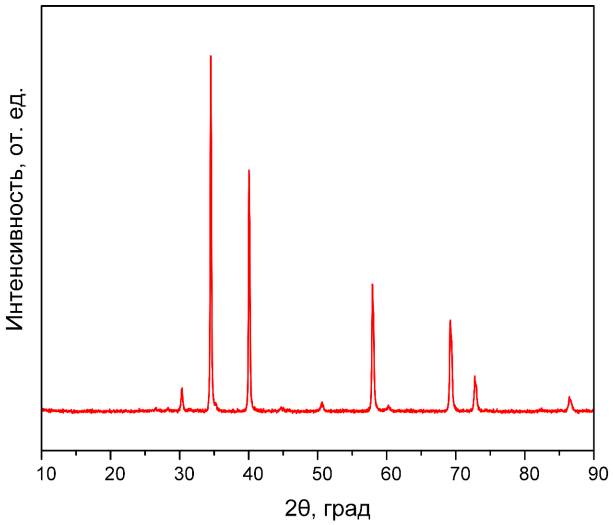


Рис. 1. *Результат рентгеновской дифрактометрии продукта синтеза*

Анализ показал, что все исходные металлы и углерод образовали одну кристаллическую структуру с кубической решеткой типа NaCl. Это доказывают дифракционные максимумы на 34°, 40°, 58°, 69° и 73° На рентгенограмме также имеется дифракционные максимумы оксидов на 30,5°, 51°, 61° и 87°, однако для решения проблемы с уменьшением их интенсивности будут проведены следующие наши исследования.

Список литературы

1. *Castle E. et al. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // Sci Rep., 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 8609.*
2. *Gómez-Martín A. et al. Thermal conductivity of porous biomorphic SiC derived from wood precursors // Ceram Int. Elsevier, 2016. – Vol. 42. – № 14. – P. 16220–16229.*
3. *Pak A. Y. et al. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide $TiZrNbHfTaC_5$ in self-shielding DC arc discharge plasma // Ceram Int. Elsevier, 2022. – Vol. 48. – № 3. – P. 3818–3825.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА $MnFe_2O_4$ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. В. Гуровский[1], А. А. Перебейнос[1], А. К. Петренко[1], Т. И. Мищенко[2]

Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой ИПЭ, с.н.с. ИК СО РАН Н. В. Громов[1,2]

[1]Новосибирский государственные технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20,

[2]Институт катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Одними из наиболее опасных загрязнителей водных ресурсов являются фенол и его производные. ПДК фенола в воде рыбо-хозяйственного назначениясоставляет 0,001 мг/л. В настоящее время для очистки сточных вод разработано большое количество методов, однако, некоторые из этих процессов требуют большого количества энергии, характеризуются дороговизной, эксплуатационными ограничениями, низкой эффективностью и не способны эффективно удалять загрязнители в низких концентрациях. В настоящее время в литературе предложены твердые каталитические системы на основе смешанного оксида $MnFe_2O_4$, нанесенного на носитель на основе целлюлозы для удаления стойких органических загрязнителей в водной среде методом их пероксидного окисления [1]. В работе [1] такие катализаторы показали высокую эффективность в окислении красителя метиленового голубого.

Целью данной работы стало исследование возможности удаления фенола в присутствии катализаторов типа $MnFe_2O_4$/целлюлоза и провести оптимизацию условий пероксидного окисления фенольного субстрата с применением методов компьютерной обработки данных.

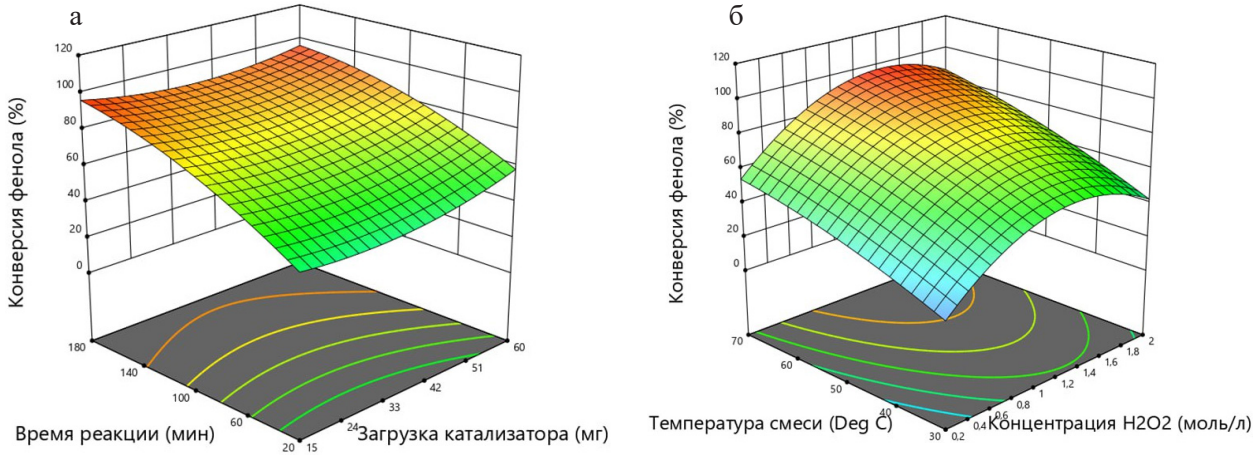


Рис. 1. *Зависимость конверсии фенола от времени реакции и загрузки катализатора (А) и температуры и начальной концентрации H_2O_2 (Б)*

В ходе работы изучено влияние четырех параметров (температуры, загрузки катализатора, начальной концентрации H_2O_2 и времени процесса) на конверсию фенола в водной среде. Параметры варьировались в следующем диапазоне:

1) концентрация H_2O_2 – от 0,2 моль/л до 2 моль/л

2) температура проведения реакции – от 30 °С до 70 °С

3) загрузка катализатора – от 15 до 60 мг

4) время провидения реакции – от 20 до 180 минут.

Синтез катализатора проходил по модифицированной методике согласно работам [1, 2]. Исходя из полученных данных, можно заключить о том, что в присутствии катализатора $MnFe_2O_4$/целлюлоза, конверсия фенола может достигать 99 %, что демонстрирует высокую перспективность представленных каталитических систем в утилизации фенола в водной среде.

Исходя из факторов, влияющих на реакцию была построена матрица исследования, которая включала в себя 30 экспериментов с вариацией значений влияющих факторов (Рис. 1.).

В ходе анализа полученных данных для достижении максимального значения конверсии были оптимизированы следующие условия: начальная концентрация пероксида водорода – 1,34 моль/л, температура реакции – 60 °С, загрузка катализатора – 15 мг, время провидения реакции 180 минут.

Список литературы

1. *Y. Zhan, Magnetic recoverable $MnFe_2O_4$/cellulose nanocrystal composites as anefficient catalyst for decomposition of methylene blue / Y. Meng, W. Li, Z. Chen, N. Yan, Y. Li, M. Teng. // Industrial Crops & Products, 2018. – Vol. 122. – P. 422–429.*
2. *К. В. Трегубова, синтез нанокомпозиционного материала (катализатора) на основе целлюлозы и оксидов для утилизации экотоксикантов в сточных водах / В. В. Гуровский, Н. В. Громов, Т. И. Мищенко // Химические технологии функциональных материалов Chem icaltechnologiesoffunctionalmaterials: материалы 8 междунар. Рос.-Каз. науч.-практ. конф., Алматы, 28–29 апр. 2022 г. – Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 2022. – С. 140–141.*

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА СВМПЭ

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, г. Якутск, ул. Кулаковского, 46, dsn.sakhayana@mail.ru

[2]ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук»
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159 Д, yarusova_10@mail.ru

Возрастающий прогресс в развитии современной техники возлагает все более требовательные задачи синтеза к направленному формированию у новых материалов особой конструкционной прочности и функциональных свойств [1]. Большая доля рынка таких материалов в настоящее время и в ближайшем обозримом будущем будет отведена полимерным материалам, в частности, материалам композитного типа. Поэтому наблюдается тенденция развития этого класса материалов, при этом значительная доля исследований направлена на решение проблемы повышения конструкционных и функциональных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). В частности, для создания рентабельного производства изделий из ПКМ требуется поиск и подбор эффективных наполнителей на основе силикатов как природного, так и синтетического происхождения. В качестве армирующего элемента ПКМ предполагается использование силикатов кальция из техногенных отходов, например, из борогипса, получаемых разными методами.

В работе проведено исследование модифицирующей добавки волластонита $CaSiO_3$, полученного двумя разными температурными

режимами, на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

В качестве полимерной основы выступает СВМПЭ марки GUR-4022 с молекулярной массой 5 млн. г/моль. Волластонит был синтезирован из техногенного отхода – борогипса, основными компонентами которого являются кремнезем и двуводный сульфат кальция. Синтез промежуточного гидросиликатного продукта осуществлялся при двух температурах: в автоклаве при 220 °С (образец 1) и без автоклавной обработки при 25 °С (образец 2). В обоих случаях после обжига полученного продукта при 900 °С, методом рентгенофазового анализа было зафиксировано формирование волластонита моноклинной модификации и наличие микропримесей сульфата кальция. Анализ морфологии частиц выявил формирование агломерированных частиц с четковыраженными гранями, а в случае автоклавной обработки (образец 1) наблюдается наличие игольчатых частиц.

Смешение компонентов ПКМ проводили с использованием лопастного смесителя, а переработку осуществляли на гидравлическом прессе с нагревом при температуре 175 °С и давлении 10 МПа. Исследование свойств и структуры ПКМ проводились согласно стандартным методам по ГОСТ и с использованием современного стандартного оборудования.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что введение в ПКМ образца 1 способствует повышению значений относительного удлинения при разрыве на 18 % и прочности при растяжении на 27 %, а также модуля упругости на 45 % относительно полимерной матрицы. В случае введения образца 2 наблюдается повышение предела прочности на 15 % и модуля упругости на 24 %, а значение относительного удлинения меняется не значительно. Установлено, что наибольшее увеличение износостойкости ПКМ наблюдается при введении волластонита, полученного из исходной смеси без автоклавной обработки образца 2: скорость массового изнашивания снижается в 6 раз по сравнению с исходным СВМПЭ. Введение образца 1 способствует снижению скорости массового изнашивания в 4 раза. Результаты дополнены структурным исследованиями поверхности трения методом ИК-спектроскопии, которые свидетельствует об участии частиц волластонита в перестройке подповерхностного слоя ПКМ в зоне трения с формированием износостойкой вторичной структуры.

Таким образом, показана возможность использования волластонита, синтезированного из техногенного отхода – борогипса, в качестве наполнителя в композитах. Это дает возможность рационального рециклинга промышленных отходов как вторичного продукта в материаловедении. Кроме того, рассмотрена возможность снижения температурных условий синтеза, что, в свою очередь, выгодно с экономической и с экологической точки зрения.

Список литературы

1. *Кочуров Д. В. Высокопрочные полимерные композиционные материалы // Международный студенческий научный вестник, 2018. – № 5. – С. 167–167.*

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Д. Ю. Дворянкин
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. Г. Первова

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Daniil.Dvoryankin.02@mail.ru

Побочные продукты и отходы сельхозпроизводства и деревообработки, имеющие в своем составе целлюлозу и лигнин, активно поддаются химической модификации кислотами, способствующей изменению числа кислородсодержащих групп, принимающих участие в процессе адсорбции ионов тяжелых металлов [1, 2].

Целью данной работы является исследование влияние состава целлюлозосодержащей матрицы на сорбцию металлов химически мо-

Таблица 1. Функциональный состав сорбентов на основе целлюлозосодержащих отходов

Образец	Общее число кислородсодержащих групп, мг·экв/г	Карбоксильные группы, мг·экв/г	Гидроксильные группы, мг·экв/г	CE_{max}, мг/г
1	2,30	2,30	0	3,13
1+АК	7,00	1,50	5,50	10,88
1+ЛК	6,33	4,83	1,50	16,96
2	7,50	6,60	0,90	9,60
2+АК	4,00	3,30	0,70	10,50
2+ЛК	9,16	5,00	4,16	0
3	2,50	2,17	0,33	11,52
3+АК	4,60	3,00	1,60	10,88
3+ЛК	5,50	5,16	0,34	0

дифицированными углеродными сорбентами. В качестве объектов исследования были выбраны древесные сосновые опилки с фракционным составом 0,75–2,00 мм (образец 1), а также композиции, полученные в результате их смешения в соотношении 3 : 1 с отходами переработки растительного сырья – шелухой пшена с получением образца 2 и шелухой риса с получением образца 3. Стоит отметить, что только при добавлении шелухи пшена наблюдается для образца 2 увеличение общего количества кислородсодержащих групп (определяемых методом Боэма) в 3,3 раза по сравнению с исходными опилками. Причем как в нативных опилках, так и в композициях сохраняется преобладание карбоксильных групп (таблица 1).

Добавление к древесным опилкам шелухи однолетних растений способствовало увеличению сорбционной емкости по отношению к ионам Cu(II) исследуемых углеродных сорбентов 2 и 3 в 3–3,7 раза (СЕ = 9,60–11,52 мг/г) по сравнению с образцом 1 (СЕ = 3,13 мг/г).

Образцы 1, 2, 3 были подвергнуты химической модификации в течение 5 ч при температуре 80 °С растворами 5 н HNO_3 (№ образца + АК) и 1 %-ной лимонной кислоты (№ образца + ЛК). Обработка кислотами способствовала увеличению общего количества кислородсодержащих групп и позволила получить углеродные сорбенты с различным соотношением карбоксильных и гидроксильных групп в их составе (таблица 1).

Отмечено, что химическая модификация азотной кислотой сопровождается растворением лигнина в целлюлозосодержащих матрицах, при этом общее количество кислородсодержащих группировок в композициях меньше в 1,52–1,75 раз, чем в составе химически модифицированных древесных опилок. Однако образцы 1+АК, 2+АК, 3+АК показали практически одинаковую сорбционную емкость по отношению к ионам меди – 10,5–10,88 мг/г.

При применении 1 % лимонной кислоты наблюдается преимущественное увеличение карбоксильных групп в составе исследуемых образцов, однако извлечение меди за счет образования сольватокомплексных структур хелатного типа [3] установлено только для образца химически модифицированных древесных опилок 1+ЛК – СЕ = 16,96 мг/г. Отсутствие сорбции ионов меди образцами 2+ЛК и 3+ЛК возможно связано с процессами этерификации, уменьшающими доступность кислородсодержащих функциональных групп.

Список литературы

1. *Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. В 3-х томах. Т. III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы: учебное пособие для вузов / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – М.: Экология, 1994. – 592 с.*
2. *Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Торгашов В. И., Шишонок М. В., Зубец О. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий, 2003. – Вып. 2. – С. 264–293.*
3. *Гайнуллина А. М., Никифорова Т. Е. // NovaInfo.Ru, 2015. – № 31–1. С. 21–31.*

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОЙ КОЛЛОИДНОЙ ФАЗЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ БУРОВОГО РАСТВОРА

А. А. Евдокимов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Р. И. Кузьмина

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности. Институт химии
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
410012, Россия, г. Саратов, Астраханская 83, корп. 1, ax-ev@mail.ru

Цель проведения буровой операции – пробурить, оценить и закончить продуктивную нефтяную или газовую скважину. Применение буровых растворов, выполняющих многочисленные функции, помогает достичь данной цели. Обратной стороной положительных качеств буровых растворов является необходимость их утилизации, что может негативно влиять на окружающую среду нефтегазовых месторождений.

Основными характеристиками бурового раствора являются его параметры: удельный вес, водоотдача, его реологические характеристики, а также концентрация выбуренной породы в нем. От типа и концентрации твердых частиц в буровом растворе зависят абсолютно все его химические и физические параметры [1].

Твердая фаза и ее объем в растворе также влияют на стоимость и объемы утилизации бурового раствора. Содержание активной твердой коллоидной фазы, в бурении, выражается параметром МВТ, кг/м^3. Загрязняющей примесью в основном выступает частицы глины малого размера (менее 2 мкм), которые ухудшают физические или химические параметры бурового раствора. С экономической точки зрения, по сравнению с другими видами загрязнений, расходы на очистку раствора от активной коллоидной твердой фазы и связанные с этим осложнения оказывают самое большое влияние на стоимость строительства скважины, так как данное загрязнение не удаляется стандартным оборудованием очистки и решается лишь путем разбавления активного объема бурового раствора значительным объемом свежеприготовленного бурового раствора, что увеличивает объемы утилизации.

Были проведены пилотные замеры параметров бурового раствора системы Optima для определения предельно допустимого содержания активной коллоидной фазы в растворе. Данная система растворов используются на многих месторождениях России для бурения интервалов под эксплуатационную колонну. Во время проведения пилотных тестов замерялись значения основных реологических параметров бурового раствора, таких: динамическое напряжение сдвига, статистическое напряжение сдвига (при 10 секундах и 10 минутах), пластическая вязкость и условная вязкость, в зависимости от значения МВТ в нем.

В ходе проведения замеров раствор не обрабатывался химическими реагентами, уровень pH поддерживался равным 9. Замер реологических параметров проводился на вискозиметре OFITE модификации 800. Результаты эксперимента занесены в таблицу 1.

По результатам таблицы 1 можно сделать следующие выводы, что для раствора системы Optima при росте содержания активной коллоидной фазы в буровом растворе наблюдается существенный рост реологических параметров только при достижении МВТ равным 49 кг/м^3 и выше. Особенно, это касается ДНС и СНС 10 мин. Высокое значение ДНС и СНС 10 мин.,

Таблица 1. Зависимость реологических параметров бурового раствора системы Optima от содержания активной коллоидной фазы

	Концентрация МВТ, кг/м^3				
	7	21	35	49	63
ДНС, фунт/100 фут^2	7	9	12	21	28
СНС, фунт/100 фут^2 (10 сек/10 мин)	3/5	3/5	5/8	12/20	16/32
Пластическая вязкость, мПа·с	9	10	12	16	19
Условная вязкость, сек/кварту	34	38	42	48	63

после отсутствия циркуляции может привести к росту давления на буровых насосах, а в дальнейшем к аварийной ситуации ввиде поглощения бурового раствора. При МВТ равным менее 49 кг/м^3 не наблюдается критических изменений параметров бурового раствора. Можно сказать, что разбавление раствора для регулировки параметров, при МБТ менее 49 кг/м^3 – нецелесообразно, так как это значительно увеличивает объемы утилизации бурового раствора и стоимость бурения скважины, при этом, не сильно влияет на параметры промывочной жидкости.

Список литературы

1. *Косяк А. В. Руководство по буровым растворам для инженеров-технологов. Пособие. M-I L.L.C., 2009. – 1000 с.*

ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ НАФТАЛИНА И БЕНЗИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА НА НЕНАНЕСЕННЫХ NiWS КАТАЛИЗАТОРАХ

А. Ф. Зиниатуллина, Т. С. Кучинская
Научный руководитель – д.х.н., директор ИНХС РАН А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119071, Москва, Ленинский пр-т., 29 строение 2, ziniatullina@ips.ac.ru

Ухудшение качество добываемой нефти и неизменно растущая потребность в топливах обуславливает необходимость в увеличение ресурсного потенциала для получения энергоносителей. Биомасса, в частности, лигноцеллюлозная биомасса, содержащая в своем составе лигнин может выступать в качестве перспективного возобновляемого ресурса, в частности для производства биотоплива [1]. Для нефтеперерабатывающих предприятий становиться актуальна возможность переработки биомассы совместно с промежуточными нефтепродуктами [2], например, газойлями вторичных процессов. Основной проблемой при переработке предлагаемых видов сырья является значительное количество полициклических ароматических и кислородсодержащих углеводородов в их составе. Эффективным способом снижения количества полиароматических соединений и удаления кислорода является каталитическая гидроочистка. Применяемые в этом процессе традиционные нанесенные катализаторы, имеют ряд ограничений, связанных с их дезактивацией. Для гидропроцессов широко исследуется возможность применения новых дисперсных ненанесенных сульфидных катализаторов, полученных *in situ* [3].

Исследовали гидропревращение бензилфенилового эфира (БФЭ) и нафталина, а также их смесь в соотношении 1 : 1. Для моделирования углеводородной среды в качестве растворителя был выбран октан. Ненанесенный NiWS катализатор был получен *in situ* из маслорастворимых прекурсоров ($W(CO)_6$ и $Ni(C_7H_{15}COO)_2$), сульфидирующим агентом была выбрана элементарная сера. Процесс проводили в реакторе периодического действия при условиях: P = 5 МПа, соотношение субстрат : W = 1 : 10,5 в течение 5 часов и изменении температуры процесса (360 °C и 380 °C).

Полученные данные при проведении исследования свидетельствуют о высокой активности применяемого катализатора в процессе гидропревращения. Конверсия БФЭ, нафталина и их смеси достигала > 97 %. При гидропревращении БФЭ (рис 1а) основными продуктами реакции, при минимальных загрузках катализатора являются толуол и фенол, что может свидетельствовать о протекании гидрогенолиза С–О связи. Повышение загрузки приводит к протеканию дальнейшего гиропревращения фенола, с получением циклогексана. При гидрировании нафталина соотношение тетралина и смеси цис-/транс- декалинов изменяется в зависимости от загрузки катализатора. Так увеличение загрузки катализатора позволяет повысить селективность для декалинов с 24 % до 48 % (рис 1б).

В продуктах реакции гидропревращения смеси БФЭ и нафталина при максимальной загрузке наблюдалось существенное снижение селективности по тетралину и толуолу, что может

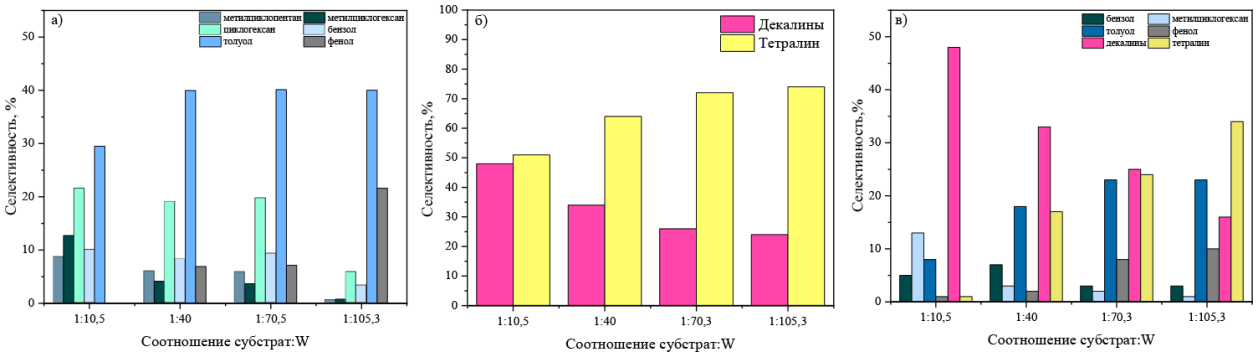


Рис. 1. *Изменение селективности продуктов гидропревращения от соотношения субстрат:W а) БФЭ, б) нафталина, в) смеси нафталина и БФЭ. Условия: 5 ч, 5 МПа, 360 °С*

свидетельствовать о более высокой степени гидрирования (рис 1в).

Результаты, полученные в ходе исследования, позволяют предположить, что возможна совместная переработка полициклических ароматических соединений и кислородсодержащих углеводородов с использованием *in situ* полученных NiWS катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. *Shu R., Li R. LinB., Wang, C., Cheng, Z., and Chen, Y //Biomass BioEnergy, 2020. – V. 132.*
2. *Bhatt A. H., Zhang Y., Heath G. Bio-oil co-processing can substantially contribute to renewable fuel production potential and meet air quality standards // Appl. Energy, 2020. – V. 268. – P. 114937.*
3. *Хаджиев С. Н., Максимов А. Л., Кадиев Х. М. Наноразмерные катализаторы для нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Научный мир, 2014.*

ПЫЛЕПОДАВИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е. В. Иванова, О. В. Зырянова, А. М. Герасимов
Научный руководитель – к.т.н., доцент О. В. Зырянова

Санкт-Петербургский Горный университет
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2, rectorat@spmi.ru

Данная работа направлена на решение проблемы загрязнения воздушной среды твердыми взвешенными частицами на предприятиях горной промышленности. Постоянное увеличение интенсивности добычи природных ресурсов приводит, с одной стороны, к регулярному совершенствованию технологий, с другой стороны, наблюдается значительное повышение концентрации производственной пыли в воздушной среде [1]. Взвешенные частицы пыли ухудшают здоровье сотрудников, а также могут стать причиной взрывов, что приводит к серьезным травмам персонала и экономическим потерям. Оценка от ущерба, наносимого производственной пылью, является одним из объектов изучения Всемирной организации здравоохранения [2].

В настоящее время проблема пыления может быть решена механическими, биологическими и физико-химическими методами. Механические способы борьбы с пылью включают в себя применение специального пылеподавительного оборудования, однако концентрация пыли в рабочей среде при этом меняется незначительно [3]. Биологические методы борьбы с пылью связаны с использованием различных штаммов микроорганизмов, но в настоящий момент изучены недостаточно. Пылеподавление с помощью физико-химических методов является

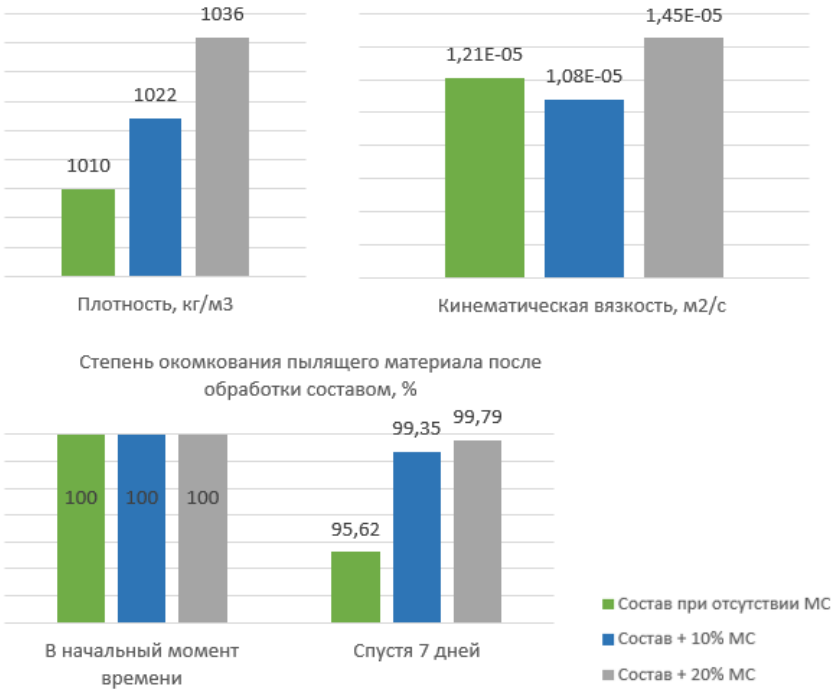


Рис. 1. *Физико-химические характеристики составов*

достаточно эффективным способом борьбы с пылью. Применение профилактического средства, обладающего смачивающими свойствами и пылеподавляющей способностью, значительно улучшает экологическую обстановку на предприятиях, однако для северных регионов России в условиях местного климата применение многих пылеподавительных составов не представляется возможным. В данной работе предложены профилактические средства с пониженной температурой застывания, а также исследована эффективность их пылеподавления.

Известный пылеподавительный состав на водной основе предполагает последовательное добавление и растворение в воде пленкообразующего полимера, анионного поверхностно-активного вещества и отхода производства биотоплива, содержание которых по массе составляет 3 %, 1 % и 0,1 % соответственно, а также многоатомного спирта (МС), массовая концентрация которого варьируется в пределах от 0 до 20 %. Введение полиола позволяет понизить температуру застывания пылеподавителя до –16 °С.

В работе были изучены физико-химические свойства исследуемых образцов (рисунок 1). По мере увеличения содержания в профилактическом средстве многоатомного спирта повышается его плотность (1010–1036 кг/м^3), уменьшается кинематическая вязкость для состава с 10 % полиола ($10{,}79 \cdot 10^{-6}$), а для 20 % МС увеличивается ($14{,}51 \cdot 10^{-6}$ м^2/с). Кроме того, улучшаются пылесвязующие свойства, поскольку добавляемый спирт является поверхностно-активным веществом и увеличивает смачиваемость пылящего материала. Степень окомкования пыли через неделю после обработки профилактическим средством при отсутствии полиола составила 95,62 %, а в образце при содержании 20 % увеличилась до 99,79 %.

Предлагаемый пылеподавитель с пониженной температурой застывания может найти применение на предприятиях горной промышленности, где температурный режим не принимает значения меньше –16 °С.

Список литературы

1. *Иванов А. В., Смирнов Ю. Д., Чупин С. А. // Записки Горного института, 2021. – Т. 251. – С. 757–766.*
2. *Просвирякова И. А., Шевчук Л. М. // Анализ риска здоровью, 2018. – № 2. – С. 14–22.*
3. *Черных И. А., Линд Э. В., Удальцов Е. А. // Интерэкспо Гео-Сибирь, 2022. – Т. 3. – С. 42–48.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ РУТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПУТЕМ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

Д. С. Ильиных
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И. О. Ломовский

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
630128, Новосибирская обл., г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, ilinykh.di@gmail.com

Существует ряд веществ, которые человеческий организм не в состоянии вырабатывать самостоятельно, среди них и флавоноиды кверцетиновой группы.

Ранее был установлен состав флавоноидов в лабазнике вязолистного с преобладанием агликоновой формы – кверцетина и минимальным содержанием его гликозида – рутина. В этой связи требуется переработка большого объема фитомассы сырья лабазника для получения достаточного количества рутина, что ухудшает экологические параметры процесса производства. Поэтому, в рамках концепции «Зелёные технологии» актуальным является задача максимизации выделения рутина из лекарственного растительного сырья с конечной целью создания производства с менее вредными воздействиями на окружающую среду. Один из способов повышения извлекаемости – использование механоактивации [1] и проведение реакции гликозилирования [2].

Путем гликозилирования возможно изменять растворимость и биологическую доступность флавоноидов. Однако химический синтез гликозидов в растворе крайне затруднен из-за окисления и побочных реакций.

В этой связи весьма актуальным представляется разработка технологии твердофазной реакции гликозилирования флавонов и установление оптимальных параметров процесса механоактивации.

Целью работы было исследование твердофазной реакции гликозилирования как основы создания ресурсосберегающей технологии выделения рутина из растительного сырья.

Объектами исследования были выбраны кверцетин в чистом виде, как классический флавоноид с высокой биологической активностью, известными гликозидами и известными методиками химического анализа, и кверцетин в составе растительного сырья – лабазника вязолистного (*Filipendula Ulmaria* Maxim.).

В результате работы были определены оптимальные параметры выделения флавоноидов из лабазника вязолистного: добавление 10 % глюкозы, экстракция при 60 °С. Массовая доля суммы флавоноидов в пересчете на рутин в траве лабазника составляет 2,76 %. Показано, что при механообработке и нагреве при 150 °С в течение 15 минут происходит дегликозилирование рутина с получением кверцетина с выходом 14 %. При добавлении глюкозы к рутину в этих же условиях не происходит дегликозилирования. Обратная реакция гликозилирования кверцетина протекает с выходом – 1 %. В модельных смесях гликозилирование кверцетина наблюдается только при использовании катализатора оксида магния. Термическая обработка увеличивает выход реакции гликозилирования, интенсивная механическая обработка снижает выход. При термической обработке в инертной среде при 150 °С в течение 2,5 минут с использованием катализатора MgO происходит гликозилирование кверцетина с выходом 6,38 %, что в 10 выше, чем по ранее известным методикам. В растительном сырье при ручной механической обработке с использованием катализатора MgO и добавлением глюкозы происходит гликозилирование кверцетина с выходом 1,2 %, что в ~2,5 раза больше, чем выход рутина из лабазника вязолистного при экстракции в обычных условиях. Термическая обработка в инертной среде не влияет на увеличение выхода реакции гликозилирования. Исследуемое вещество гликозида кверцетина (QMG) стимулирует рост интерферона-γ, ИЛ-1-β, ФНО-α в концентрации 1мкмоль/л и ингибирует рост ГМ-КСФ и ИЛ-12-α в концентрации 10 мкмоль/л, что говорит о противовоспалительном действии QMG в концентрации 1 мкмоль/л и о иммуностимулирующем действии QMG в концентрации 10 мкмоль/л. Оптимальные условия для растворения смеси после реакции гликозилирования – 30–40 °С в течение 90–120 минут.

Список литературы

1. *I. Lomovskiy, A. Bychkov, O. Lomovsky, T. Skripkina. Mechanochemical and size reduction machines for biorefining // Molecules 2020, 25, 5345; doi:10.3390/molecules25225345.*
2. *D. V. Orlov, O. I. Lomovsky and I. O. Lomovskiy The first solid state glycosylation of quercetin // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 292 (2017) 012036 doi:10.1088/1757-899X/292/1/012036.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЬФА-ИЗЛУЧАЮЩИХ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ В АЭРОЗОЛЯХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Д. Р. Итыгина, Е. Б. Панкина, М. П. Глухова

Научный руководитель – к.т.н., ведущий научный сотрудник ЛОВЯЭУнаОС Е. Б. Панкина

ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А. П. Александрова»

188540, Россия, г. Сосновый Бор, Копорское шоссе, 72, dri4@tpu.ru

Введение. При эксплуатации ядерно-опасных предприятий возможно поступление широкого спектра радионуклидов в приземный слой атмосферного воздуха, и каждый из них может оказывать влияние на биосферу. Изотопы плутония в воздухе преимущественно присутствуют в виде аэрозолей, и основной формой их нахождения является $PuO_2 \cdot MeO_x$ (где Me – примеси металлов, пыли и продуктов конденсации парогазовой фазы). Со временем данное соединение образует неподвижные полимеры гидратированных оксидов плутония (IV) [1]. Аэрозольная фракция атмосферного воздуха за счет высокой степени концентрирования радионуклидов современными методами аспирационной фильтрации с помощью высокопроизводительных воздухо-фильтрующих установок (ВФУ, Рисунок 1) является важным индикатором радиоактивного загрязнения объектов природной среды. В составе автоматизированной системы контроля радиационной обстановки на территории предприятия работают четыре поста радиационного мониторинга воздушной среды. Установки эксплуатируются непрерывно (в зависимости от целей мониторинга от 1 часа до 30 дней), после чего фильтры, представляющие собой ткань Петрянова ФПП-15-1,5 снимаются и доставляются в лабораторию для проведения дальнейших анализов [2].

Экспериментальная часть. Радиохимический анализ содержания изотопов плутония в аэрозолях атмосферного воздуха проводится после гамма-спектрометрического анализа фильтра с аэрозолями, спрессованного в таблетку. Фильтр-таблетку озоляют при 400–500 °C до полной минерализации пробы. Далее зола подвергается вскрытию матрицы смесью плавиковой и азотной кислот. В полученном растворе плутоний стабилизируют в 4х-валентном состоянии ($[Pu(NO_3)_6]^{2-}$) и далее направляют на очистку от примесей путем ионного обмена на анионите. Рассматриваются два варианта подготовки счетных образцов – выделение с носителем на ядерный мембранный фильтр и электроосаждение. Выход плутония контролируется по индикатору – ^{242}Pu. Измерение активности проводят альфа-спектрометрическим методом. Для увеличения чувствительности методики



Рис. 1. *Вид поста и принципиальная схема устройства ВФУ:*
1 – сетчатая основа фильтра, 2 – вентилятор, 3 – воздуховод

предусматривается определение радионуклидов плутония и стронция из одной пробы аэрозолей атмосферного воздуха.

Результаты. Первые этапы отработки методики определения альфа-излучающих изотопов плутония доказали ее эффективность. По результатам альфа-спектрометрического анализа на спектрах можно увидеть четкие пики для 238, 239 и 242 изотопов плутония. В среднем по серии опытов выход плутония составлял 70–73 %. Последовательное определение радионуклидов плутония и стронция из одной пробы аэрозолей атмосферного воздуха так же оказалось возможным, что привело к оптимизации мониторинга и получению более широкого спектра данных.

Заключение. Аэрозоли атмосферного воздуха являются эффективным индикатором радиоактивного загрязнения окружающей среды от выбросов радиационно-опасных предприятий. Разрабатываемая методика позволит проводить более детальные мониторинговые наблюдения воздушной среды, оценить «фоновые» уровни объемной активности изотопов плутония на контролируемой территории для диагностики на ранней стадии отклонений от текущей эксплуатации объектов использования атомной энергетики, вызванных поступлением аэрозольной активности с выбросами.

Список литературы

1. *Уоттерс Р. Л., Эдгинтон Д. Н., Хаконсон Т. Э. и др. Трансурановые элементы в окружающей среде: пер. с англ. / под редакцией У. С. Хэнсона. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 344 с.*
2. *Панкина Е. Б., Черноморова Н. В., Глухова М. П. Методика измерений удельной (объемной) активности ^{90}Sr (по ^{90}Y) в пробах объектов внешней среды, сбросных вод, жидких радиоактивных отходов. ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова», 2011, ФР.1.40.2014.19036.*

СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ГЛАУКОНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

К. Б. Ким[1], С. И. Нифталиев[1], П. Е. Белоусов[2]

[1]Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, Россия, Воронеж, проспект Революции, 19, kmkseniya@yandex.ru

[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
119017, Россия, Москва, пер. Старомонетный, д. 35, pitbl@mail.ru

Количество промышленных сточных вод, содержащих тяжелые металлы, с каждым годом увеличивается. Одной из актуальных проблем является подбор эффективного и недорого природного сорбента.

Целью работы является изучение сорбционных свойств глауконита при извлечении меди (II) из водных растворов, а также влияние термической активации на степень извлечения ионов меди из сточных вод.

В работе в качестве сорбента использовался глауконит Каринского месторождения (Челябинская обл.). Глауконит относится к железистым слюдам. За счет изоморфных замещений в своей структуре, он обладает высоким зарядом в тетраэдрических сетках, а также активными сорбционными центрами на базальных поверхностях минерала, что и обеспечивает высокую сорбцию по отношению к ионам металлов.

Изучена кинетика процесса сорбции ионов меди (II) путем проведения измерений при различной продолжительности контакта сорбента и раствора. Кинетические кривые позволяют определить время, в течение которого достигается равновесие в системе «сорбент-ионы меди (II)». Содержание ионов меди определяли спектрофотометрическим методом (Unico AC85).

Анализ полученных кинетических кривых (рис. 1а) показывает, что максимальная скорость сорбции ионов меди глауконитом наблюдается в первые 40 минут, что объясняется наличием на поверхности сорбента вакантных адсорбционных центров различной природы, активности и доступности. При дальнейшем взаимодействии происходит насыщение, а затем незначительное

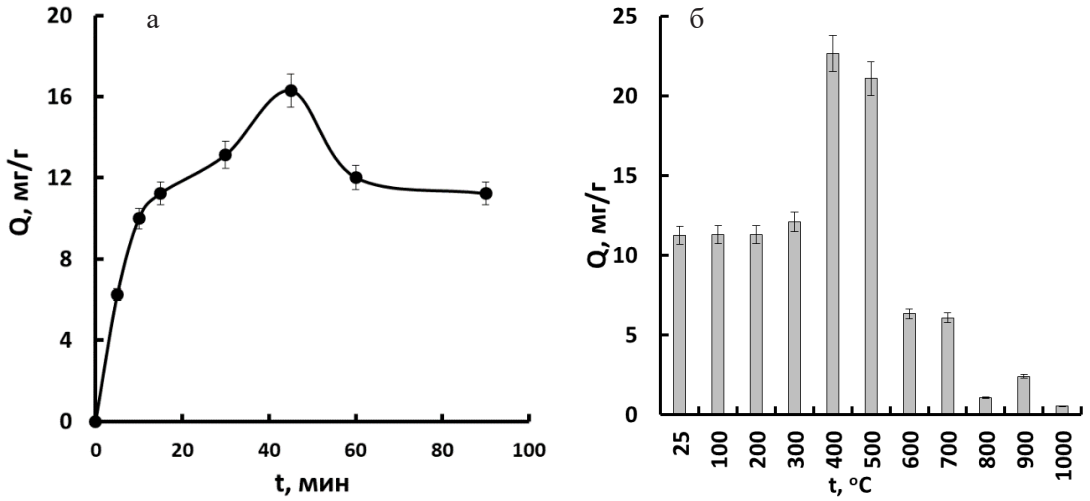


Рис. 1. *Результаты экспериментальных данных: а – кинетическая кривая сорбции ионов меди (II) глауконитом; б – влияние термической активации на сорбционные свойства глауконита*

снижение величины сорбции, так как происходит переход металла из сорбента в фильтрат.

Для улучшения сорбционных свойств глауконит подвергали термической активации в диапазоне температур 100–1000 °С (в течение 2 часов при каждом значении температуры). Активация при 400 °С примерно в 1,5 раза улучшает сорбцию ионов меди (II) глауконитом по сравнению с исходным образцом (рис 1 б). При термической активации происходит разрушение активных гидрофильных центров, вследствие чего наблюдается удаление химически связанной воды из структуры.

Полученные результаты позволили определить оптимальное время установления равновесия в системе «ион меди – глауконит». Показано влияние термической активации на сорбцию ионов Cu^{2+}. Таким образом, способность к активной сорбции металлов позволяет использовать сорбент на основе глауконита в качестве относительно недорогого и безопасного природного сорбента при фильтрации промышленных вод.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 22-77-10050.

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ZSM-5, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА, ДЛЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОНЕФТИ

В. А. Климовский, Г. О. Засыпалов, Н. Р. Демихова, А. П. Глотов
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. А. П. Глотов

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, vovan.klimovsky@gmail.com

В связи с истощением запасов традиционных источников углеводородов перспективным представляется использование альтернативного углеродсодержащего сырья. Доступным возобновляемым сырьем является бионефть, которую получают пиролизом лигноцеллюлозной биомассы. Однако, из-за высокого содержания кислорода, бионефть непригодна для непосредственного использования в качестве компонентов топлив. Снижение содержания кислорода с помощью гидродеоксигенации (ГДО) позволяет получать из бионефти компоненты моторных топлив и ценные полупродукты химической промышленности.

Перспективными катализаторами гидропереработки продуктов термодеструкции биомассы являются системы на основе благородных металлов [1]. Наибольшую активность проявляют цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолита типа MFI (ZSM-5). Однако их высокая кислотность провоцирует протекание побочных реакций, что приводит к снижению селек-

тивности по целевым продуктам. Кроме того, микропористая структура осложняет диффузию разветвленных органических субстратов к активным центрам катализатора, что приводит к быстрой дезактивации. Использование природных алюмосиликатов, в частности, нанотрубок галлуазита, в качестве прекурсора оксидов кремния и алюминия позволяет не только снизить стоимость производства цеолита типа MFI, но и оптимизировать его текстурные и кислотные характеристики, а также сформировать мезо-поры для улучшения массопереноса молекул, входящих в состав бионефти [Chem Eng J, Demikhova et al].

В настоящей работе были получены Ru-содержащие катализаторы (содержание рутения 2 % масс.) на основе цеолита MFI, синтезированного темплатным и бестемплатным методами. Полученные образцы обозначили как Ru/MFI : HNT-T и Ru/MFI : HNT-NT соответственно. В случае бестемплатного синтеза, галлуазитные нанотрубки выступали в качестве прекурсора SiO_2 и Al_2O_3, а LUDOX HS-40 в качестве дополнительного источника SiO_2. Была исследована активность синтезированных катализаторов в ГДО модельного соединения бионефти – гваякола. Исследование активности проводили в диапазоне температур 120–180 °C в реакторах периодического действия при давлении H_2 = 3,0 МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200.

Условия реакции: мольное соотношение гваякол/Ru = 200, давление 3 МПа, растворитель – вода.

Установлено, что образцы синтезированных катализаторов Ru/MFI : HNT-T и Ru/MFI : HNT-NT проявили высокую активность в ГДО гваякола. Для катализатора Ru/MFI : HNT-T процесс протекает по маршруту прямого гидрирования ароматического кольца с сохранением кислород-содержащих заместителей. При 120 °C основным продуктом выступает 2-метоксициклогексанол (селективность – 53 %), при повышении температуры до 180 °C происходит его деметоксилирование с образованием циклогексанола (селективность – 59 %). В случае образца Ru/MFI : HNT-БТ распределение продуктов реакции при 120 °C свидетельствует о том, что стадии деметоксилирования и дегидратации протекают параллельно (Рисунок D).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2022-0002.

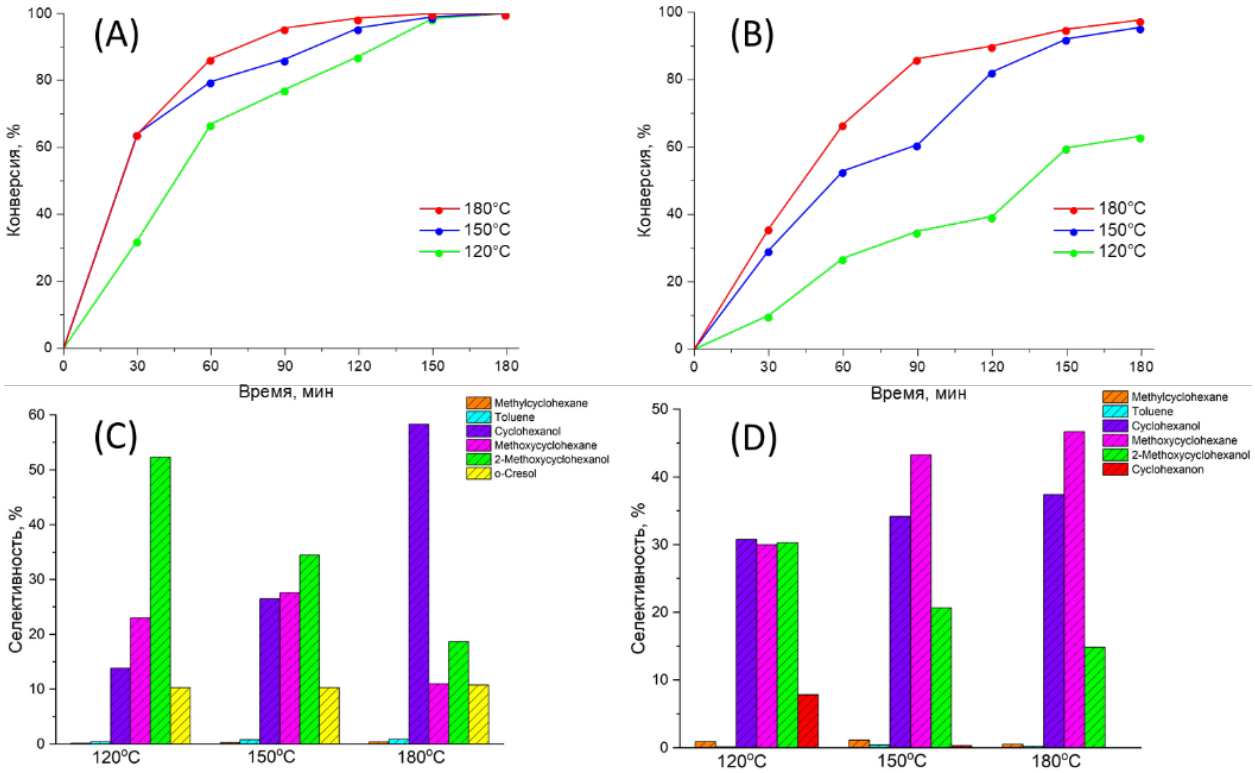


Рис. 1. *Кинетические кривые и распределение продуктов ГДО гваякола на Ru/MFI : HNT-T (A, C) и Ru/MFI : HNT-NT (B, D)*

Условия реакции: мольное соотношение гваякол/Ru = 200, давление 3 МПа, растворитель – вода.

Список литературы

1. *Glotov A.; Vutolkina A.; Pimerzin A.; Vinokurov V.; Lvov Y. // Chem. Soc. Rev., 2021. – 50. – 9240–9277.*

НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ: АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДОБЫЧИ НЕФТЕГАЗОВЫХ РЕСУРСОВ НА ФИЗИЧЕСКОЕ И ПСИХОЭМОЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИТЕЛЕЙ РЕГИОНОВ ДОБЫЧИ. СОЦИАЛЬНЫЕ РИСКИ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОВОГО СЕКТОРА

В. П. Колкутина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н. Н. Слюсарь

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермский край, Пермь, Комсомольский пр., 29, vera_kolkutina@mail.ru

Проведен качественный анализ фактических и потенциальных рисков в восприятии населения территориальной близости проживания к нефтяными месторождениям.

Была использована методика социологического опроса в формате закрытых фокус-групп, онлайн-опросная диагностика, что позволило выделить социально-экономические риски территориальной близости проживания к нефтяными месторождениям, и ранжировать восприятие рисков жителями Оренбургской области (г. Оренбург), Ямало-Ненецкого автономного округа (г. Новый Уренгой), Ханты-Мансийского автономного округа (г. Ханты-Мансийск).

Построены карты значимости рисков. В соответствии с логикой опроса, выявлены такие риски как потенциал «допустимого ущерба» населением, производимого регулярно, и точечно (аварии), и сведены в рабочую шкалу значимости рисков. На основе анализа указанных параметров рисков, предлагается модель их регулирования и управления в комплексе мер по техносферной безопасности и их реализации в социально – экономическом поле.

География, отраженная в исследовании:

1. Территории, прилегающие к 40-километровой зоне разрабатываемых месторождений Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (г. Оренбург)

2. Территории, прилегающие к 40-километровой зоне разрабатываемых месторождений Ханты-мансийского месторождения (г. Ханты-Мансийск)

3. Территории, наиболее приближенные к разрабатываемым месторождениям Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения (г. Н. Уренгой, п. Пангоды)

Субъекты риска подверглись ранжированию по основанию – «Отношение к отрасли нефте- и газодобычи» – прямое/косвенное.

Для исследуемого поля имел значение фактор занятости населения на предприятиях нефтегазодобычи, что и было рассмотрено как «прямое отношение» – работающие в этой сфере и «косвенное отношение» – в сфере работают родственники и/или друзья, знакомые. Эмпирическое исследование показало соотношение долей 1 : 3, где одна доля – прямое отношение, а 3 – косвенное.

В то же время доля не имеющих отношения к отрасли, в сравнении с вышеописанной категорией населения, составила вторую половину граждан, исследуемых территорий, а именно 48 %.

Полученное распределение занятости по долям повлияло и на последующую корреляцию рисков и восприятия их субъектами исследуемых территорий.

Список литературы

1. *Григорьев Г. А. Новые нефтегазовые регионы и стратегия развития ТЭК России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2008. – № 2. – С. 3–10.*

ОБНАРУЖЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ НА ОСНОВЕ АПТАМЕР-ЛИГАНДНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Н. С. Комова, К. В. Серебренникова, А. Н. Берлина, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией иммунобиохимии Б. Б. Дзантиев

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 33, nad4883@yandex.ru

В настоящее время загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами и металлоидами является серьезной проблемой. Широкое применение сурьмы в различных отраслях промышленности приводит к росту ее содержания в окружающей среде и, как следствие, может оказывать негативное воздействие на здоровье человека [1]. В связи с этим крайне необходимы эффективные и высокоселективные методы обнаружения сурьмы. Современная практика выявления сурьмы ориентирована в первую очередь на высокоэффективную жидкостную хроматографию [2], атомно-абсорбционную спектроскопию [3], а также масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [4]. Однако эти методы требуют дорогостоящего оборудования и включают длительную предварительную обработку проб, что ограничивает их широкое применение.

Для селективного выявления самых разных соединений в последние годы все более интенсивно рассматриваются олигонуклеотидные рецепторные молекулы – аптамеры. Описан ряд систем на основе аптамеров для детекции тяжелых металлов, но эти разработки сфокусированы на определении ионов ртути, свинца и кадмия. Поэтому исследование взаимодействий олигонуклеотидов с ионами сурьмы и создание аналитических систем на основе этих взаимодействий крайне актуальны.

Нами разработана микропланшетная колориметрическая система на основе ферментативного анализа для обнаружения ионов сурьмы. В предложенной системе используется каталитическая активность комплекса биотинилированных комплементарных аптамеров (поли-Т и поли-А) в присутствии катионов серебра, регистрируемая по образованию окрашенного продукта при окислении 3,3',5,5'-тетраметилбензидина. Иммобилизация комплекса комплементарных аптамеров осуществлялась с помощью высокоаффиного взаимодействия биотин-стрептавидин. Добавление к этой системе проб, содержащих ионы сурьмы, приводит к образованию ими комплекса с поли-А аптамером [5]. В результате каталитическая активность ингибируется и наблюдается обратная зависимость аналитического сигнала (оптической плотности продукта окисления при 650 нм) от концентрации сурьмы.

Взаимодействия ионов металлов с олигонуклеотидами охарактеризованы методом спектроскопии кругового дихроизма. Подобраны оптимальные условия – концентрации комплементарных аптамеров, стрептавидина и ионов серебра – обеспечивающие максимальное усиление каталитической активности. Высокая степень селективности выявления ионов сурьмы подтверждена сравнением воздействия на регистрируемый каталитический процесс других катионов – свинца, ртути, кадмия, меди, цинка, мышьяка, никеля, кобальта, хрома, олова и молибдена. Показано, что предложенный подход позволяет выявлять микрограммовые количества ионов сурьмы. Полученные результаты подтверждают возможности применения в аналитических целях селективных взаимодействий аптамеров с катионами тяжелых металлов

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00859).

Список литературы

1. *Zhang Y., Ding C., Gong D., Deng Y., Huang Y., Zheng J., Xiong S., Tang R., Wang Y., Su L. // Environmental Technology & Innovation, 2021. – V. 24. – № 102026.*
2. *Zheng J., Iijima A., Furuta N. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001. – V. 16 (8). – P. 812–818.*
3. *Correia F. O., Almeida T. S., Garcia R. L., Queiroz A. F. S., Smichowski P., da Rocha G. O.,*

Araujo R. G. O. // Environmental Science and Pollution Research, 2019. – V. 26 (21). – P. 21416–21424.

4. *Jabłońska-Czapla M, Szopa S. // Water Supply, 2015. – V. 16 (2). – P. 354–361.*
5. *Berlina A. N., Komova N. S., Zherdev A. V., Gaur M. S., Dzantiev B. B. // Applied Sciences, 2019. – V. 9 (22). – № 4782.*

РЕАГЕНТЫ-СОБИРАТЕЛИ НЕФТИ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА АКВАТОРИЯХ

В. А. Крысанова[1,2], Д. А. Санджиева[1,2], О. В. Кузнецова[1], Б. В. Убушаева[1,2]
Научный руководитель – д.х.н, профессор, академик РАН А. Г. Дедов[1,2]

[1]Российский Государственный Университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина г. Москва, проспект Ленинский, д. 65

[2]Институт нефтехимического синтеза РАН Москва, Ленинский проспект, 29, wiktoriakrs361212@gmail.com

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов представляют серьезную угрозу для окружающей среды. Несмотря на развитие технологий добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти и нефтепродуктов не обеспечивает достаточной защиты от нефтеразливов. Так, например, в мае 2020 года произошел разлив 20 000 т дизельного топлива в Норильске ввиду неисправности резервуара. По оценки Всемирного фонда дикой природы (WWF) он стал крупнейшим разливов на территории российской Арктики. В декабре 2022 года в США (штат Канзас) произошел разлив нефти в следствии аварии на трубопроводе Keystone. В ручей Милл-Крик попало около 14 тысяч баррелей нефти, что является крупнейшим разливом на последние 10 лет в США.

Большую часть нефти при ликвидации аварийных разливов на акваториях удаляют механическим методом, заключающийся в локализации боновыми заграждениями и сбором насосной техникой. Однако применение механического метода невозможно, если толщина нефтяной пленки составляет менее 1 мм. Решением данной проблемы может быть применение реагента-собирателя нефти. Реагент-собиратель нефти (РСН) – это реагент, наносимый по периметру нефтяного пятна на водную поверхность, стягивающий и увеличивающий толщину нефтяной пленки до 1 мм и выше [1]. На сегодняшний день существует только 2 коммерчески доступных импортных РСН, однако в их составе содержатся трудно разлагаемые компоненты.

Нами был синтезирован РСН на основе природного сырья и нетоксичных компонентов, относящихся к 4 классу опасности [2]. Целью работы являлось исследование способности разработанного РСН увеличивать толщину нефтяной пленки до толщины, превышающей 1 мм.

Эксперимент проводился в емкости, наполненной водой. Для имитации разлива нефть наносили на поверхность воды, и давали ей время растечься до равновесного состояния. Далее по периметру нефтяного пятна на водную поверхность наносили РСН, что приводило к уменьшению площади, и следовательно, к увеличению толщины нефтяной пленки (рис. 1). Для наблюдения влияния РСН на площадь нефтяного пятна использовалась видеокамера GoPro HERO 10. Толщина определялась путем деления площади нефтяного пятна на объем нефти. Для подсчета площади нефтяного пятна применялся графический редактор ImageJ.

Полученные результаты показали (табл. 1), что на 60-й минуте площадь нефтяного пятна сократилась в 20 раз, а толщина нефтяной пленки

Таблица 1. Результаты исследования влияния РСН на площадь и толщину нефтяной пленки

Показатель	Время, мин				
	0	1	10	30	60
Площадь нефтяного пятна, см^2	1516,9	81,6	78,5	76,6	75,2
Толщина нефтяной пленки, мм	0,1	1,9	1,9	2,0	2,0

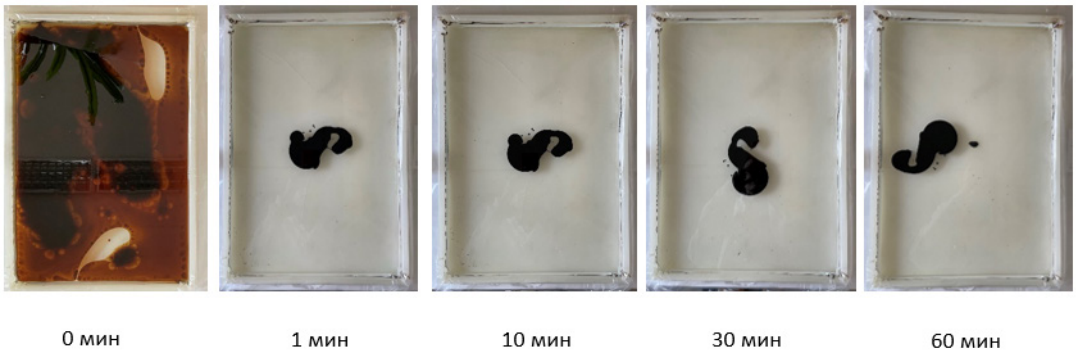


Рис. 1. *Влияние РСН на тонкую нефтяную пленку*

увеличилась с 0,1 мм до 2,0 мм. Таким образом, показано, что разработанный РСН увеличивает толщину нефтяной пленки до толщины, достаточной для механического метода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00410. Авторы благодарят АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ» за техническую поддержку.

Список литературы

1. *ASTM F3349-18. Standard Guide for Use of Herding Agents in Conjunction with In-Situ Burning, 2019. – 6 p.*
2. *Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».*

ПОЛУЧЕНИЕ ХИТОЗАНА ИЗ ЖИВОТНОГО СЫРЬЯ

Т. Е. Кусков[1,2], В. А. Бухтояров[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. М. Подгорбунских

[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Новосибирск, ул. Пирогова 2, t.kuskov@g.nsu.ru

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, podgorbunskikh@solid.nsc.ru

Хитин является природным биополимером, состоящим из звеньев N-ацетилглюкозамина, соединенных с помощью β-1,4-гликозидной связью. В природе хитин существует в виде трех полиморфных модификаций: α-, β- и γ-хитина. Структура α-хитина представлена полимерными цепочками, расположенными антипараллельно друг к другу. В структуре β-хитина цепи полимера расположены параллельно друг у другу. γ-Хитин, в свою очередь, является смесью α- и β-хитинов, то есть в структуре встречаются как параллельные, так и антипараллельные цепочки [1].

Хитозан представляет собой деацетилированное производное хитина, имеющее долю свободных аминогрупп (степень деацетилирования) более 50 %.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованиям хитозана из-за таких свойств, как биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность и низкая аллергенность. Данные свойства обеспечивают хитозану большое количество практических применений в пищевой и бумажной промышленностях, медицине, косметологии и многих других отраслях [2].

Целью данной работы является получение и характеризация хитозана из животного сырья, а также исследование процесса деацелирования хитина с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и потенциометрического титрования.

В качестве источников α- и β-хитина были использованы пчелиный подмор (*Apis Mellifera*) и хребты кальмаров (*Loligo vulgarus*).

Таблица 1. Химический состав исходного сырья

Образец	Влажн.,%	Зольность,%	Липиды, %	Белки, %	Углеводы,%
Подмор пчел	4,4+0,4	13,8+3,1	10,0+0,2	26,3+1,0	45,5+0,7
Хребты кальмара	8,4+0,7	2,4+0,5	n/a	36,3+1,4	52,9+0,6

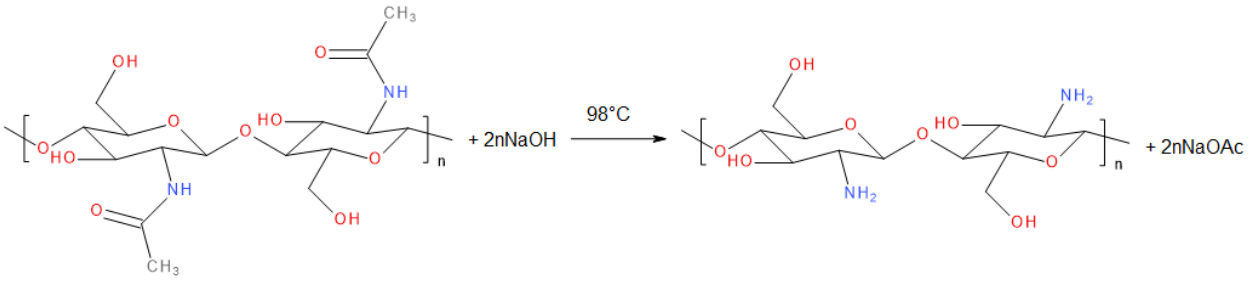


Рис. 1. *Схема реакции деацетилирования хитина*

Химический состав исходного животного сырья представлен в таблице 1. Содержание белков определялось с помощью метода элементного анализа на CHNS-анализаторе EA-3000 (HEKAtech GmbH, Германия). Определение содержания жиров в животном сырье проводилось с помощью исчерпывающей экстракции на аппарате Сокслета. Влажность образцов определялась на анализаторе влажности WPS 50 SX (RADWAG, Польша). Зольность образов определялась согласно ГОСТ Р 56881-2016.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Сканирующая электронная микроскопия проводилась на электронном микроскопе Hitachi TM1000 (Hitachi, Япония). Потенциометрическое титрование проводилось с помощью комплекта для автоматического титрования Титрион-1 (ЭЛЕКТРОНПРИБОР, Россия). Из подмора пчел и хребтов кальмара были выделены α- и β-хитины соответственно. Индекс кристалличности хитина рассчитывался по данным рентгенофазового анализа методом высот (метод Focher) [3].

Процесс деацетилирования α- и β-хитина с помощью 50 % раствора NaOH представлен на рисунке 1. Степень деацетилирования определялась по результатам потенциометрического титрования. Индекс кристалличности полученных образцов хитозана оценивался по разработанному в ходе исследования методу, описанному в работе [4].

Таким образом, был получен хитозан из животного сырья – подмора пчел и хребтов кальмара. Полученные образцы хитина и хитозана были изучены с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и потенциометрического титрования.

Список литературы

1. *Tsurkan M. V., et al. // Carbohydrate polymers, 2021. – V. 252. – 117204.*
2. *Cheung R. C. F., et al. // Marine drugs, 2015. – V. 13. – P. 5156–5186.*
3. *Focher B. // Carbohydrate polymers, 1990. – V. 12. – P. 405–418.*
4. *Podgorbunskikh E., Kuskov T., et al. // Polymers, 2022. – V. 14. – Iss. 20. – 4438. – https://doi.org/10.3390/polym14204438.*

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ ЦЕФАЛОСПОРИНОВОГО РЯДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. П. Кутузова

Научные руководители – к.т.н., с.н.с. М. Р. Сизых; д.т.н., заведующий лабораторией А. А. Батоева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, vasilina.kutuzova2000@mail.ru

Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, marisyz@binm.ru

Самыми опасными фармацевтическими препаратами, обнаруживаемыми в природных водах, являются антибиотики. Попадая в канализацию с продуктами жизнедеятельности человека и животных антибиотики и их метаболиты транзитом проходят через очистные сооружения, так как традиционно используемые биологические методы очистки не эффективны для их удаления [1]. Для минимизации поступления антибиотиков в водные экосистемы необходимо разрабатывать и внедрять новые методы очистки сточных вод. Наибольший интерес исследователей направлен на разработку комбинированных окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes), суть которых заключается в окислении загрязнителей высокореакционными активными формами кислорода (АФК), в частности сульфатными анион-радикалами, обладающими высоким окислительно-восстановительным потенциалом и имеющими меньшую чувствительность к pH. Наилучшие результаты достигаются при активации персульфата ионами переходных металлов и УФ-излучением [2]. При создании экономичной и экологически устойчивой технологии оптимальным решением может стать интеграция нескольких методов, в том числе с использованием возобновляемого ресурса – солнечной энергии.

Мировая пандемия КОВИД-19, привела к существенному увеличению объемов использования цефалоспориновых антибиотиков, в частности цефтриаксона. Так, по данным группы «Деловой профиль», годовой рост объема продаж цефтриаксона в России на январь 2021 года составил 382,4 % (относительно января 2020 года).

Целью данной работы являлось исследование каталитической деструкции цефтриаксона - антибиотика цефалоспоринового ряда), в железо-персульфатной системе при дополнительном воздействии квазисолнечного света.

Объектом исследования являлись модельные растворы натриевой соли цефтриаксона, приготовленные на дистиллированной воде (χ = 2 мкСм/см). Эксперименты проводили в проточном трубчатом фотореакторе с ксеноновой лампой – источником квазисолнечного света, при термостатирование (22 ± 2 °C) [3].

Экспериментально установлено, что цефтриаксон устойчив к излучению ксеноновой лампы в диапазоне pH = 3–9. С $K_2S_2O_8$ цефтриаксон не реагирует. Дополнительное облучение ксеноновой лампой увеличивает деструкцию цефтриаксона до 3 % ($[K_2S_2O_8]$ = 1 мМ). В железо-персульфатной системе (в темновых условиях) цефтриаксон окисляется достаточно быстро, однако реакция останавливается, вероятно в результате образования комплексов Fe с продуктами реакции. Облучение квазисолнечной лампой, приводит к существенному повышению степени деструкции (рис. 1).

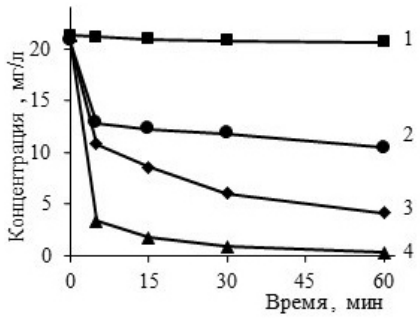


Рис. 1. *Деструкция цефтриаксона в различных окислительных системах: 1 – {$S_2O_8^{2-}$/ Solar}, 2 – {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$}, 3,4 – {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/ Solar}. Для 1, 2, 3: $[Fe^{2+}]$ = 0,05 мМ; $[S_2O_8^{2-}]$ = 0,5 мМ. Для 4: $[Fe^{2+}]$ = 0,1 мМ; $[S_2O_8^{2-}]$ = 1 мМ*

Практически полная деструкции цефтриаксона в окислительной системе {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/ Solar} достигается при концентрации реагентов: $[Fe^{2+}]$ = 0,1 мМ, $[S_2O_8^{2-}]$ = 1 мМ и времени обработки 180 минут. Установлено возникновение синергического эффекта (синергический индекс, рассчитанный по эффективности деструкции составил 1,5).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности с успехом использовать есте-

ственный солнечный свет для интенсификации процесса обезвреживания антибиотиков цефалоспоринового ряда в железо-персульфатной окислительной системе.

Список литературы

1. *Yu X., Tang X., Zuo J., Zhang M., Chen L., Li Z. // Sci. Total Environ., 2016. – V. 569–570. – P. 23–30.*
2. *Giannakis S., Lin K. Y. A., Ghanbari F. // Chem. Eng. J., 2021. – V. 406. – P. 127083.*
3. *Khandarkhaeva M. S., Batoeva A. A., Aseev D. G., Sizykh M. R. // Rus. J. of Appl. Chem., 2015. – V. 88. – № 10. – P. 1605–1611.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ

М. М. Литвинова, Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко

Научный руководитель – д.т.н., профессор, академик РАО Ю. Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», 31. marg32883@gmail.com

Целлюлоза – это ценный природный полимер, который получается как из древесины, так и из однолетних растений [1]. До последнего времени при получении целлюлозы и бумажной продукции в основном используют древесину как из хвойных так и лиственных пород, что приводит к массовым вырубкам лесов, что значительно ухудшает экологию. Для использования древесины в качестве сырья необходимо достичь её созревания, что осуществляется 80–100 лет [1].

Отдельные компании по заготовке древесины осуществляют сплошные рубки, без последующих необходимых посадок [2]. При заготовке древесины требуется сложное технологическое оборудование, которое вредит почвенному покрову, загрязняет почву и атмосферу. В связи с этими обстоятельствами в последнее время при производстве целлюлозно-бумажной продукции задумались о замене сырья из древесины на однолетние растения, среди которых: техническая конопля, мискантус, топинамбура, солома, и др. [2].

Использование однолетних растений в качестве сырья для получения целлюлозно-бумажной продукции имеет ряд существенных положительных особенностей, среди которых: однолетние растения готовы к использованию ежегодно, что сокращает время их созревания в отличие от древесины. Использование однолетних растений в качестве сырья не требует специфического оборудования. В однолетних растениях содержание лигнина в 2,5–3 раза меньше, чем в древесине, что может исключить химическую варку при производстве бумажной продукции [3]. Лигнин – сложное полимерное соединение, содержится в растениях. Структуру лигнина можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своей структуре напоминают арматуру, а лигнин, обладает высокой прочностью к сжатию как бетон. В технологии получения готовой продукции в целлюлозно-бумажном производстве одним из важнейших процессов является размол волокнистых полуфабрикатов, не зависимо от вида растительного сырья. следовательно, при использовании однолетних растений при получении целлюлозно-бумажной продукции важность процесса размола не умоляется, но требует дополнительных исследований при достижении необходимых показателей бумагообразующих свойств волокнистого сырья и физико-механических показателей готовой продукции. Размол необходим для таких качеств как: окончательное разделение пучков на волокна, разрушение первичных стенок волокон, ускоренное набухание, внешнее и внутреннее фибрилирование. Известно, что основным оборудованием при размоле волокнистых полуфабрикатов используется, как ножевые размольные установки, в числе которых, дисковые конические мельницы, а также зачастую используют и безножевой способ размола. Использование в качестве сырья однолетних растений требует дальнейших исследований в области размола волокнистых полуфабрикатов. Важным является посвятить исследования раз-

мола волокнистых полуфабрикатов безножевым способом. При ножевом размоле волокна целлюлозы укорачиваются, что негативно влияет на рециклинге такой продукции. Для более качественного помола учеными СибГУ им. Решетнёва на кафедре Машины и аппараты промышленных технологий предлагается использовать для размола установку для безножевого размола типа «Струя-преграда» [5].

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (номер темы FEFE-2020-0016).

Список литературы

1. *1Zhu H., Luo W., Ciesielski P. N., Fang Z., Zhu J. Y., Henriksson G., Himmel M. E., Hu L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices and Energy Applications. Chem. Rev., 2016. – 116 (16). – 9305–9374. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00225.*
2. *Нечипорчук О., Бельгасем М. Н., Брасс Ж. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances // In. Crops. Prod., 2016. – Vol. 93. – P. 2–25.*
3. *Рахманбердиев Г., & Муродов М. Разработка технологии получения целлюлозы из растений топинамбура пригодной для химической переработки. Экономика и инновационные технологии, (2), 91–101.*
4. *Алашкевич Ю. Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах [Текст]: дис. ... док. техн. наук: 05.21.03 / Ю. Д. Алашкевич. – Красноярск, 1987. – 361 с.*

СОРБЦИЯ АЦЕТОНА ОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

И. Ло, М. А. Пономарева, О. В. Черемисина
Научный руководитель – д.т.н., заведующая кафедрой общей и физической химии О. В. Черемисина
Санкт-Петербургский горный университет
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2, yinzhou_luo@mail.ru.

Развитие современных объектов химических и нефтехимических отраслей промышленности требует внедрения эффективных энергосберегающих технологий, минимизирующих образование различного типа отходов. Одним из базовых продуктов нефтехимической промышленности является ацетон, который широко используется в качестве растворителя, в том числе, в производстве лаков, взрывчатых веществ и лекарственных средств.

Ацетон представляет собой легко летучую жидкость, неограниченно смешивается с водой и легко поступает в окружающую среду. Пары ацетона, загрязняя атмосферный воздух, придают ему специфический запах. Нарушаются процессы самоочищения растительного покрова при попадании водного раствора ацетона в почву, изменяется общесанитарный режим водоемов.

Успешно используются адсорбционные технологии очистки атмосферного воздуха от ацетона [1]. Однако способы утилизации ацетона из водных сред являются недостаточно разработанными. Наиболее распространенными способами является утилизация органических растворителей методом сжигания в специальных печах, что не может обеспечить крупномасштабном характере очистки ацетон содержащих сточных вод.

Адсорбция органического растворителя из жидкой фазы имеет более сложный механизм по сравнению с адсорбцией из газовоздушной среды. Эффективность процесса определяется особенностями взаимодействия ацетона и воды с материалом сорбента, а также влиянием pH среды. Процесс сорбции может быть длительным во времени и зависеть от структуры поглощающего вещества.

В работе исследован процесс сорбции ацетона из водных сред с использованием ионообменных смол отечественного (АН-31) и китайского (D-403) производств. Слабоосновный анионит АН-31 содержит в качестве активной функциональной группы вторичные и третичные алифатические аминогруппы, макропористый хелатный анионит D-403 представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола с

Таблица 1. Сорбционные характеристики, рассчитанные с использованием модели Фрейндлиха

Анионит	Параметры			R^2
	k	n	ΔG, кДж/моль	
АН-31	2,522	0,907	–2,276	0,989
D-403	0,257	1,042	3,348	0,911

Таблица 2. Сорбционные характеристики, рассчитанные с использованием модели Дубинина-Радушкевича

Анионит	Параметры		R^2
	Γ_∞, моль/л	E, кДж/моль	
АН-31	0,174	11,185	0,976
D-403	0,039	10,788	0,901

активной функциональной группой в виде третичного атома азота.

Аниониты перед опытами переводили в хлоридную форму. Сорбцию ацетона изучали из модельных растворов, содержащих от 2 до 100 мг/л $(CH_3)_2CO$, со значением pH 4. Концентрацию органического вещества определяли фотометрическим методом с фурфуролом [2].

Установлено оптимальное соотношение объемов твердой и жидкой фаз, обеспечивающее наибольшую степень извлечения ацетона: т : ж = 1 : 4. Получены экспериментальные изотермы сорбции ацетона на смолах АН-31 и D-403 при оптимальном соотношении фаз.

Термодинамическое описание изотерм сорбции проводилось с использованием моделей Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Определены константы адсорбционного равновесия, изменения энергии Гиббса и величины полной сорбционной емкости. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

Согласно полученным результатам использование анионитов может обеспечить дополнительный эффект сорбции органического растворителя в процессе ионообменной очистке сточных вод. Сорбционная емкость D-403 ниже емкости анионита АН-31, что очевидно объясняется различием строения функциональных аминогрупп, участвующих в процессе сорбции ацетона.

Список литературы

1. *Wang H., Wang B., Li J., Zhu T. // Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. Sep. Purif. Technol., 2019. – 209. – P. 535–541.*
2. *Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – С. 276.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ЖЕЛЕЗНОГОРСКА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ

Э. В. Макаров, Д. А. Курицына, А. С. Желудков
Научный руководитель – доцент И. В. Фролова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск.

Золы и шлаки, образованные при сжигании различного рода топлива (угль, антрацит, сланец горючий) на тепловых электростанциях, являются одними из самых массовых побочных продуктов, занимая до 30 % объема в структуре промышленных отходов, а выделяемая площадь под хранение золошлаков может достигать более 25 тысяч гектар [1–2].

Тем не менее золошлаковые материалы могут использоваться как низкокачественное топливо, сжигаемое в пылевидном виде, материала для изготовления строительных смесей и

строительства автомобильных дорог, так как существенная часть песка, цемента и земельного грунта может быть заменена [3].

Если учитывать увеличивающуюся долю угля в энергетике, а так же малый уровень утилизации золошлаковых отходов, то возникают существенные проблемы с переполнением отвалов. Золошлаки легко переносятся ветровыми потоками на достаточно большие расстояния, из-за чего пыление золошлаковых отвалов оказывает отрицательное воздействие на окружающий мир не только вблизи отвала, но и на большом удалении от него [4]. Поэтому, переполнение мест хранения золошлаковых материалов в отсутствии их переработки является актуальной проблемой.

Целью данной работы являлось определение физико-механических свойств золошлакового метериала из Железногорска.

Для оценки степени дисперсности материала использовался ситовой анализ. Результаты анализа показали, что основная фракция материала имеет размер менее 0,1 мм и составляет 97,2 % от всей массы исследуемого материала, фракция (0,1–0,25) мм составила 2,5 %, остальные фракции составили менее 0,2 %.

При определении влажности материала использовался метод высушивания в сушильном шкафу. Площадь удельной поверхности определялась при помощи прибора Л. С. Соминского и Г. С. Ходакова (ПСХ-2). Значение истинной плотности определяли с помощью метода пикнометрического анализа по стандартной методике.

По результатам опытов были определены основные характеристики исследуемого золошлакового материала, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики золошлакового материала

Удельная поверхность, $см^2/г$	Влажность, %	Насыпная плотность, $г/см^3$	Истинная плотность, $г/см^3$
5093	0,63	1,10	3,57

Таким образом, по полученным данным можно сказать, что исследуемый материал принадлежит к классу высокодисперсных материалов. В дальнейшем материал может использоваться для производства в различных областях промышленности, но для этого требуется дальнейшее исследование его материального состава.

Список литературы

1. *Таскин А. В. Дисс. ... канд. хим. наук. Владивосток: Дальневосточный государственный университет, 2018. – 208 с.*
2. *Путилов В. Я., Луньков А. М., Фаткуллин Р. М., Коновалов В. К., Торхунов С. Ф. // Энергосбережение и водоподготовка, 2008. – № 3. – С. 35–38.*
3. *Артемьев В. Б., Силютин С. А., Шпирт М. Я. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М.: Горное дело, 2013. – 432 с.*
4. *Золотова И. Ю., Бобылев П. М. // ЭТАП: экономическая теория, анализ, практика, 2022. – № 2. – С. 71–93.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ РАСТВОРОВ U^{238} ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ФУЛЛЕРЕНОЛОМ. БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ

В. В. Медведев, А. А. Семенова
Научный руководитель – к.б.н., доцент ОЯТЦ А. С. Сачкова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, vvm54@tpu.ru

Загрязнение окружающей среды ураном диктует необходимость контроля концентрации этого элемента в природных водах до допустимых пределов [1].

Уран в виде ионов уранила практически необратимо связывается с сульфгидрильными группами аминокислотных остатков белков, что приводит к их инактивации.

Перспективными биоактивными агентами для снижения токсичности являются гуминовые вещества и фуллеренолы – нанообъекты природного и антропогенного происхождения.

В последнее время биолюминесцентный анализ стал не только одним из перспективных экспрессных методов биологического мониторинга водной среды [2], но и методом с помощью которого можно изучать механизмы снижения токсичности поллютантов [3]. В работе использовали люминесцентную систему двух сопряженных реакций, катализируемых ферментами NAD(P)H : FMN-оксидоредуктазой и люциферазой:

1. NADH, FMN-оксидоредуктаза

$$FMN + NADH \rightarrow FMNH \bullet H^- + NAD^+;$$

2. Люцифераза

$$FMNH \bullet H^- + RCHO + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow FMN + RCOOH + H_2O + h\nu$$

Данная система является моделью живой клетки по изменению данного параметра можно косвенно судить о состоянии организма.

Было исследовано влияния нитрата уранила на скорость окисления NADH – восстановителя люминесцентной системы двух сопряженных реакций, катализируемых ферментами NAD(P)H : FMN-оксидоредуктазой и люциферазой, а также исследованы механизмы снижения токсичности растворов U^{238} гуминовыми веществами и фуллеренолом – $C_{60,70}(OH)_{20–24}$.

Работа выполнена на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ ЭКРОС. Используемые реактивы: NADH; FMN, KH_2PO_4 и K_2HPO_4, Гуминовые вещества (ГВ, Гумат-80), азотнокислый уран; фуллеренол $C_{60,70}(OH)_{20–24}$ и комплекс реактивов аналитической биолюминесценции (КРАБ).

Проводили измерения скорости окисления NADH в реакционных смесях разного состава при длине волны 340 нм. Порядок реакции считаем псевдопервым. Расчет изменения скорости окисления NADH проводили по формуле: $V = -\Delta C / \Delta t$.

Влияние U^{238} на скорость окисления NADH изучали с использованием растворов различного состава. Добавление растворов нитрата уранила как к раствору NADH, так и к смеси NADH приводило к снижению скоростей процессов. Так, скорость автоокисления NADH снизилась в 2,26 раза (2,3 против $5,1) \cdot 10^{-7}$, (моль/л)·мин, а скорость биохимической реакции NADH + FMN в 2,6 раза (3,6 против 9,5). Известно, что в роль металла в используемой соли урана выполняет катион уранила $[UO_2]^{2+}$. Ранее, коллегами из Института биофизики СО РАН города Красноярска было показано, что уран приводит к снижению интенсивности биолюминесценции, что свидетельствует о его токсическом воздействии даже при малых концентрациях.

Стоит отметить, что и ГВ, и фуллеренол снижают токсичность раствора урана. Скорость взаимодействия NADH + FMN составляет 9,48, в то время как добавление раствора урана снижает ее до 3,6, но добавление $C_{60,70}(OH)_{20}$ ускоряет процессы до $7,02 \cdot 10^{-7}$, (моль /л)·мин, т. е. снижают токсический эффект в 2 раза. Для ГВ получена аналогичная тенденция, но снижение токсичности произошло в 1,7 раза. Снижение скорости процесса при добавлении растворов нитрата уранила может быть связано как с радиационными, так и с химическими механизмами токсического воздействия уранил-иона. Снижение токсического эффекта в присутствии ГВ или $C_{60,70}(OH)_{20–24}$, предположительно связано с тем, что ГВ и фуллеренол работают как катализатор внутренних окислительно-восстановительных процессов.

Таким образом, было определено влияние нитрата уранила на скорость биохимических процессов биолюминесцентой системы, катализируемой NAD(P)H : FMN-оксидоредуктазой и люциферазой. Показана перспективность использования ГВ и $C_{60,70}(OH)_{20–24}$ в качестве детоксикантов растворов нитрата уранила.

Список литературы

1. *Орумо К., Елохин А. П., Ксенофонтов А. И. // Глобальная ядерная безопасность, 2020. – Т. 35. – № 2. – С. 16–41.*
2. *Безруких А. Е., Есимбекова Е. Н., Кратасюк В. А. // Journal of Siberian Federal University. Biology, 2011. – Т. 4. – № 1. – С. 64–72.*
3. *Колесник О. В., Рожко Т. В., Лапина М. А., Соловьёв В. С., Сачкова А. С., Кадрышева Н. С. // MDPI. Bioengineering, 2021. – Т. 8. – № 194. – С. 1–13.*

ВОДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. А. Миклашевич
Научный руководитель – старший преподаватель ОЯТЦ А. А. Смороков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aam158@tpu.ru

Около 87 % мировой доли ванадия потребляет металлургическая промышленность. Ванадий имеет высокую химическую активность, благодаря которой его можно применять в различных промышленных отраслях, но основная химическая в виде производства красителей и получение катализаторов.

Каждый год при производстве серной кислоты образуется порядка 40 тысяч тонн отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК). Примерный состав катализаторов может варьироваться от 5 до 10 % V_2O_5, от 40 % до 60 % SiO_2 и до 10 % K_2O, а также содержит большое количество серы в различных формах (сульфаты, сульфиды и т. д.), но состав может изменяться в зависимости от производства и места добычи ванадия. Использованный ванадий, потерявший свою каталитическую способность безвозвратно переходит в сульфат ванадила ($VOSO_4$), в следствие этого ОВК захоранивают или складируют в отвалы. Попадая в окружающую среду, он окончательно теряет свою ценность и превращается в высокотоксичное вещество.

Вследствие этого важно выделить из отработанных катализаторов ванадий и вновь внедрить его в производство.

Для работы было использовано сырье, полученное после производства серной кислоты вблизи города Армянск. Состав катализатора представленный в таблице 1 определен при помощи рентгенофлуоресцентного анализа.

Навеску катализатора помещали в термостойкий стакан с предварительно подогретой на магнитной мешалке. Процесс проводился при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж) = 1 : 20; длительность процесса составляла 4 ч; температурный режиме варьировался от 80 до 90 °С. В процессе выщелачивания наблюдалось изменение цвета пульпы с светло-желтого в темный, предположительно из-за гидролиза железа (3+):

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$$

После фильтрации раствор обладает голубым цветом.

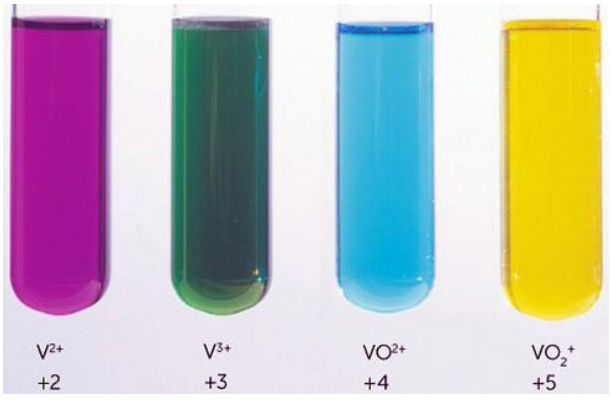


Рис. 1.

Таблица 1. Изначальный состав сырья в пересчете на оксиды

Соединение	V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	SO_3
массовая доля, %	4,95	43,85	3,42	6,44	42,06

На основании этого можно предположить о наличии в растворе соединения $VOSO_4$. Далее отфильтрованный осадок помещался в сушильный шкаф, просушивался при температуре 80 °С и взвешивался на аналитических весах.

По полученным данным около 85 % серы и 75 % калия удалось вымыть из катализаторов. Ванадий также частично перешел в раствор около 5–6 %. Водное выщелачивание имеет перспективное применение для удаления большого количества серы и калия из катализаторов, что облегчит дальнейшие стадии переработки.

Список литературы

1. *Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов. // Химия и технология неорганических материалов и веществ, 2011 г.*
2. *Безруков И. Я., Кляйн С. Э., Набойченко С. С. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства, Уральский государственный технический университет, 2000 г.*

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

А. Ю. Молотилова, М. А. Пономарева, Ю. А. Машукова, А. С. Сваволя

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой Общей и физической химии О. В. Черемисина

Санкт-Петербургский горный университет

199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2 molotilova.nastya@gmail.com

Предприятия, основная деятельность которых – производство титаносодержащей продукции, являются источником загрязнения окружающей среды. В процессе их работы образуется большое количество отходов, утилизация которых на сегодняшний день представляет из себя актуальную задачу экологического характера [1].

Одним из возможных решений данной проблемы может являться извлечение из отходов ценных компонентов с возможностью их повторного включения в технологическую цепь. Такой подход способен уменьшить оказываемое негативное воздействие на природную среду.

На данный момент отходы производства титановой продукции содержатся в кислотонакопителе. Его отрицательное воздействие на окружающую среду обусловлено низкими значениями pH сточных вод и высоким содержанием в них таких загрязняющих элементов, как Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S и Ti.

Соединения титана и железа способны образовывать при определенных условиях летучие соединения, поэтому прежде всего необходимо проводить очистку сточных вод именно от этих компонентов, что обеспечит возможность повторного использования серной кислоты для вскрытия минеральных концентратов.

В данном случае самым экологически безопасным является применение процессов сорбции. Среди достоинств этого метода – возможность работы при низких значениях pH без использования летучих растворителей и селективность в условиях сложносолевых систем.

Процесс сорбции титана и железа проводили из кислых растворов со значением pH = 0,3–0,5, моделирующих состав кислотонакопителя производства оксида титана. В качестве ионообменной смолы были выбраны представители отечественного производства (катионит КУ-2-8), а также катиониты Puromet™ MTS9580 и Puromet™ MTS9560, предварительно переведенные в H^+ форму.

Раствор сульфата титана (III) переводили в форму катионов титанила TiO^{2+} путем его контакта с воздухом. Железо в растворе находилось в форме комплексных катионов $[FeSO_4]^+$.

Экспериментально установлено оптимальное соотношение твердой и жидкой фаз. Для катионита MTS9560 соотношение составило 1 : 10, для смолы MTS9580 – 1 : 5, а для КУ-2-8 – 1 : 1.

По результатам исследования получены экспериментальные изотермы сорбции комплексных катионов $[FeSO_4]^+$ и титанил-ионов на катионитах КУ-2-8, MTS9580 и MT9560 при выбранном ранее соотношении фаз.

Термодинамическое описание изотерм сорбции проводилось на основании линеаризованного закона действующих масс.

По результатам термодинамических расчетов установлено, что наибольшей емкостью к обоим исследуемым ионам обладает катионит MTS9560. Данные по полученным термодинамическим и емкостным характеристикам представлены в таблице 1.

Также проводились исследования сорбции при совместном нахождении катионов $[FeSO_4]^+$ и TiO^{2+} в растворе. В этом случае происходило повышение предельной емкости ионообменных смол по отношению к комплексным ионам железа.

Использование ионообменных смол для извлечения полезных компонентов из токсичных отходов производства является наиболее экологически безопасным способом получения вторичных ресурсов. Такой метод позволит использовать полученную серную кислоту в основной технологии вскрытия концентратов, что является актуальной задачей с точки зрения мировой тенденции перехода к замкнутому технологическому циклу.

Таблица 1. Термодинамические и емкостные характеристики процесса сорбции ионов $[FeSO_4]^+$ и TiO^{2+} на катионите MTS9560

Катион	$\Gamma_{пред}$, моль/кг	K	$-\Delta G_{298}$, кДж/моль
$[FeSO_4]^+$	0,86±0,04	171,56±8,58	12,74±0,64
TiO^{2+}	0,89±0,04	(9,07±0,45) • 10^4	28,27±1,41

Список литературы

1. *Litvinova T. E., Suchkov D. V. // Mining Informational and Analytical Bulletin, 2022. – V. 6. – № 1. – P. 331–348.*

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕЙ БАРИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

М. А. Мудрых, А. А. Кудреватых
Научный руководитель – д.х.н., профессор ЮГУ Л. С. Клименко

Югорский государственный университет
628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, nine901@bk.ru

Экологическая система ХМАО-Югры на протяжении последних десятилетий испытывает серьезную антропогенную нагрузку из-за наличия крупнейшего в России нефтегазодобывающего комплекса. Нефтегазодобывающая отрасль включает в себя целый спектр загрязнителей: нефть и нефтепродукты, сточные и пластовые воды, буровые растворы и ряд химических элементов. Среди солей щелочных и щелочноземельных металлов самыми токсичными являются соединения бария. Барий часто встречается в высокоминерализованных пластовых водах нефтяных месторождений и его соли – наиболее трудноизвлекаемые компоненты солевых отложений [1]. В связи с этим развитие новых современных методов обнаружения и идентификации токсичных веществ, использующих недорогие портативные устройства для проведения экспресс-анализов в полевых условиях, приобретает особую актуальность.

Эффективными хемосенсорами на катионы щелочных и щелочноземельных металлов оказались краунсодержащие имины 1-гидроксиантрахинона, ранее нами синтезированные. Исследование их катион-рецепторных свойств показали, что при катион-индуцированном смещении прототропного таутомерного равновесия имин енамин в сторону иминной формы при комплексообразовании с ионами металлов происходит значительный спектральный отклик. Диапазон спектральных изменений увеличивается при введении в структуру хромофора электроноак-

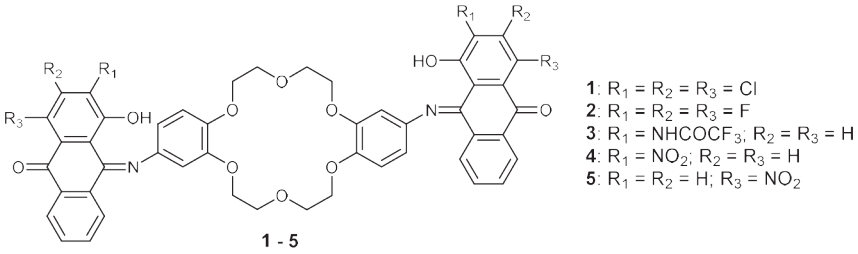


Схема 1.

цепторных заместителей по сравнению с незамещенным аналогом. Целью данного исследования является разработка простого эффективного метода определения солей бария с использованием хемосенсоров на основе краунсодержащих производных антрахинона.

С этой целью фотохимическим путем, аналогично методике [2], был синтезирован ряд соединений **1–5**, содержащих два хромофорных антрахиноновых фрагмента с электроноакцепторными заместителями (схема 1). Производное 18-краун-6-эфира было выбрано ввиду геометрического соответствия полости данного краун-эфира размерам катиона бария, что, безусловно, способствует процессу связывания катиона при образовании комплексов [3].

Спектрофотометрическим методом были изучены процессы комплексообразования полученных соединений **1–5** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в органических (ацетонитрил, ДМСО) и водно-органических средах. Для всех анализируемых соединений связывание катиона металла с атомами кислорода краун-эфирного фрагмента приводит к гипсохромному сдвигу и изменению формы полосы поглощения. Наибольший сдвиг наблюдался для соединений **3** и **5** (82 и 87 нм) при добавлении солей бария. Спектральные изменения легко определялись визуально, наблюдался контрастный переход цвета раствора от бордово-коричневого до светло-желтого («naked-eye» эффект). Полученные результаты показывают, что эти соединения могут быть использованы в качестве эффективных сенсоров на катионы Ba^{2+}.

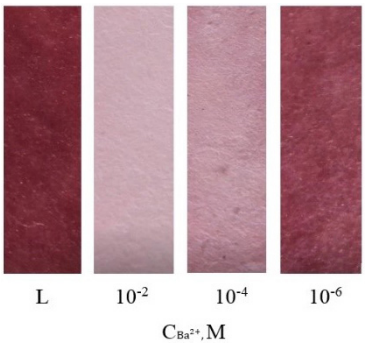


Рис. 1.

На основе соединения **3** нами были изготовлены и испытаны колориметрические тест-полоски (на бумажной основе). Изготовленные образцы при погружении в раствор соли бария мгновенно изменяли цвет от темно-бордового до светло-желтого в зависимости от концентрации определяемого иона. Для построения цветовой шкалы были приготовлены растворы, содержащие катионы бария в различной концентрации (10^{-2}–10^{-6} М).

Таким образом, в работе показана перспективность использования полученных соединений для визуально-тестового обнаружения солей бария в природных объектах.

Список литературы

1. *Доклад об экологической ситуации в ХМАО – Югре в 2021 г.: информ. бюл. – Ханты-Мансийск: НПЦ «Мониторинг», 2022. – 200 с.*
2. *Кудреватых А. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим., 2019. – № 3. – С. 623–627.*
3. *Ушаков Е. Н. и др. // Успехи химии, 2008. – Т. 77. – С. 39–59.*

СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В *Melilotus officinalis*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ ХМАО-ЮГРЫ

М. А. Мулюкин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. А. Бараненко

Сургутский государственный университет
628412, Сургут, пр. Ленина, д. 1, mulyukin_ma@mail.ru

Растения способны синтезировать большое разнообразие соединений, которые содержат один или более фенольных остатков. Фенольные соединения (ФС) являются важными и наиболее активными действующими веществами растительного происхождения, которые используются в качестве составляющих фармацевтических препаратов, ароматизаторов, красителей, биопестицидов и пищевых добавок, а также обладают противовоспалительными, антиоксидантными, антимикробными, противосудорожными и многими другими свойствами.

Известно, что *Melilotus officinalis* (L.) (донник лекарственный) имеет разнообразный химический состав, что подтверждается многочисленными исследованиями. В качестве преобладающих классов химических веществ можно привести следующие: тритерпеноиды, фенолкарбоновые кислоты, кумарины, флавоноиды, высшие жирные кислоты, а также присутствуют эфирные масла, жиры, танин и другие химические компоненты. Ввиду многообразия химического состава донник лекарственный традиционно использовали как ароматическое, смягчающее, успокаивающее, укрепляющее, тонизирующее, афродизиакальное, ветрогонное средство. Чайные травы или сами цветы применялись при простуде, слизистых, респираторных и желудочно-кишечных расстройствах [1].

В качестве объекта исследования использовали надземную часть *Melilotus officinalis*, собранного в период цветения на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Количественную оценку действующих веществ проводили по суммарному содержанию ФС в пересчете на галловую кислоту спектрофотометрическим методом с применением реактива Folin-Ciocalteu [2]. Для этого приготовили рабочие растворы галловой кислоты с концентрациями 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,08; 0,1 мг/мл. Построили градуировочный график и получили уравнение прямой: $y = 11{,}882x - 0{,}0067$ ($R^2 = 0{,}999$).

В ходе проведения эксперимента исследовали влияние различных условий экстракции на выход ФС: концентрация этилового спирта, размер частиц сырья и время нагревания (табл. 1).

Измельченное растение (0,5 мм) в количестве 1,0 г поместили в круглодонную колбу со шлифом вместимостью 250 мл и прилили 50 мл 20 %-ого этилового спирта. Колбу закрыли и взвесили с точностью ± 0,01 г. Нагрев проводили колбонагревателем с использованием обратного холодильника. По истечении времени экстракции (15 мин), колбу с содержимым охлаждали и доводили массу до первоначальной. Экстракт отфильтровали и разбавили в соотношении 1 : 9 (раствор А). К 0,5 мл раствора А прибавили 2,0 мл реактива Folin-Ciocalteu и 2,5 мл 7,5 %

Таблица 1. Влияние условий экстракции на выход ФС в мг/мл

Концентрация спирта, %		Размер частиц сырья, мм		Время экстракции, мин	
Вода	4,54	0,1	4,16	5	3,53
10	4,57				
20	4,74	0,5	4,59	15	4,50
30	4,55				
40	4,39	1,0	3,85	30	4,30
50	4,10				
60	3,75	2,0	3,66	45	4,29
70	3,08				
80	2,46	3,0	1,74	60	4,28
90	1,95				
95	1,59				

Na_2CO_3 (раствор Б), после чего убрали в темное место на 60 мин. Оптическую плотность раствора Б измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i при длине волны 765 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

В ходе эксперимента установлено, что при использовании в качестве экстрагента 20 %-го этилового спирта, наблюдался наибольший выход ФС. Это связано, по-видимому, с содержанием более полярных ФС в растительном сырье. Оптимальным размером частиц при измельчении растительного материала является 0,5 мм, поскольку при меньшем измельчении происходит слипание мелких частиц, что затрудняет проникновение экстрагента внутрь растительной клетки. После превышения времени экстракции в 15 мин, происходит незначительное снижение выхода ФС, что вероятно связано с их разрушением, при длительном воздействии температуры.

Список литературы

1. *Al-Snafi A. E. // J. of Pharmacy, 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 26–36.*
2. *Blainski A., Lopes G. C., Palazzo J. C. // Molecules, 2013. – Vol. 18. – № 6. – P. 6852–6865.*

ОСОБЕННОСТИ РОСТА И ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ НАКОПИТЕЛЬНЫХ ПИРИДИН И ХИНОЛИН РАЗРУШАЮЩИХ КУЛЬТУР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

И. В. Неволина
Научный руководитель – д.т.н., профессор кафедры ХТТ и ПЭ УрФУ Т. М. Сабирова
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ilonanewolina@mail.ru

Как источник загрязнения окружающей среды сточные воды коксохимического производства (КХП) относятся к числу наиболее опасных для природы среди промышленных сточных вод. Основными загрязняющими веществами сточных вод КХП являются органические соединения ароматического и полициклического ряда (фенолы, пиридин, хинолин, нафталин и др.), неорганические соединения (роданиды, аммонийные соли, цианиды, сероводород и др.), то есть, в основном химические соединения разной природы, характеризующиеся высокой токсичностью.

Несмотря на большой объем разработанных физико-химических способов обезвреживания и очистки сточных вод КХП, наибольшее распространение из них нашел биохимический способ очистки, заключающийся в окислительной деструкции загрязняющих веществ специально адаптированным биоценозом. В период развития и освоения этой технологии уделяли внимание и контролировали только деструкцию фенолов, роданидов и цианидов, биодеструкцию других веществ считали маловероятной.

По мере развития биотехнологии очистки сточных вод КХП было доказано, что бактериальные культуры могут подвергать глубокому окислению практически весь комплекс загрязнителей сложной структуры, содержащихся в сточной воде, включая полиароматические углеводороды (ПАУ). Однако процесс роста специфических бактерий и деструкции таких сложных загрязнителей характеризуется большой длительностью (несколько недель).

Цель настоящего экспериментального исследования было получение накопительных пиридиновых и хинолиновых культур, с перспективой обогащения биоценоза действующих биохимических установок (БХУ) КХП этими культурами и повышения степени очистки сточных вод КХП от пиридина и хинолина

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: получение пиридин и хинолин разрушающих накопительных культур бактерий в статических условиях; изучение продуктов их биодеструкции и особенностей жизнедеятельности как в одном субстрате, так и в условиях совместной жизнедеятельности с фенолразрушающей культурой. Для этого в

исследуемые системы добавлялся фенол (оксибензол), как основное загрязняющее вещество сточных вод КХП. В число решаемых задач исследований также входила оценка очередности деструкции компонентов двухсубстратных сред бактериальными культурами и определение скоростей окисления загрязнителей по отношению друг к другу.

Для получения накопительной культуры, способной разрушать пиридин, был использован активный ил лабораторного аэротенка, работающего на сточной воде КХП и исходном биоценозе БХУ КХП. Получение накопительной культуры было начато с исходной концентрации пиридина 200 мг/дм^3 с постепенным ее увеличением от пассажа к пассажу до 800 мг/дм^3.

Для разведения хинолин разрушающей культуры, использовали накопительную пиридин разрушающую культуру. Адаптация бактерий была начата с исходной концентрации хинолина в модельном растворе 150 мг/дм^3. Последующего увеличения концентрации не проводилось из-за низкой скорости роста культуры. Переход к культивированию с фенолразрушающей культурой был сделан при этой же концентрации.

Фенольная культура дополнительно не вносилась, чтобы создать преимущество для жизнедеятельности пиридиновой и хинолиновой культур, которые были получены из биоценоза БХУ КХП, содержащего фенольную культуру.

Установлено:

1. Биодеструкция как пиридина, так и хинолина, протекает с образованием аммонийного азота, что позволяет косвенным путем контролировать полноту их деструкции.

2. В статических условиях для окисления пиридина с 800 мг/дм^3 до следов требуется около 80 час при средней скорости окисления пиридина 100 мг/сутки. Для окисления хинолина с исходной концентрации 150 мг/дм^3 до следов требуется около 60 часов при средней скорости его окисления 21 мг/сутки.

3. В присутствие фенола окисление как пиридина, так и хинолина не начинается до его преимущественного окисления, что является закономерной очередностью в развитии бактериальных культур, зависящей от природы соединений: фенол – пиридин – хинолин.

КОМПЛЕКСНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЁМ ИХ АГЛОМЕРИРОВАНИЯ

Ю. В. Пасечников[1], Н. В. Тихонов[2]
Научный руководитель – к.т.н., доцент ИШНПТ В. В. Тихонов[1]

[1]Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30. pasechnikov@tpu.ru

[2]Кузбасский государственный технический университет
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя 28.

Согласно данным, приведённым в работе Л. М. Делицына и сотрудников [1], в СССР выпускали до 3,5 млн м^3 аглопорита в год. В РФ выпускается едва ли пятая часть этого объёма, что неоправданно мало. За рубежом производству заполнителей данного типа уделяется намного большее внимание. Запускаются производства пористых заполнителей из различных материалов: золошлаков тепловых электростанций, промышленных отходов, углистых глин и глинистых сланцев и т. д. Это позволяет предположить, что сырьём для производства аглопорита может стать практически любые алюмосиликатные материалы, содержание углерода в которых составляет около 10 %. Причём данное требование не является определяющим, так как алюмосиликатный материал (смесь материалов) может быть дошихтован углеродсодержащим материалом в необходимом количестве.

Такая «всеядность» производства аглопорита позволяет за один технологический передел утилизировать сразу несколько техногенных материалов, таких как угольная мелочь, обводнённые высокозольные шламы углеобогатительных фабрик и золошлаковые материалы ТЭЦ. Как правило, все эти материалы находятся в непосредственной близости друг от друга. Положительными факторами в данном случае являются как возможность использования обводнённых мелкодисперсных углей без необходимости их предварительного обезвоживания, так и отсутствие жёстких требований по химико-минера-

логическому составу золошлаковых материалов. По разным данным, в составе материалов, используемых в качестве сырья для производства аглопорита, может быть 20–60 % SiO_2, 15–45 % Al_2O_3, 2–35 % Fe_2O_3, 2–8 % CaO. Многие из них содержат вторичный энергоресурс в виде остаточного углерода, количества которого иногда достаточно для осуществления самоподдерживающегося термического синтеза.

Применение технологии аглопоритового обжига несет в себе дополнительные экологические и экономические преимущества, связанные с особенностями самого процесса. Так, технологические стадии подогрева, сушки, обжига и охлаждения осуществляются непосредственно внутри слоя шихты, без использования дополнительных устройств для подогрева сырья и охлаждения продукта. Горение топлива внутри обжигаемого материала обеспечивает прямой подвод тепла в зону реакции, прохождение газов сквозь слой гранулированной шихты резко увеличивает теплопередачу, а сам процесс обжига протекает при почти полном использовании тепла непосредственно в слое обжигаемой шихты. [2]. Так, температура в зоне синтеза по нашим данным находится в интервале 750–950 °С, а температура отходящих газов не превышает 80–100 °С и возрастает лишь в самом конце процесса обжига.

В НОЦ Н. М. Кижнера была проведена серия экспериментов с образцами кислых зол и золошлаковых материалов различного состава и места происхождения. Золошлаковые материалы, измельчённые до полного прохода через сито 1 мм и дошихтованные до содержания углерода 10 % обводнённой угольной мелочью каменных углей низшей степени метаморфизма (марки Д и Г) гранулировались и подвергались агломерационному обжигу в лабораторной установке периодического действия, при принудительном прососе воздуха по направлению снизу вверх. Результаты показали возможность получения пористых заполнителей по данной технологии из всех без исключения использованных сырьевых материалов при высокой сходимости результатов определения их физико-механических характеристик.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при использовании в технологии аглопоритового обжига на специальным образом доработанных агломашин с активной площадью 100–300 м^2, применяемых при агломерации руд, имеется возможность переработки всего объёма выхода золы ТЭС электростанции в востребованную продукцию - пористый заполнитель.

Список литературы

1. *Делицын Л. М., Кулумбегов Р. В., Рябов Ю. В., Петропавловская В. Б., Сульман М. Г. Перспективный метод утилизации золошлаковых отходов переменного состава на угольных электростанциях. // Экология и промышленность России, 2021. – Т. 25. – № 9. – С. 18–23.*

2. *Уфимцев В. М. Конструкционные обжиговые пористые заполнители на техногенном сырье. // Строительные материалы, технологии, оборудование XXI века, 2013. – № 5. – С. 25–29.*

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Е. Д. Помесячная, Л. А. Шестакова
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А. Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, edp8@tpu.ru

В результате работы предприятий ЯТЦ накоплены жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), представляющие собой иловые отложения (ИЛО), включающие железо (3–17 %), кремний (2,8–8,5 %), магний (1,0–2,8 %), кальций (0,2–3,2 %), натрий (0,7–1,9 %), фосфор (0,1–0,9 %), вода – остальное [1].

Применяемые способы утилизации и стабилизации ИЛО с переводом в устойчивые формы, которые препятствуют свободному перемещению радионуклидов (химические, сорбционные и др.), многостадийны, продолжительны, требуют высоких энергозатрат [2].

Перспективным является воздушно-плазменная переработка ИЛО в виде диспергированных ило-органических композиций (ИЛОК), в состав которых входит горючий органический компонент с адиабатической температурой горения ($T_{ад}$) не менее 1500 К [3].

На рис. 1 представлена зависимость Тад от содержания ИЛО и органического компонента – дизельного топлива (ДТ).

С применением программы «TERRA» получены значения в газообразной и конденсированной фазе равновесных смесей при протекании процесса утилизации в плазме ИЛО в формате ИЛОК-1 (15 % ДТ : 40 % ИЛО : 45 % Вода), $T_{ад} \approx 1500$ К.

На рис. 2 приведены равновесные составы конденсированных продуктов воздушно-плазменной утилизации ИЛОК-1 при входящих в состав долей воздуха 70 и 72 %.

Воздушно-плазменная утилизация ИЛОК-1 приводит при входящих в состав долей воздуха 70 и 72 % (а) к конденсированию оксидов различных металлов, в том числе двух оксидов железа (Fe_3O_4 и Fe_2O_3(c)), первый из которых является магнитным в отличие от второго.

Полученные результаты позволяют рекомендовать следующие параметры плазменной утилизации иловых отложений ЖРО с добавлением воздуха:

- состав ИЛОК (15 % ДТ : 40 % ИЛО : 45 % Вода);
- массовое отношение фаз (70 % воздух : 35 % ИЛОК);
- температура (1500 ± 100) К.

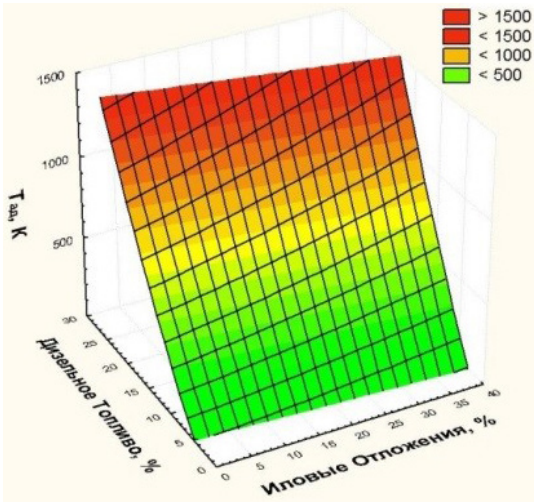


Рис. 1.

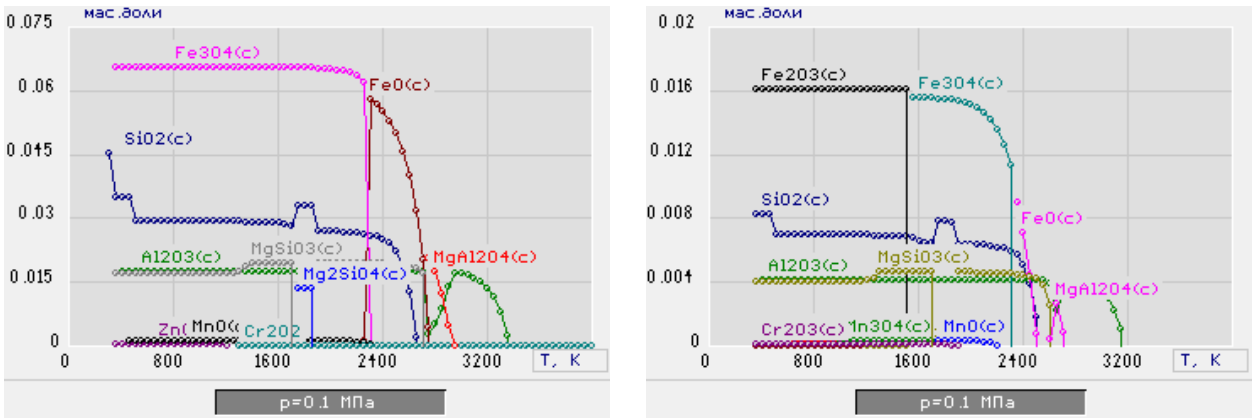


Рис. 2.

Список литературы

1. *Шингарев Н. Э. и др. Способы обращения с илами водоемов-хранилищ радиоактивных отходов. // Экология и промышленность России, 2000. – № 3. – С. 43–45.*
2. *Соболев И. А., Хомчик Л. М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – С. 75–78.*
3. *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.*

ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ ПИРОЛИЗА

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

Расширение возможности применение осадка сточных вод в качестве одного из компонентов органоминерального удобрения является одной из приоритетных задач на рынке вторичного сырья, исходя из объемов его образования.

Качественный состав осадка сточных вод различен и в некоторых случаях содержит подвижные формы тяжелых металлов, которые превышают допустимые нормы и ограничивают его использование. Для решения этой проблемы можно использовать технологию обезвреживания осадка сточных вод методом пиролиза, что предположительно снизит количественное содержание подвижных форм тяжелых металлов в осадке сточных вод при сохранении всех остальных значимых качественных показателей ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков».

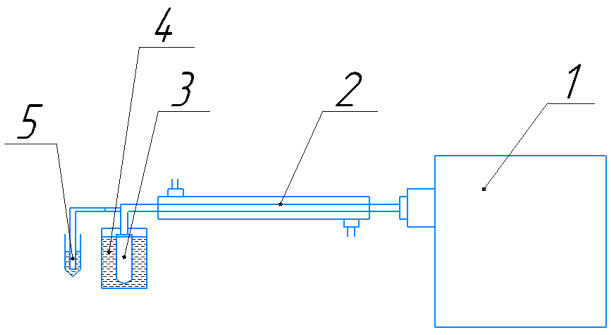
Одним из важных задач при использовании технологии пиролиза это подбор и обоснование оптимальной температуры.

«Высокотемпературный пиролиз (температура выше 800 °С) основным компонентом на выходе является пиролизный газ. Процентное соотношение образования твердого осадка составляет 35 %, который приобретает щелочную среду (pH = 10,17 ± 0,10 ед. pH) и удобрения на основе такого ила можно использовать только на сильно закисленных почвах»[1].

«Низкотемпературный пиролиз (температура 200–600 °С) характеризуется минимальным выходом пиролизного газа и максимальным выходом жидкого и твердого остатка. Биоугль, полученный посредством именно низкотемпературного пиролиза, имеет нейтральную среду (pH = 7,74 ± 0,10 ед. pH), полностью обезвоживается и обеззараживается, следовательно, может использоваться в производстве сельскохозяйственного удобрения» [1].

Пиролиз осадка сточных вод проводился в пиролизной печи, физическая модель которой представлена на рисунке 1, для сравнения показателей эффективности применения получившегося сырья использовался температурный диапазон от 300 °С до 800 °С, образцы 1 и 2 представлены с двух разных предприятий химической отрасли.

Процесс пиролиза одного из образцов, сопровождался активным выделением углекислого газа, о чем свидетельствует активные выделения светлого газа, другой – сопровождался



1 – пиролизная печь; 2 – холодильник; 3 – емкость для жидкого продукта; 4 – холодильник; 5 – газоотборник для пиролизных газов

Рис. 1. *Схема физической модели установки пиролиза*

активным выделением бурого газа, что свидетельствует о высоком содержании нитрат ионов в пробе осадка сточных вод.

«Полученный посредством пиролиза при температуре 400 °С биоуголь является достаточно устойчивым материалом и может консервировать и удерживать в себе питательные вещества длительное время, по сравнению с необработанным осадком сточных вод. Благодаря своей мелкопористой структуре биоуголь способствует улучшению качества почвы: повышает доступность питательных веществ, влагоемкость, катионнообменную способность и плодородность почвы, связывает углерод. Биоуголь является естественной средой обитания почвенных микроорганизмов» [2].

Список литературы

1. *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.*
2. *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.*

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ В 2022 ГОДУ

Я. Ю. Пушнина, А. А. Новикова, О. А. Голубцова, Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. Красноярский рабочий, 31, pushnina2002@mail.ru

Красноярский край богат водными ресурсами – реками, озерами, болотами, морями, подземными водами. Весной и летом реки многоводны, в зимний же период мелеют. Питание рек и пресных озер осуществляется за счет талых снеговых вод и дождевых осадков. В холодный период реки покрываются льдом, малые реки, пресные озера – промерзают.

Более половины водных богатств используется для производства энергоресурсов (Красноярская ГЭС, Майнская ГЭС), для орошения земель, рыболовства, судоходства, в промышленности. Большая нагрузка на водное богатство края без соблюдения экологических норм приводит к ухудшению качества воды, что ведет к изменению климата, флоры и фауны водоемов, заболеваниям проживающего населения. Поэтому мониторинг качества водных объектов актуален.

В настоящей работе была проведена оценка степени загрязнения природных вод Красноярского края по таким параметрам, как pH, содержание нитрат-ионов.

Исследуемые образцы водных объектов были отобраны в разных районах Красноярского края в мае-июле 2022 года и подготавливались к исследованиям, согласно [1]. Кислотность отобранных вод определяли потенциометрически (pH ± 2 %), содержание нитрат-ионов – фотоколориметрически ($[NO_3^-]$ ± 3 %) [2]. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Анализируя данные таблицы можно заключить, что значения pH в образцах воды исследуемых объектов соответствуют нормативным документам [3]. В то время как, завышенные показатели содержания нитрат-ионов в пробах (15 и 17) можно объяснить тем, что пробы воды отбирались в стоячей воде в летний период, когда происходило отмирание фитопланктона и повышалась активность нитрификаторов. Повышенное содержание нитрат-ионов указывает на загрязнение вод в прошлом.

Таблица 1. Результаты исследования проб воды рек, подземных вод Красноярского края в 2021 году

№ пробы	Расшифровка пробы	pH	Содержание нитрат-ионов, мг/дм^3
Нормативы, не более [3]		6–9	45,0
Реки			
1	р. Лисицин, Партизанский р-н	7,89	0
2	р. Морозов, Партизанский р-н	7,47	0
3	р. Ноек, Уярский р-н	7,14	17,17
4	р. Тертежка, Манский р-н	7,04	0
5	ручей Малый Имбеж, д. Островки, Партизанский р-н	7,75	26,66
6	Водохранилище д. Верхняя Есауловка, Манский р-н	7,57	0
7	р. Сушиновка, Уярский р-н	7,57	29,24
8	ручей Татарский, с. Шало, Манский р-н	7,83	0
9	р. Луковка, Уярский р-н	6,97	0
10	р. Шалинское, Манский р-н	7,83	9,59
11	р. Айран, Емельяновский р-н	8,82	0
12	р. Малая Камарчага, Манский р-н	7,77	19,41
13	р. Камарчага, Манский р-н	6,33	0
14	р. Тюлюп, с. Кияй, Манский р-н	7,48	2,69
Озера			
15	Мельников Ключ, Манский р-н	7,47	48,21
16	Запасной Имбеж, Партизанский р-н	7,51	30,79
17	Устюг, Емельяновский р-н	7,43	93,55
18	Новомихайловка, Партизанский р-н	7,27	40,42

Список литературы

1. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. – Л. : Гидрометеоиздат, 1977. – 542 с.*
2. *Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.*
3. *ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М.: Минздрав России, 2003. – 214 с.*

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОД ОТ ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОУГОЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

В. В. Сергеев, Г. А. Рукин

Санкт-Петербургский горный университет
sergeev.spmi@yandex.ru

Сорбционная очистка сточных вод от соединений хрома является актуальным и активно развивающимся направлением исследований. В тоже время отмечается отсутствие сорбентов, сочетающих в себе высокую эффективность и экономическую доступность, а также возможность применения в промышленных условиях.

Таким образом, схема очистки сточных вод от соединений хрома, в которой сперва осуществляется восстановление Cr(VI) до Cr(III) с использованием восстановителей с невысокой стоимостью и последующей сорбцией образующихся кислых растворов с применением дешевых сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью, может оказаться более эффективной.

Изучение термодинамических параметров физико-химического процесса является необхо-

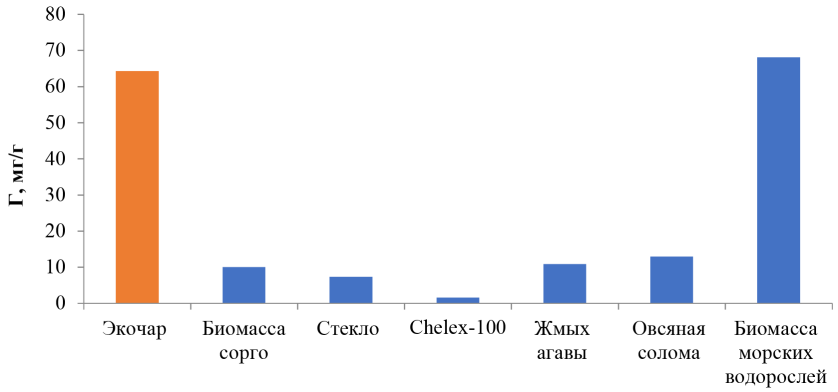


Рис. 1. *Сравнение сорбционной емкости сорбента Экочар по отношению к трехвалентному хрому с ближайшими аналогами при температуре T = 298 K*

димым критерием обоснования оптимальных условий сорбционного извлечения и разделения элементов.

Данное исследование направлено на оценку эффективности применения биоуглеродного материала «Экочар», полученного в результате быстрого пиролиза (5,5–6,1 МВт, 1000 °С) отходов содержания сельскохозяйственной птицы АО «Птицефабрика Роскар» для очистки водных растворов от соединений хрома на основании полученных физико-химических показателях сорбционного процесса.

Химический состав исходного материала определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра Epsilon 3 PANalytical. Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Микрофотографии сорбента были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 Thermo Fisher Scientific. ИК-спектры образцов были получены с использованием Фурье-спектрометра инфракрасного Nicolet 6700, работающего в диапазоне 25000–20 $см^{-1}$; разрешением до 0,09 $см^{-1}$ и скоростью сканирования 75 скан/сек.

Исследование процесса сорбции Cr(III) из кислого раствора сульфата хрома(III) в статических условиях проводилось с использованием модельных растворов. При определении констант сорбционного процесса применялся метод переменных концентраций при неизменном значении pH = 2,67 и соотношении фаз Ж:Т = 125. Сорбцию проводили при температурах Т, равных 298 и 318 К в интервале концентраций Cr^{3+} 0,002–0,020 моль/кг.

Взяв за основу линейную форму уравнения Ленгмюра, рассчитаны основные термодинамические функций состояния системы: $\Delta_r G_{298}^0$ = –19,2 ± 0,4 кДж/моль, $\Delta_r G_{318}^0$ = –26,4 ± 0,5 кДж/моль, $\Delta_r H_T^0$ = 87,8 ± 0,6 кДж/моль, $\Delta_r S_T^0$ = 359,2 ± 0,8 Дж/(моль·К), обуславливающие прочное хемосорбционное взаимодействие. На основании полученных ИК спектрах сорбционного материала выдвинуто предположение об образовании хелатных комплексов гидролизованными ионами хрома с вовлечением карбоксильных групп и простых эфирных связей. С использованием модели Ленгмюра определены значения статической сорбционной емкости сорбента (Г), 68,8 ± 0,2 мг Cr(III)/г и 87,5 ± 0,3 мг Cr(III)/г при температурах Т = 298 К и Т = 318 К, соответственно. Данные значения гораздо выше, чем у ближайших аналогов, представленных отходами производства, что делает данный материал перспективным в использовании в качестве сорбента для очистки кислых сточных вод от соединений Cr(III) (рисунок 1).

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ УЛАВЛИВАНИЯ CO_2 ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПРОЕКТОВ

Л. А. Сметанина[1,2]
Научный руководитель – к.т.н. В. А. Колмогорова[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина, 30

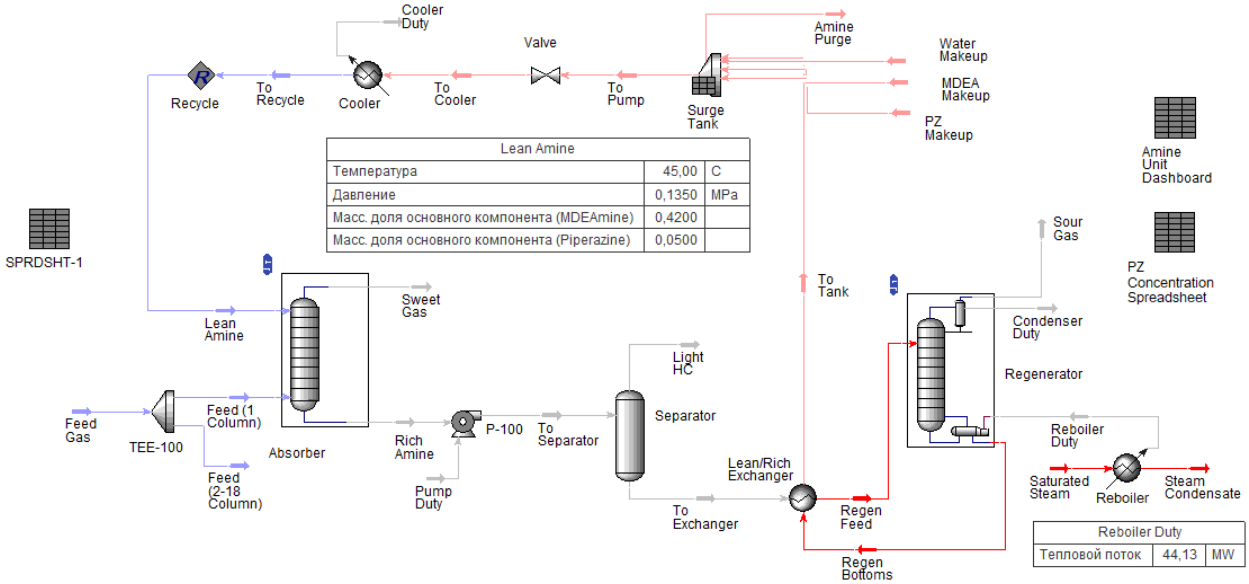
[2]АО «ТомскНИПИнефть»
г. Томск, ул. Мира, 72

В связи со вступлением в силу Федерального закона № 296-ФЗ [1], перед всеми российскими нефтегазодобывающими компаниями стоят вопросы декарбонизации производства. При условии 95 % полезного использования ПНГ основной вклад в выбросы парниковых газов на месторождениях вносит собственная генерация электроэнергии [2], наиболее распространенным вариантом которой на промысле является ГТЭС.

ГТЭС в качестве источника выбросов парниковых газов, характеризуется рядом особенностей, оказывающим существенное влияние на применимость существующих методов улавливания CO_2 из потока дымовых газов [3]. Так, низкое содержание CO_2 (3,5 % об.) делает невозможным применение мембранных технологий. Низкое давление дымовых газов (P = 2,5 кПа изб.) ограничивает применение адсорбционных технологий, поскольку требуется значительное повышение давления дымовых газов, что нерационально в связи с ростом потребляемой электрической мощности. Высокий расход дымовых газов (до 76 млрд. м^3/год) исключает возможность применения технологии криогенного разделения. Таким образом, единственной применимой технологией улавливания CO_2 является абсорбционная очистка дымовых газов.

Выбор типа абсорбции осуществляется исходя из значений парциального давления CO_2 в сырьевом и очищенном потоках:

- Парциальное давление CO_2 в сырьевом потоке: 0,035 атм. (3,5 % об. при атмосферном давлении).
- Парциальное давление CO_2 в очищенном потоке: 0,00175 атм. (0,175 % об. при атмосферном давлении).



Lean Amine		
Температура	45,00	C
Давление	0,1350	MPa
Масс. доля основного компонента (MDEAmine)	0,4200	
Масс. доля основного компонента (Piperazine)	0,0500	

Reboiler Duty		
Тепловой поток	44,13	MW

Feed Gas		
Температура	45,00	C
Давление	0,1350	MPa
Моляр. доля основного компонента (CO2)	0,0357	
Моляр. доля основного компонента (H2O)	0,0768	
Моляр. доля основного компонента (Nitrogen)	0,7425	
Моляр. доля основного компонента (Oxygen)	0,1449	

Sour Gas		
Температура	48,89	C
Давление	0,2324	MPa
Моляр. доля основного компонента (CO2)	0,9482	
Моляр. доля основного компонента (H2O)	0,0513	
Моляр. доля основного компонента (Nitrogen)	0,0004	
Моляр. доля основного компонента (Oxygen)	0,0001	

Temperature
more than 88.00 C
68.00 C to 88.00 C
48.00 C to 68.00 C
28.00 C to 48.00 C
less than 28.00 C

Рис. 1. *Схема процесса улавливания CO_2*

Исходя из значений парциального давления [3], наиболее подходящей технологией улавливания CO_2 является химическая абсорбция, моделирование которой было выполнено в ПО Aspen Hysys. В качестве абсорбента, согласно рекомендациям [4], использовался раствор МДЭА 42 % (масс.) с присадкой пиперазина 5 % (масс.), что позволило добиться 95 % улавливания CO_2.

Схема процесса улавливания представлена на Рисунке 1.

Стоит отметить, что высокий расход дымовых газов обуславливает повышенный расход амина (до 42 тыс.т/год), а также повышенные затраты тепловой энергии на его регенерацию (~44 МВт). При этом высокое содержание кислорода в дымовых газах (до 14,5 % об.) способствует быстрой деградации аминового раствора.

Таким образом, химическая абсорбция CO_2 растворами аминов на сегодняшний день является единственным доступным методом улавливания CO_2 из потока дымовых газов, требующим дальнейшей оптимизации с целью повышения стабильности абсорбентов, снижения энергозатрат процесса и повышения его эффективности.

Список литературы

1. *Федеральный закон № 296-ФЗ от 01.06.2021 г. Об ограничении выбросов парниковых газов, 2021. – 8 с.*
2. *Декарбонизация в нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России. – Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО. – Март 2021. – 158 с.*
3. *Pascal Barthe, Michel Chaugny, Serge Roudier, Luis Delgado Sanco. Best Available Techniques (BAT). Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas // Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. Integrated Pollution Prevention and control, 2015. – 719 p.*
4. *Захаревич Ю. С., Эрикссен К. И. // Журн. «Нефтяное хозяйство», №09/2022. – С. 137–141.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА

Я. Р. Сметанина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ИЯТШ ТПУ Ю. В. Передерин

Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, yrs4@tpu.ru

В современном мире одной из важнейших и сложно решаемых задач является удаление токсичных химических веществ из различных радиохимических отходов. Для решения данной проблемы нужно создать простой и безопасный продукт, который подойдет как различным промышленностям, так и частным покупателям. Справиться с этой задачей могут аппараты, образованные природным путем из биосферы, которые способны обеспечить деактивирование различных радиоактивных отходов.

Гуминовые вещества (гуминовые кислоты и фульвокислоты) – натуральные высокомолекулярные вещества, полученные в экосистеме (почвах, торфах, углях, природных водах) в результате модификаций отмершей биомассы.

В свою очередь, гуминовые кислоты – это обширная группа гуминовых веществ, которые обладают способностью растворяться в щелочах и не растворяться в кислотах.

Актуальность данной темы заключается использовании гуминовых кислот в качестве ресурса для создания сорбентов, которые можно употребить для переработки радиоактивных отходов.

В данной работе предложен метод анализа торфсодержащего сырья с целью получения гуминовых кислот. Были рассмотрены характеристики гуминовых кислот, изучен роторно-пульсационный аппарат для переработки торфа.

Для выполнения процесса была изучена методика осаждения гуминовых кислот, а также определен их выход в образцах при различном добавлении объема перекиси водорода.

Так же по полученному графику зависимости среднего значения выхода гуминовых кислот от объема перекиси водорода можно сделать вывод, что наибольший выход гуминовых кислот виден при большем объеме добавления перекиси водорода и при большей мощности работы роторно-пульсационного аппарата (рисунок 1).



Рис. 1. *Зависимость среднего значения выхода ГК от объема перекиси водорода*

Список литературы

1 *Волков И. В. Реакции микроэлементов с гуминовыми кислотами как основа сорбционной дезактивации и очистки техногенных отходов: дис. кандидата хим. наук: 02.00.04 / И. В. Волков. – Е. 2016. – 164 с.*

2 *Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А. И. Попов, под ред. Е. И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.*

3 *Перминова И. П. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. д-ра хим. наук: 02.00.02 / И. В. Перминова. – М., 2000. – 359 с.*

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ БУРЫХ УГЛЕЙ

В. А. Снегирев, Т. М. Сабирова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. М. Сабирова
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, hti@urfu.ru

Большинство золошлаковых отходов (ЗШО), образующихся при сжигании энергетоплива (угля), состоят, в основном, из оксидов кремния и алюминия. В зависимости от способа, режима и температуры сжигания угля ЗШО могут содержать и недожженную часть органического вещества [1], структура которого может существенно отличаться от исходной. Как установлено в работе [2], дожигание частиц ЗШО бурого угля, предварительно измельченных до крупности менее 0,5 мм при температуре 500 °С без доступа кислорода воздуха, обеспечивает практически полное бактериальное выщелачивания РЗЭ из ЗШО. Кроме этого доказано, что выбранный температурный интервал дожигания ЗШО практически не влияет на сублимацию таких ценных элементов, как скандий.

Целью данной работы была экспериментальная отработка способа биовыщелачивания РЗЭ из ЗШО отходов бурых углей методом многократного пассажирования.

Предметом исследования были дожженные и недожженные ЗШО азейских бурых углей Тулунского АБК, содержащие 638 г/т различных РЗЭ. После дожигания содержание РЗМ увеличилось до 655,25 г/т при потере массы ЗШО в среднем около 3,15 %.

Объектом исследования был способ биовыщелачивания РЗЭ из ЗШО азейских бурых углей.

Для экспериментов по бактериальному выщелачиванию на среде Денисова была получена накопительная культура бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*, адаптированная к росту на ЗШО. Для получения биомассы питательный субстрат с культурой *Acidithiobacillus*

Таблица 1. Результаты выщелачивания РЗМ из ЗШО в жидкую среду

№ пассажа	Отбор проб, сутки	Содержание ЗШО, %	Необожженные ЗШО		Обожженные ЗШО	
			Содержание РЗЭ, мг/л	Выход, %	Содержание РЗЭ, мг/л	Выход, %
1	3, 5, 7	20	14,90	29,19	22,74	44,18
2	10, 14	22	22,15	39,45	32,15	56,38
3	17, 21	24	25,99	42,43	52,99	84,88
4	24, 28	26	29,62	44,46	59,12	87,14
5	30, 35	28	32,10	44,92	66,35	92,61
6	38, 42	30	30,98	40,46	66,32	85,38

ferrooxidans помещали в колбы Эрленмейера, и при окислении железа добавляли в него соли сернокислого Fe^{2+} (2 % по объему) при перемешивании с использованием шейкера-инкубатора с числом оборотов 250 в мин. Температура эксперимента 30 °С. Протекание процесса оценивали по приросту биомассы по белку (0,315 г/л) и числа клеток – $1{,}12 \cdot 10^8$.

Для отработки оптимальных условий бактериального выщелачивания использовали метод порционных добавок в одну и ту же среду (метод многократного пассажирования). Эксперимент был начат с выделения накопительной культуры из отработанной среды Денисова. Для этого биомассу бактерий с твердой тонкодисперсной частью среды, отделяли центрифугированием от жидкой части субстрата и использовали в качестве культуры в последующих экспериментах биовыщелачивания

Условия эксперимента: биомассу бактерий добавляли к 20 %-ной пульпе ЗШО, содержащей заданное количество биогенных элементов и доводили pH до 3. Период очередной добавки 2 % (масс.) ЗШО в среду (без добавки соли железа Fe^{2+}) определяли по стабилизации содержания железа Fe^{3+}, что составляло обычно около 7 суток (таблица 1).

Таким образом, из результатов экспериментальных данных (табл. 1), оптимальное для биовыщелачивания содержание ЗШО составило 28 % как для обожженных ЗШО, так и необожженных ЗШО. Однако, как и следовало ожидать эффективность извлечения РЗМ из обожженных ЗШО выше почти на 48 % и достигает 92,61 %.

Список литературы

1. *Пантелеев В. Г., Ларина Э. А., Мелентьев В. А. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие. Ленинград: Энергоатомиздат, Ленингр. отделение, 1985. – 243 с.*
2. *Снегирев В. А., Сабирова Т. М., Юрк В. М. // Сб. ст. III Всероссийской научно-практич. конф. «Современные тенд. развития химич. пром. экологии и эколог. безопасн. – Санкт-Петербург, 2022. – С. 66.*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

Е. А. Тиссен
Научный руководитель – к.х.н., лаборант-исследователь В. Б. Харитонцев
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»
625003, Тюменская область, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6, e.a.tissen@utmn.ru

Данная работа посвящена каталитическому пиролизу полиэтилена (ПЭ) на катализаторах HFER, HBEA, HZSM-5 с различной плотностью кислотных центров (SAR-30, SAR-55, SAR-80) и глины. Процессы пиролиза и каталитического риформинга пластмасс являются перспективными способами переработки отходов, поскольку данные процессы могут превращать полимеры в устойчивые соединения. Использование катализаторов снижает энергетические затраты и дела-

ет процесс термического разложения пластмасс более коммерчески применимым в сравнении с классическим пиролизом.

Максимальную эффективность для процесса пиролиза проявили HBEA и SAR-80, а минимальную HFER и глинистый образец (ГО) (рис. 1). Эффективность цеолитов можно объяснить их пористой структурой с оптимальным объёмом пор, а также высокой Льюисовской кислотностью [1]. HFER имеет слишком малый поровый объем, вследствие чего пиролиз происходит преимущественно на поверхности, а не

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов

Катализатор	SiO_2/Al_2O_3	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	S_{micro} (m^2/g)	Общая кислотность (μmol/g)	$[B]^b$ (μmol/g)	$[L]^c$ (μmol/g)
HBEA	25	455±7,54	0,244	–	1133	692	441
SAR-30	30	335,96±7,26	0,116	236,06	1264	1013	251
SAR-55	55	369,06±8,46	0,110	222,56	758	574	184
SAR-80	80	353,23±8,46	0,110	219,44	506	392	114
HFER	20	255±3,23	0,130	–	703	683	20
Глинистый образец	–	76,90±0,17	0,004	9,83	57,6	5,8	51,8

$[B]^b$ – бренстедовская кислотность; $[L]^c$ – льюисовская кислотность.

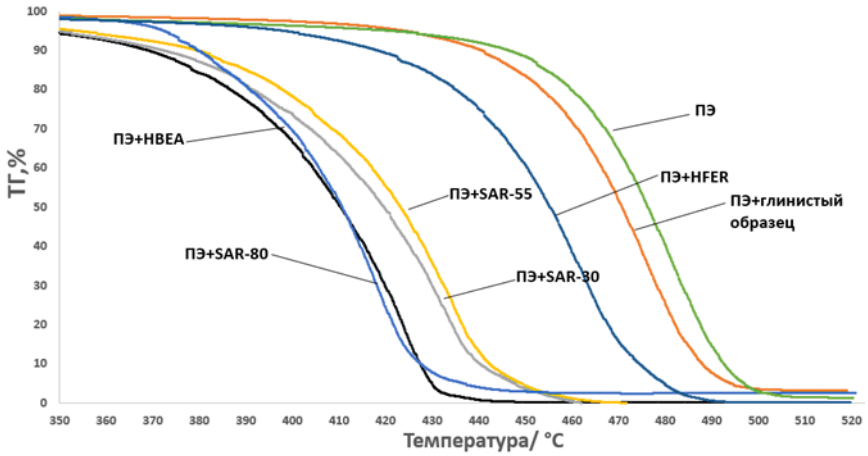


Рис. 1. *Термогравиметрические кривые разложения ПЭ в присутствии катализаторов*

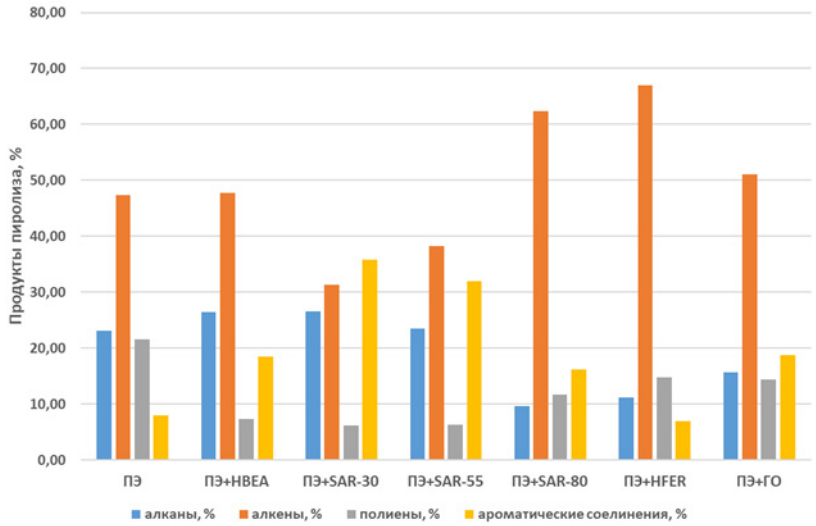


Рис. 2. *Распределение продуктов термического разложения ПЭ в присутствии катализаторов*

внутри структуры. У ГО малые значения удельной площади поверхности и общей кислотности, что сказывается на низкой эффективности данного образца для процесса каталитического пиролиза ПЭ.

Для всех исследуемых образцов (смесь катализатора и ПЭ 1 : 10) в продуктах термического разложения в основном преобладают легкие олефины. Исключениями стали образцы, содержащие SAR-30 и SAR-80, в составе продуктов которых преобладают ароматические соединения (рис. 2), что объясняется преобладанием кислотных центров Бренстеда. Поскольку данная кислотность отвечает за способность катализаторов стимулировать реакции крекинга и ароматизации [2]. Следовательно, цеолитные материалы с высокой Бренстедовской кислотностью могут быть рекомендованы для получения преимущественно ароматических соединений.

Список литературы

1. *He Y., Chen J., Li D., Zhang Q., Liu D., Liu J, Ma X., Wang T. // Energy, 2021. – V.223.*
2. *Inayat A., Inayat A., Schwieger W., Sokolova B., Lestinsky P. // Fuel, 2022. – V. 314.*

УТИЛИЗАЦИЯ РАФИНАТОВ ПЕРЕРАБОТАННОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВО ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННЫМ СПОСОБОМ

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

В процессе переработки отработавшего ядерного топлива после экстракционного цикла образуются отходы переработки (ОП ОЯТ) в виде водных нитратных растворов (рафинатов), который включает в себя: 18,00 % HNO_3, 0,07 % Fe, 0,11 % Nd, 0,10 % Mo, 0,06 % Y, 0,058 % Zr, 0,04 % Na, 0,039 % Ce, 0,036 % Cs, 0,031 % Co, 0,026 % Sr, все остальное является водой.

По имеющейся технологии концентрация ОП ОЯТ происходит путем выпаривания. Размещение происходит в баки из нержавеющей стали, которые оправляют на длительное хранение, где не предусматривается повторное использование ценных металлов.

Предлагается использовать поток из воздушно-плазменной (ВП) смеси в виде диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР) с органическим компонентом (спирты, кетоны), который содержит адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) не менее 1500 К для переработки ОП ОЯТ. [2]. На рис. 1 представлено влияние содержания ОП ОЯТ и

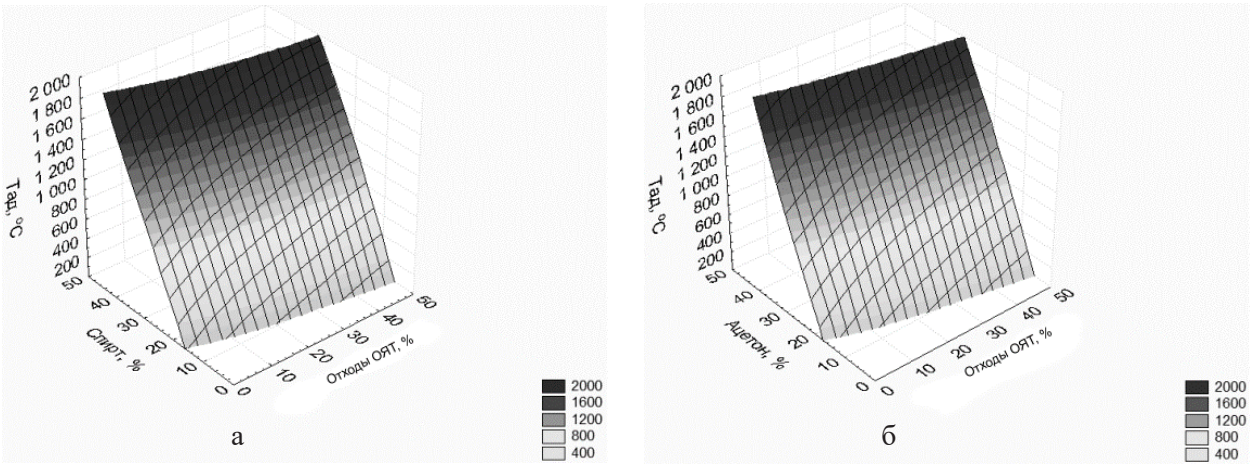


Рис. 1. *При содержании в основе этанола (а) и ацетона (б), показано влияние содержания ОП ОЯТ на $T_{ад}$ ВОНР*

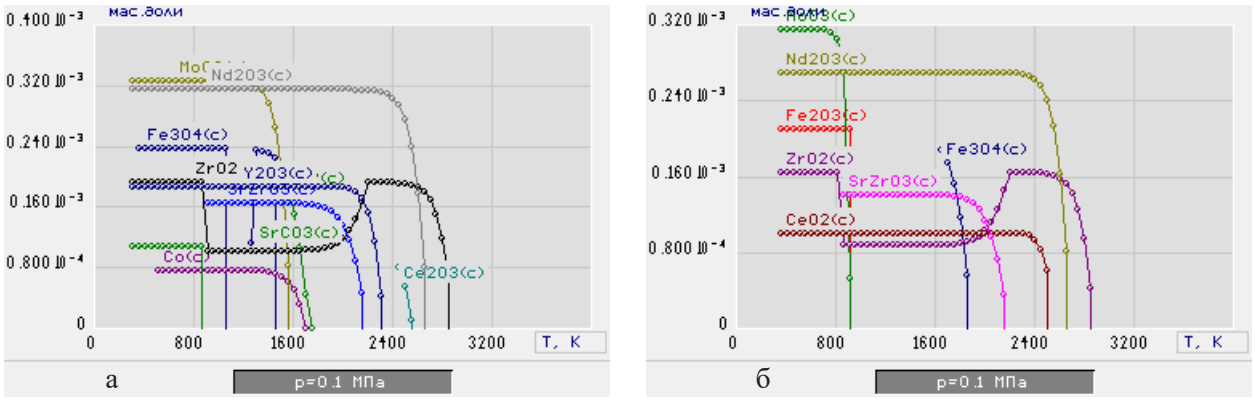


Рис. 2. *При массовой доле воздуха 65 % (а) и 70 % (б), показано влияние температуры на равновесный состав продуктов раствора ВОНР-1, полученный при использовании ВП утилизации ОП ОЯТ*

органического компонента на $T_{ад}$ ВОНР на основе этанола (а) и ацетона (б).

На рисунке 2 изображены результирующие составы ВП утилизации ОП ОЯТ основных продуктов равновесия, представленных в виде раствора ВОНР-1 ($T_{ад} \approx 1500$ К) на основе ацетона (содержание ОП ОЯТ – 65 %, содержание ацетона – 35 %), где массовая доля воздуха составляет 65 % (а) и 70 % (б).

Раствор ВОНР-1, который получен методом ВП утилизации ОП ОЯТ, с массовой долей воздуха 65 % (а) содержит оксиды различных металлов, в том числе магнитный оксид железа (Fe_3O_4), в конденсированной фазе. При увеличении массовой доли воздуха до 70 % (б) образуется немагнитный оксид железа Fe_2O_3 (с).

Исходя из результатов исследования, рекомендуется использовать следующие оптимальные условия для ВП утилизации ОП ОЯТ: раствор ВОНР-1, массовая доля ОП ОЯТ составляет 65 %, а ацетона 35 %, массовое отношение фаз составляет воздуха – 65 % и ВОНР-1 – 35 %, а также температура 1500 ± 100 К.

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. *Туксов И. В., Каренгин А. Г. Исследование и оптимизация процесса воздушно-плазменной утилизации отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Материалы и технологии в атомной энергетике: тезисы докладов молодежной научно-практической конференции / АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов». – Москва: ВНИИНМ, 2022. – С. 99.*

МЕХАНИЗМ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ХИНОЛОНОВОГО АНТИБИОТИКА НАЛИДИКСОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю. Тютерева[1,2], О. Снытникова[1,3], Р. Федунов[1,2], В. Яншоле[1,3], И. Поздняков[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 2

[2]Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Институтская, 3

[3]Международный томографический центр СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Институтская, 3а, Y57z@mail.ru

Производные хинолина являются наиболее часто используемыми антибактериальными реагентами. Если такие вещества попадают в водоемы, они могут повлиять на ключевые бактериальные циклы/процессы, имеющие важное значение для водной экологии или сельского хозяйства и животноводства, а также привести к появлению микроорганизмов, устойчивых к противомикробным препаратам. При попадании с питьевой водой в организм человека эти соединения могут вызвать фототоксические реакции. Налидиксовая кислота (NA) находит широкое применение в медицине и ветеринарии для борьбы с *Proteus* – а также *E. coli*, *Aerohacter* и *Klebsiella*, – что приводит к загрязнению водных систем. Так, в сточных водах больниц, вещество обнаруживается в концентрациях до нескольких μg/л.

В работе проведено изучение фотолиза NA методами стационарного (эксимерная лампа XeCl, 308 нм) фотолиза в сочетании с масс-спектрометрией и ВЭЖХ. Полученные экспериментальные результаты подтверждены квантово-химическими вычислениями.

В ходе работы были получены данные о квантовых выходах для нейтральной и анионной формы NA: 0,021 для pH = 4,1 и 0,0028 для pH = 10,6. А также данные об основных продуктах фотолиза, образующихся в результате декарбоксилирования и потери алифатических заместителей. Показано, что при удалении кислорода меняется соотношение и скорость гибели/накопления продуктов, но не их состав. Представлен механизм фотодеградации, основанный на фотоионизации и генерации ряда радикальных частиц, подтверждённый квантово-химическими вычислениями. Полученная информация важна для понимания механизма и эффективности фотодеградации различных форм NA под действием УФ облучения в процессах водоочистки и под действием солнечного света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

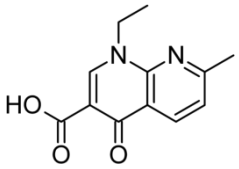


Схема 1.

ПНЕВМАТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЫЛИВАНИЕ ЩЕБНЕЙ ГОРНЫХ ПОРОД

Д. Ф. Файзуллин
Научный руководитель – к.т.н., доцент В. Б. Пономарев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620028, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, л. 28, v.b.ponomarev@urfu.ru

Комплексное использование местных нерудных материалов в строительной индустрии региона определяет актуальность разработки оборудования для их переработки.

На предприятии «Ураласбест» имеется возможность производства широкого спектра щебней различной крупности. В минеральный состав исходного продукта сепарации входят боковые и вмещающие породы: перидотит, диорит, габбро и серпентинит. При дроблении данного сырья образуются пылевые фракции и волокна асбеста. Основная задача классификации – сни-

зить до минимума пылевые фракции и удалить из готового продукта волокнистый асбест.

Лабораторные исследования по обеспыливанию щебней проводились на наклонном классификаторе с обратным прососом воздуха, конструкция и принцип действия которого подробно описаны в работах [1–3]. На рис. 1 показаны циклонные продукты разделения при скоростях воздушного потока через жалюзи классификатора 12,5 м/с; 15,3 м/с; и 16,8 м/с. Обеспыленный щебень во всех опытах визуально не имеет следов волокон асбеста.

Аналогичные эксперименты проведены на щебне фракции 16–22,4 мм.

Анализируя проведенные эксперименты, можно сделать вывод, что предельная скорость воздуха через щели классификатора при обеспыливании мелкокусковых щебней не должна превышать 15 м/с для предотвращения уноса ценной фракции, для крупных фракций она может быть увеличена до 20 м/с.

Наибольшая экономичность работы оборудования при условии выполнения задачи обеспыливания определяется предельной удельной нагрузкой массы материала, приходящейся на квадратный метр сепарирующей поверхности, которая зависит от скорости движения отдельных частиц щебней по решетке. Для определения этой скорости проведена видеофиксация процесса сепарации при помощи видеокамеры. Частота съемки составляла 58,14 кадров в секунду. Вычисленная по длине треков частиц на фотографиях скорость частиц составила 2,6–3,0 м/с. При сплошном потоке кусков щебня по решетке классификатора в один слой расчетное значение отношения массовой производительности к расходу воздушного потока через классификатор составило 2,2 кг/м^3. Если принять расположение материала на поверхности решетки в два куска щебня по высоте (два слоя), то расчетная расходная концентрация составит 8,9 кг/м^3.

Длительный опыт эксплуатации подобных классификаторов показывает, что предельное значение расходной концентрации, как правило, не превышает 6 кг/м^3, что соответствует сплошной упаковке частиц на решетке от одного до двух слоев. Данный факт не опровергает полученные теоретические рассуждения.

Результаты исследования предполагают следующие рекомендации по проектированию промышленного классификатора-обеспыливателя: предпочтительная расходная концентрация должна составлять около 6 кг/м^3, а скорость воздушного потока в щелях жалюзийной решетки для мелких щебней 15 м/с, для крупных до 20 м/с.

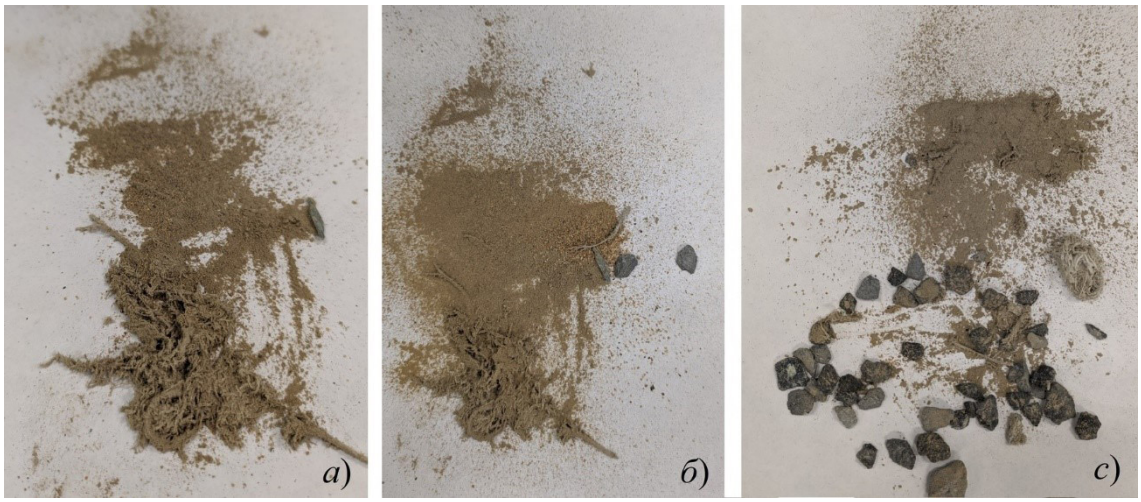


Рис. 1. *Пылевой продукт классификации при скорости потока:*
а) – 12,5 м/с; б) – 15,3 м/с; с) – 16,8 м/с

Список источников

1. *Ponomarev V. B. Dry processing of rock breaking waste / Gornyi Zhurnal, 2015. – № 12. – P. 50–52. – DOI: 10.17580 (accessed 11.12.2015).*
2. *Kapustin F. L., Ponomarev V. B. (2016). Beneficiated sand production from rock material crushing screenings by means of air classifier / Obogashchenie Rud., 2016. – № 4. – P. 56–60. – DOI: 10.17580 (accessed 09.04.2016).*
3. *Kapustin F. L., Perepelitsyn V. A., Ponomarev V. B., Loshkarev A. B. Enhancing Efficiency of Rock Crushing Screening Utilization / Journal of Mining Science, 2017. – V. 53. – № 3. – P. 519–523. – DOI: 10.1134/S1062739117032452.*

БИОКОНВЕРСИЯ ОТХОДОВ ОКОРКИ ХВОЙНЫХ ПОРОД ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ *Pleurotus pulmonarius*

В. С. Федоров, О. О. Мамаева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Рязанова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, fedorovvladimir1996@yandex.ru

Древесные отходы (кора, пни, сучья, древесная зелень, опилки), которые образуются на деревоперерабатывающих предприятиях, в настоящее время полностью не используются. Сжигание таких отходов является не целесообразным и экономически не выгодным из-за высокого содержания влаги и минеральных веществ. При длительном хранении отходы разлагаются, образуя фенольные соединения, которые попадают в почву, что может привести к нарушению биологического равновесия. Такие отходы могут использоваться для получения гаммы продуктов с высокой добавленной стоимостью за счет глубокой и комплексной переработки.

В древесной коре содержатся экстрактивные вещества, в составе которых имеются практически все классы органических соединений, наибольший интерес представляют полифенольные соединения, в частности танниды, которые применяют для дубления кожи.

Экстракционная переработка позволяет извлечь из коры до 50 % экстрактивных веществ, в качестве экстрагирующего агента могут использоваться слабые растворы щелочи NaOH или органический растворитель моноэтаноламин (МЭА). Послеэкстракционный остаток, представляет лигноуглеводный комплекс, который можно перерабатывать химическими, биотехнологическими или комбинированными способами [1].

Целью данной работы является оценка конвертируемости твердого остатка после экстракции коры МЭА под воздействием гриба *Pleurotus pulmonarius* штамм РР-3.

В качестве исходного сырья использовали смесь хвойной коры (отходы деревоперерабатывающего завода г. Торжка). Измельченную кору (фракция 7–10 мм) экстрагировали 1 % раствором МЭА в течение 5 часов для извлечения дубильных веществ. Послеэкстракционный остаток использовали в качестве субстрата, его увлажняли до 65–70 %, а также вводили соли $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2HPO_4 в количестве 1,0 и 0,5 г/л соответственно и подвергали глубокой стерилизации при 1 атм. Инокулят вносили в виде блоков, твердофазное культивирование осуществляли при температуре 25 °С до полного зарастания субстрата. Исследование компонентного состава субстрата проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья [2].

Результаты таблицы показывают, что в процессе экстрагирования МЭА наибольшие изменения происходят с экстрактивными веществами, содержание их уменьшается на 41,04 % по сравнению с исходной корой. Содержание легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов после биоконверсии одубины снижается на 34,54 и 39,41 % соответственно, так как происходит ферментативное расщепление целлюлозы и гемицеллюлозы. Наблюдаемое увеличение лигнина после биоконверсии происходит за счет относительного перераспределения компонентов. В процессе культивирования послеэкстракционного остатка наблюдается обогаще-

Таблица 1. Компонентный состав коры до и после биоконверсии

Компонент	Исходная	После экстракции МЭА	После биоконверсии
Минеральные вещества	5,41	4,56	–
Экстрактивные вещества:			
– водой	9,84	6,24	6,17
– этиловым спиртом	6,56	3,42	3,73
Всего экстрактивных веществ	16,40	9,67	9,90
Легкогидролизуемые полисахариды	15,15	15,43	10,10
Трудногидролизуемые полисахариды	21,99	26,29	15,93
Негидролизуемая часть	25,18	24,94	45,83

ние его протеином и происходит убыль массы субстрата, которая составляет 24,5 %.

Таким образом, полученные результаты позволяют рекомендовать комплексную переработку отходов окорки хвойных пород, включающую экстрагирование их МЭА с целью получения растительного дубильного экстракта, и биоконверсию твердого остатка после экстракции, с получением углеводно-белковой кормовой добавки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (Номер темы FEFE-2020-0016).

Список литературы

1. *Федоров В. С., Рязанова Т. В. // Forests, 2021. – 12. – 1043. – DOI: 10.3390/f12081043.*
2. *Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – Москва, 1991. – 320 с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АССОЦИАЦИЙ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ИНДЕКСА БПК И ТОКСИЧНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД

А. С. Харькова

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»
300012, г. Тула, пр. Ленина 92, Anyuta_Zaytseva@mail.ru

Индекс биохимического потребления кислорода (БПК) и токсичности являются важными интегральными показателями качества природных вод и позволяют оценить условия обитания полезных гидробионтов. Индекс БПК позволяет оценить количество органических веществ, содержащихся в пробе воды, наличие которых снижает запас растворенного кислорода и приводит к этерификации природных водоемов. Токсичность показывает степень воздействия поллютантов на физиологические функции гидробионтов. Стандартные методы анализа требуют значительное время контакта тест-объектов с токсикантами пробы, что снижает оперативность мониторинга, поэтому разработка устройств экспресс-оценки токсичности и индекса БПК актуальны. Целью данного исследования является формирование рецепторных систем для оценки указанных показателей. Среди разных подходов разработки экспресс-устройств, использование биоматериала совместно с амперометрическим преобразователем наиболее эффективно [1]. Такие системы основаны на генерации биокаталитического тока за счет передачи к поверхности преобразователя электронов, образующихся в результате контакта биоматериала с поллютантами, с помощью окислительно-восстановительных соединений (медиаторов) [2, 3]. Данный подход позволяет миниатюризировать аналитическую систему, проводить анализ в анаэробных

условиях [2, 3]. Основными задачами формирования экспресс-устройств являются выбор биоматериала, чувствительного к поллютантам пробы на основе ассоциаций микроорганизмов, и выбор эффективного сопряжения с преобразователем, за счет использования композитных материалов.

Устройство для экспресс-оценки БПК и токсичности представляет собой модифицированный угольно-пастовый электрод, поверхность которого содержит иммобилизованные в композит клетки микроорганизмов. При заданном потенциале при введении стандартного раствора, с известным значением БПК, возрастает биокаталитический ток. Амплитуда сигнала количественно связана с БПК. При оценке токсичности после введения модельного токсиканта снижается скорость окисления субстрата, что позволяет оценить индекс токсичности относительно контроля (скорости окисления субстрата до введения токсиканта).

Установлено, что для определения БПК наибольшим биотехнологическим потенциалом обладает ассоциация *B. adeninivorans* и *O. polymorpha*, а для оценки токсичности – *P. yeei* и *S. cerevisiae*. Указанные комбинации микроорганизмов обладают сходными ростовыми параметрами, близкими удельными скоростями роста, стабильностью микробного состава при биосенсорном анализе: соотношение количества жизнеспособных клеток в ассоциации не изменялось от первоначально заданного в течение 15 и 4 суток, соответственно. Методами циклической вольтамерометрии, амперометрии и импедансной спектроскопии выбраны составы композитов для иммобилизации ассоциаций: модифицированный нейтральным красным хитозан совместно с УНТ для *O. polymorpha* и *B. adeninivorans*, а для второй ассоциации модифицированный нейтральным красным БСА (Массовые доли нейтрального красного в композите 16 и 4,3 % для БСА и хитозана, соответственно).

Нижняя граница определяемых концентраций разработанного биорецептора для определения БПК составляет 0,6 мг/дм^3, что позволяет проводить анализ в пределах ПДК, при этом время единичного замера 4–5 минут. Разработанный рецепторный элемент для оценки токсичности по чувствительности к ионам Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и к фенолу превосходит биосенсоры-аналоги [3] (концентрации токсикантов, вызывающие снижение активности рецепторного элемента на 50 % составляют 9,4; 3,2; 7,6 и 7,5 мг/л, соответственно), при этом время единичного замера 10 минут. Рецепторные элементы прошли апробацию на образцах поверхностных вод Тульской области и городского округа Ступино. Высокие аналитические возможности рецепторных систем в перспективе позволяют их использовать в качестве прототипов экспресс-анализаторов поверхностных вод.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук, номер гранта МК-4815.2022.1.4.

Список литературы

1. *V. A. Arlyapov, Y. V. Plekhanova, O. A. Kamanina, H. Nakamura, A. N. Reshetilov // Biosensors, 2022. – V. 12. – I. 10. – № 842.*
2. *C. Zhao, G. Wang, M. Sun, Z. Cai, Z. Yin, Y. Cai // Fibers and Polymers, 2021. – V. 22. – P. 1208–1217.*
3. *D. Yu, J. Li, Z. Kang, L. Liu, J. He, Y. Fang, H. Yu, S. Dong // Analyst, 2020. – V. 145. – I. 15. – P. 5266–5272.*

ВЭЖХ–ДМД–МС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОМ ЭКСТРАКТЕ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ, ПОЛУЧЕННОМ СУБКРИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Т. К. Чубукина, З. А. Темердашев, Д. В. Назарова, Е. А. Виницкая, Н. В. Киселева
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии З. А. Темердашев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, t.chubukina@yandex.ru

Распространенным сырьем в фитотерапии являются представители семейства Астровые (ромашка аптечная, эхинацея пурпурная и др.), обладающие терапевтическим действием благодаря наличию в их составе комплекса биологически активных веществ [1]. Перспективные для фармакологического использования фенольные соединения (ФС) предпочтительно извлекать из растительной матрицы в водную или водно-спиртовую среду. С другой стороны, некоторые ФС при комнатной температуре в воде не растворяются. Субкритическая экстракция при повышенных температурах и высоком давлении является экологически чистой альтернативой жидкостной экстракции этих веществ органическим растворителем. В этих условиях вода сохраняет жидкое состояние, но обладает низкой вязкостью и малым поверхностным натяжением, что повышает растворимость в ней ФС [2]. Наличие сопряженных двойных связей, полярных групп и гликозидных фрагментов позволяют извлекать ФС при более низких температурах и предотвращает термическую деградацию аналитов [3].

В настоящем исследовании изучены условия субкритической водной экстракции ФС из цветов ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla L.*). Полученные извлечения анализировали методом ВЭЖХ–ДМД–МС для определения в них ФС. Экстракты получали из цветов ромашки аптечной, собранной на территориях Краснодарского края и республики Адыгея (ООО «Родные травы»). Сырье предварительно высушивали, измельчали и просеивали в соответствии с рекомендациями Государственной Фармакопеи Российской Федерации [4].

Экстракцию ФС осуществляли на специально собранной для этих целей установке в температурном диапазоне от 100 до 165 °С. Эффективность извлечения компонентов оценивали методом ВЭЖХ–ДМД–МС по концентрациям основных компонентов – хлорогеновой кислоты и гликозидов феруловой кислоты [5].

Хроматографическое разделение компонентов водного экстракта проводили на колонке Luna C18 100A (250 × 2,0 мм, 5 мкм) с предколонкой C18 (4 × 2,0 мм, 5 мкм) (Phenomenex, США) в режиме ступенчатого градиентного элюирования смесью 0,1 %-ной муравьиной кислоты и

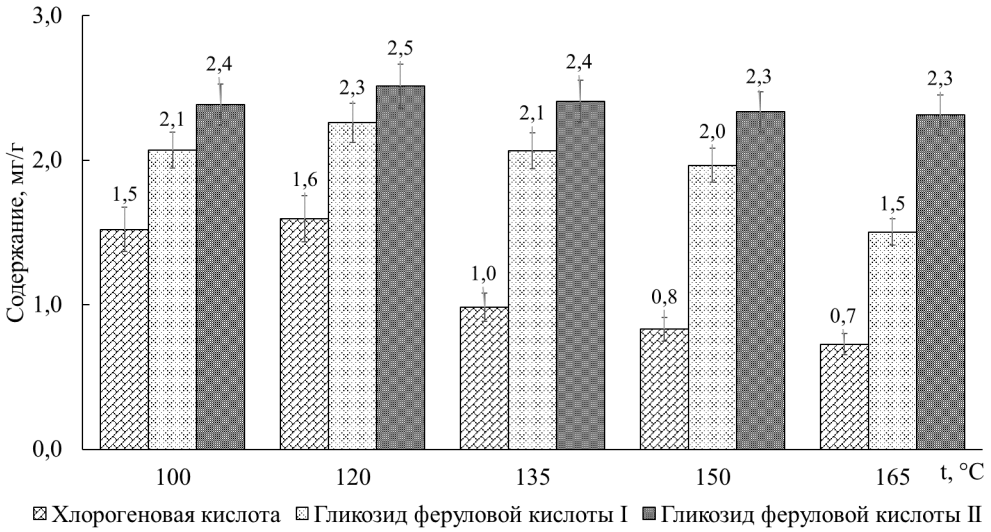


Рис. 1. *Зависимость содержания основных ФС в экстракте ромашки аптечной от температуры субкритической водной экстракции*

ацетонитрила. Соединения идентифицировали сопоставлением полученных спектров поглощения и масс-спектров с литературными данными и характеристиками стандартных веществ.

По полученным зависимостям (рис. 1) установили, что с повышением температуры экстракции до 120 °С увеличивается эффективность извлечения аналитов. Дальнейший подъем температуры приводил к снижению выхода ФС, что, по-видимому, связано с их деградацией или снижением их растворимости [3]. По результатам проведенных исследований установили, что оптимальная температура извлечения ФС из экстрактов цветов ромашки аптечной составляет 120 °С. Помимо возможности извлечения некоторых ФС из экстракта процесс протекает с меньшим расходом растворителя, субкритический водный экстракт не токсичен, экологически безопасен, доступен и экспрессен.

Исследования проводили при финансовой поддержке проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Список литературы

1. *Sibul F., Orcic D., Berezni S., Anackov G., Mimica-Dukic N. // Acta Chromatogr, 2020. – Vol. 32. – № 2. – P. 86–94.*
2. *Kronholm J., Hartonen K., Riekkola M.-L. // TrAC Trends Anal. Chem., 2007. – Vol. 26. – № 5. – P. 396–412.*
3. *Cvetanovic A., Svarc-Gajic J., Zekovic Z., Jerkovic J., Zengin G., Gasic U., Tesic Z., Maskovic P, Soares C., Barroso M.F., Delerue-Matos C., Durovic S. // Food Chem., 2019. – Vol. 271. – P. 328–337.*
4. *Государственная Фармакопея Российской Федерации. Изд. 14. – Москва, 2018. – Т. 4. – С. 6020–6028.*
5. *Mulinacci N., Romani A., Pinelli P., Vincieri F. F., Prucher D. // Chromatographia, 2000. – Vol. 51. – № 5–6. – P. 301–307.*

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПОБОЧНОЙ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗА C_5

У. Ю. Шабанова
Научные руководители – к.х.н., доцент Л. С. Сорока; к.х.н., доцент А. А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, проспект Ленина, 43, uys1@tpu.ru

Пиролиз – термическое разложение органических веществ в недостатке воздуха, основной метод получения самых востребованных олефинов – этилена и пропилена. Вместе с данными олефинами в процессе пиролиза образуются диеновые, парафиновые, ароматические и другие углеводороды. Вместе они составляют жидкие продукты пиролиза (**ЖПП**) – многотонажный побочный продукт пиролиза, доля которого может достигать 20–25 %.

Количество пиролизных установок с ростом потребности в низших олефинах будет увеличиваться, а значит будет расти и спрос на экономически выгодную и безопасную переработку ЖПП. Данный процесс во многом определяет экономическую целесообразность пиролизной установки.

Сложность переработки заключается в необходимости предварительного разделения многокомпонентной смеси на вещества с последующей очисткой. Это долго, дорого и поэтому не выгодно. Следовательно, существует потребность в разработке способов селективного вовлечения в реакцию соединений из сложно смеси без их предварительного выделения и очистки, чтобы ЖПП могли стать источником сырья для получения более дорогостоящих веществ.

Одним из возможных вариантов использования циклопентадиена (**ЦПД**), содержащегося во фракции C_5 ЖПП, является получение экзо,экзо-2,3-диизопропил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилата, применяемого в качестве нетоксичного нефталатного пластификатора ПВХ. Данное соединение предоставляет возможность заменить основной на сегодняшний день пластификатор ди(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат, ДОФ), признанный токсичным.

Получение экзо,экзо-2,3-диизопропил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилата на данный момент проводится либо с чистым ЦПД, с ис-

пользованием растворителей и катализаторов, что удорожает процесс и затрудняет отчистку продуктов, либо с использованием фракции C_5 и малеинового ангидрида. В последнем случае процесс не является селективным, а также используется токсичное и дорогостоящее вещество – малеиновый ангидрид. Способом, исключающим недостатки вышеперечисленных методов, является селективное получения диэфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты путем взаимодействия ЦПД, содержащегося во фракции C_5, с диэфирами фумаровой кислоты.

Первым этапом данной работы является получение диизопропилового эфира фумаровой кислоты. Для этого в круглодонную колбу, снабженную мешалкой, загружаем фумаровую кислоту, изопропиловый спирт, серную кислоту в качестве катализатора и помещаем смесь на водяную баню. Колбу с обратным холодильником, сверху которого размещена хлоркальциевая трубка, нагреваем в течение трех часов при температуре кипения спирта.

После окончания реакции смесь охлаждаем в течение 48 часов при температуре –18 °С и отделяем фильтрованием осадок – непрореагировавшую фумаровую кислоту. Отставшую смесь нейтрализуем насыщенным раствором соды до нейтральной реакции (pH = 7). Из органической фазы удаляем избыток спирта простой перегонкой и после чего проводим идентификацию полученного продукта с использованием ИК-спектроскопии.

Следующий этап – получение экзо,экзо-2,3-диизопропил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилата. Для этого в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещаем на водяную баню и загружаем 2 г (0,01 моль) диизопропилфумарата. К нему постепенно прикапываем 0,823 мл (0,01 моль) ЦПД. После прекращения прикапывания и выделение тепла (15 минут) реакционную массу выдерживаем 30 минут при комнатной температуре и нагреваем до 31–32 °С в течение 40 минут. После охлаждения до комнатной температуры выливаем массу в чашку Петри для испарения непрореагировавшего вещества. Полученную реакционную смесь исследовали с использованием ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. *Лакеев С. Н., Ишалина О. В., Ганеев А. Э., Майданова И. О. // Башкирский химический журнал, 2018. – Т. 25. – № 4. – С. 95.*
2. *Норборнендикарбоксилатный пластификатор на основе С5-фракции, выделенной из жидких продуктов пиролиза // Экологичная нефтехимия URL: https://lakeevsn.ru/tekhnologii/plastifikatory/norbornendikarboksilatnyy-plastifikator-na-osnove-s5-fraktsii-vydelennoy-iz-zhidkikh-produktov-pirol/ (дата обращения: 26.02.2023).*
3. *Мухина Т. Н., Барабанов Л. Н., Бабаш С. Е., Меньщиков В. А., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. – 240 с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МОНОМЕРОВ

В. А. Шведов

Научные руководители – к.х.н., доцент Л. С. Сорока; к.х.н., доцент А. А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, проспект Ленина, 43, vas109@tpu.ru

Утилизация и переработка вторичных продуктов процессов органического синтеза – одна из важнейших экологических проблем современных предприятий. При этом развитие технологии синтеза как органических, так и неорганических веществ постоянно развиваются в сторону снижения образования побочных продуктов, сточных вод и других отходов, негативно влияющих на окружающую среду.

Пиролизные установки занимают лидирующую позицию при получении ценных мономеров: этилена и пропилена. При этом в ходе термического разложения органических веществ происходит образования целого ряда вторичных продуктов. Некоторые из них, с увеличением мощности пиролизных установок, стали выделять как высоко маржинальные продукты или использовать как промежуточное сырье в дру-

гих синтезах. Другие отправляют на сжигание, при этом выработают энергию, необходимую, в том числе, и для проведения процесса пиролиза. Но несмотря на это, до сих пор остаются продукты пиролиза, которые требуют дополнительного подхода для использования. Например, жидкие продукты пиролиза, извлечение из которых ценных продуктов до сих пор является неэффективным и дорогостоящим процессом, что, как правило, связано с малыми концентрациями ценных веществ. Хотя в состав жидких продуктов пиролиза входят диеновые, парафиновые, ароматические и другие ценные углеводороды. Мощности пиролизных установок с ростом потребности в низших олефинах будет увеличиваться, а значит будет расти и спрос на экономически выгодную и безопасную переработку жидких продуктов пиролиза [1, 3].

Чтобы снизить затраты на извлечение ценных продуктов, в данной работе предлагается проводить синтез мономеров непосредственно в среде фракции С5, полученной из жидких продуктов пиролиза. Во фракции присутствуют циклопентадиеновые соединения, которые при взаимодействие, например, с эфирами фумаровой кислоты по реакции Дильса-Альдера образуют мономеры норборненового ряда – ценные мономеры, используемые в метатезисной полимеризации [2].

Первым этапом данной работы является получение диизобутилового эфира фумаровой кислоты. Для этого в круглодонную колбу, снабженную мешалкой, загружаем фумаровую кислоту, изобутиловый спирт, серную кислоту в качестве катализатора и помещаем смесь на водяную баню. Колбу с обратным холодильником, сверху которого размещена хлоркальциевая трубка, нагреваем в течение трех часов при температуре кипения спирта.

После окончания реакции смесь охлаждаем в течение 48 часов при температуре –18 °С и отделяем фильтрованием осадок – непрореагировавшую фумаровую кислоту. Отставшую смесь нейтрализуем насыщенным раствором соды до нейтральной реакции (pH = 7). Из органической фазы удаляем избыток спирта изобутилового спирта простой перегонкой и после чего проводим идентификацию полученного продукта с использованием ИК-спектроскопии.

Следующий этап – получение экзо,экзо-2,3-диизобутил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилата. Для этого в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещаем на водяную баню и загружаем 0,01 моль диизобутилфумарата. К нему постепенно прикапываем 0,823 мл (0,01моль) ЦПД. После прекращения прикапывания и выделение тепла (15 минут) реакционную массу выдерживаем 30 минут при комнатной температуре и нагреваем до 31–32 °С в течение 120 минут. После охлаждения до комнатной температуры выливаем массу в чашку Петри для испарения непрореагировавшего вещества. Полученную реакционную смесь исследовали с использованием ИК-спектроскопии.

Далее в работе планируется исследование состава продуктов реакции, определение наличие изомеров и проведение метатезисной полимеризации полученных мономеров.

Список литературы

1. *Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985.– 216 с.*
2. *Норборнендикарбоксилатный пластификатор на основе С5-фракции, выделенной из жидких продуктов пиролиза // Экологичная нефтехимия URL: https://lakeevsn.ru/tekhnologii/plastifikatory/norbornendikarboksilatnyy-plastifikator-na-osnove-s5-fraktsii-vydelennoy-iz-zhidkikh-produktov-pirol/ (дата обращения: 26.02.2023).*
3. *Мухина Т. Н., Барабанов Л. Н., Бабаш С. Е., Меньщиков В. А., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. – 240 с.*

СИНТЕЗ И ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННОЙ МЕМБРАНЫ ПВДФ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ КАРКАСОМ

А. О. Шуайбов, М. Г. Абдурахманов, Р. Р. Гюлахмедов,
А. А. Рабаданова, Д. А. Селимов, Ф. Ф. Оруджев
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Ф. Ф. Оруджев

ФБГОУ ВО Дагестанский Государственный университет
367000, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. Магомета Гаджиева, д. 43-а, dgu@dgu.ru

ПВДФ (поливинилиденфторид) – многофункциональный полимер, зарекомендовавший себя в качестве эффективной матрицы для наночастиц, обладающих фотокаталитическими свойствами, композиты которых успешно разлагают органические красители [1]. Железосодержащие металлоорганические каркасы Бензол-1,3,5-трикарбоксилат железа (Fe-BTC) представляют собой интересный класс пористых кристаллических материалов с шириной запрещённой зоны ≈ 3,2 eV [2–4], что делает их весьма интересными кандидатами на роль фотокатализаторов. В данной работе, методом электроспининга при постоянном напряжении 50 кВ, были синтезированы композиты на основе ПВДФ с добавлением Fe-BTC, исследована структура и пьезофотокаталитические свойства ПВДФ/Fe-BTC с различным содержанием наполнителя.

Пьезофотокаталитические эксперименты проводили с использованием ультразвуковой ванны мощностью 120 Вт и частотой 40 кГц. В качестве источников ультрафиолетового и видимого света были использованы ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт (Phillips) и металлогалогенная лампа мощностью 70 Вт (Osram). Для разложения использовался органический краситель – метиленовый синий (МС), концентрацией 1 мг/л. Степень разложения определяли с помощью оптического спектрофотометра СФ-2000. Эффективность разложения составила 97,8 %, 94,5 % и 95,3 % для композитов с процентным содержанием Fe-BTC 2 %, 5 %, и 8 % соответственно.

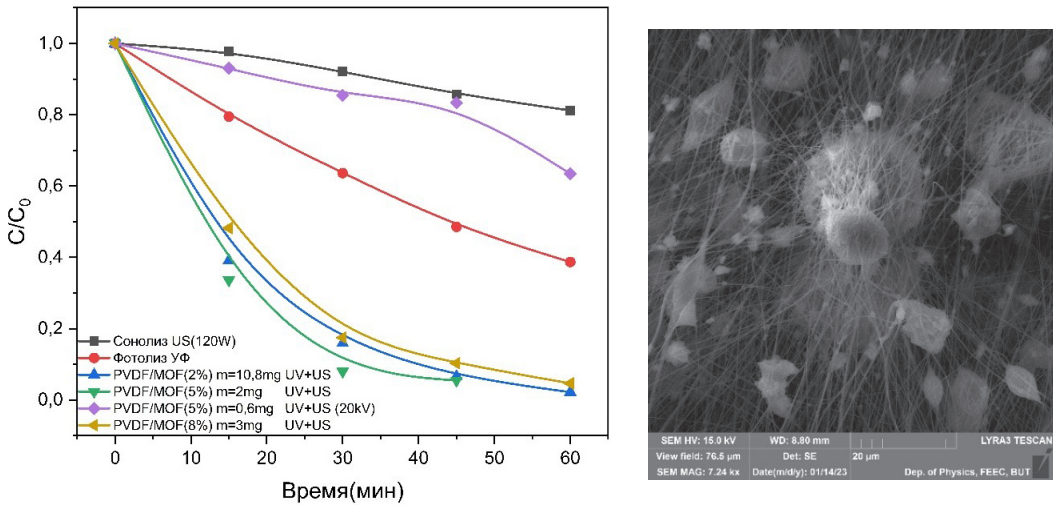


Рис. 1.

Список литературы

1. *Orudzhev F. et al., // Nano Energy, 2021. – V. 90. – P. 106586.*
2. *Tong M. et al., // Journal of Materials Chemistry A., 2013. – V. 1. – № 30. – P. 8534–8537.*
3. *Tsai F. C. et al., // Desalination and Water Treatment, 2016. – V. 57. – № 7. – P. 3218–3226.*
4. *Guesh K. et al., // Crystal Growth & Design, 2017. – V. 17. – № 4. – P. 1806–1813.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ БЫСТРО РАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ

Н. Н. Шубина, М. А. Денисенко, Я. Р. Рыбакова
Научный руководитель – без ученой степени, преподаватель Н. А. Абрамов

Красноярский автотранспортный техникум
660061, г. Красноярск, ул. Калинина 80

Цель исследования: обосновать актуальность производства биологически быстро разлагаемых смазочных материалов в России.

Задачи:

1) Провести исследование в области производство биологически разлагаемых смазочных материалов.

2) Оценить актуальность применение биологически быстро разлагаемых смазочных материалов на территории Красноярского края.

Согласно литературным данным [1] воздух в г. Красноярске с начала 2016 г. является самым грязным в мире. Защита и сохранение экологии является одним из важнейших направлений исследование, так как глобальные экологические проблемы, неразрывно и тесно связаны с повседневной человеческой жизнью. Негативное влияние человека на окружающую среду, является глобальной проблемой современного мира. На рисунки наглядно показано график увеличение загрязнение воздуха в Красноярском крае.

Одним из многочисленных источников загрязнение воздуха в Красноярском крае, являться смазочные материалы, как свежие, так и отработанные в различных узлах техники. Прежде всего – это объясняется низким коэффициентом биоразлагаемости минеральных и синтетических смазочных материалов. Большинство нефтяных продуктов является экотоксичными, что отрицательно влияет на здоровье человеческого организма. Так же, стоит учесть экономический фактор: использование одного ведущего материала для получения смазок, которым является нефть, это достаточно дорогостоящий продукт.

Смазочные материалы подразделяются на биологически разлагаемые и биологически быстро разлагаемые. Биологически разлагаемые смазочные материалы – это масла на основе нефти (минерального масла) в них разложение может длиться месяцы или даже годы. Биологически быстро разлагаемые смазочные материалы – это масла на основе растительных масел (таких, как рапсовое, оливковое и касторовое), сложных синтетических эфирных материалов и полигликолей. В них разложение происходит в течение нескольких недель.

В идеальном случае данные типы смазочных материалов разлагаются микроорганизмами на диоксид углерода (CO_2) и водяной раствор (H_2O), при этом, процент разлагаемых масел составляет от 75 до 100 %. То есть, разлагаются практически полностью или полностью. Неотъемлемым преимуществом являются высокие смазывающие свойства этих масел, что способствует увеличению области применения в различных сферах.

Вывод: проведя исследование в области применение биразлогаемых смазочных материалов, можно сделать вывод что актуальность применение данных масел на территории Красноярского края существенно имеет широкое значение в связи с ухудшением экологии.

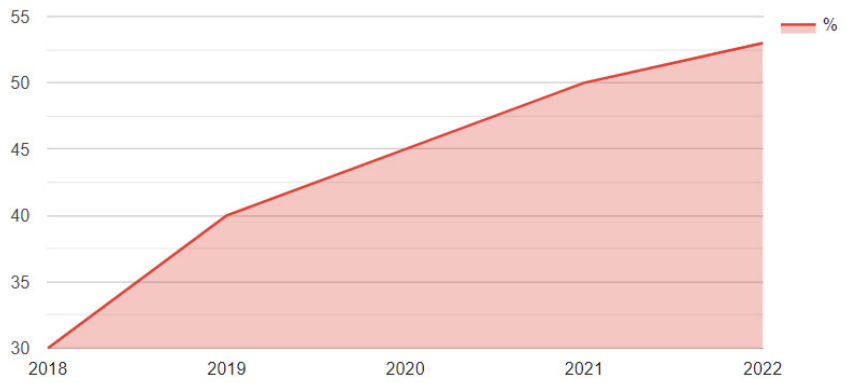


Рис. 1. *График выбросов углерода в атмосферу в %*

Список литературы

1. *Электронный ресурс https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/173905.*
2. *Электронный ресурс https://services.totalenergies.ru/biorazlagaemye-smazochnye-materialy-total.*
3. *Электронный источник https://sovcombank.ru/blog/esg/uglerodnii-sled--chto-eto-i-zachem-ego-obnulyat?utm_referrer=https%3A%2F%2Fyandex.ru%2F.*
4. *Стрельцов В. В. Стребков С. В. Тенденции использования биологических смазочных материалов // Агроинженерия, 2009. – № 2. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/tendentsii-ispolzovaniya-biologicheskih-smazochnyh-materialov (дата обращения: 19.02.2023).*
5. *Жорник В. И., Ивахник А. В., Запольский А. В. экологически безопасные смазочные материалы на основе смеси растительного и минерального масел // Вестник ВГТУ, 2022. – № 1 (42). – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheski-bezopacnye-smazochnye-materialy-na-osnove-smesi-rastitelnogo-i-mineralnogo-masel (дата обращения: 19.02.2023).*

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЭВТРОФИРОВАНИЯ МАЛОЙ РЕКИ ИК (БАССЕЙН Р. ИШИМ)

П. А. Шуплецова, Ю. О. Белоусова, Д. А. Перевалова, Е. Л. Тетерева
Научный руководитель – к.х.н., доцент, профессор Н. С. Ларина

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, polina.a.shupletsova@gmail.com

Загрязнение водных объектов биогенными веществами, в первую очередь, азотом и фосфором (эвтрофирование), стимулирует массовое размножение водорослей, особенно сине-зеленых. Содержание биогенных элементов имеет большое значение для озер и малых рек, глубина и степень перемешивания в которых невелика [1]. В последние годы все большее значение начинает играть антропогенное эвтрофирование [2].

Целью данного исследования являлось изучение характера распределения и источников поступления биогенных веществ в реку Ик, являющуюся притоком р. Ишим. Пробы были отобраны в августе 2020 года в соответствии с нормативными требованиями [3] вблизи населенных пунктов (отобрано 11 проб воды и донных отложений). Пробы воды отфильтровывались и отдельно анализировалась вода и взвешенные вещества. Ионный состав в пробах воды был определен методом капиллярного электрофореза, общий и подвижный фосфор в пробах взвешенного вещества (ВВ) и донных отложений (ДО) определялся фотометрически.

Среднее содержание калия составляет 3,67 ± 0,58 мг/л и его содержание плавно уменьшается при движении от истока к устью реки в 2 раза (рис. 1, а). Содержание нитрат-ионов и ионов аммония не превышает ПДК и составляет 4,49 ± 1,41 мг/л и 0,23 ± 0,07 мг/л, нитрит-ионы не обнаружены.

Азот представлен преимущественно нитратной формой, нитрит-ионы не обнаружены, содержание ионов аммония незначительно, хотя представлены практически во всех пробах, кроме первой.

Было установлено, что в водной толще фосфор находится преимущественно в растворенном виде, среднее значение составляет 3,18 ± 0,49 мг/л, во взвешенном веществе – 1,52 ± 0,35 мг/л (рис. 1, б). Кроме того, в пробах воды наблюдалось превышение ПДКр-х во всех точках отбора в 10–25 раз. Данные [4], полученные для р. Ик в 1991 г., свидетельствуют, что содержание фосфора в воде составляло 1,2 ПДК. За 30 лет содержание фосфора в воде реки возросло более, чем на порядок, что свидетельствует о резко возрастающей эвтрофированности реки. Причиной этого является увеличение распаханности водосборной площади и использование большого количества удобрений. В донных отложениях фосфор находится преимущественно в связанном состоянии, содержание общего фосфора превышает кларк фосфора в земной коре (930 мг/кг) в т. 4, 7, 9, 11, 12. Для подвижной формы превышение ПДК (200 мг/кг) наблюдалось в т. 2, 3, 7, 10.

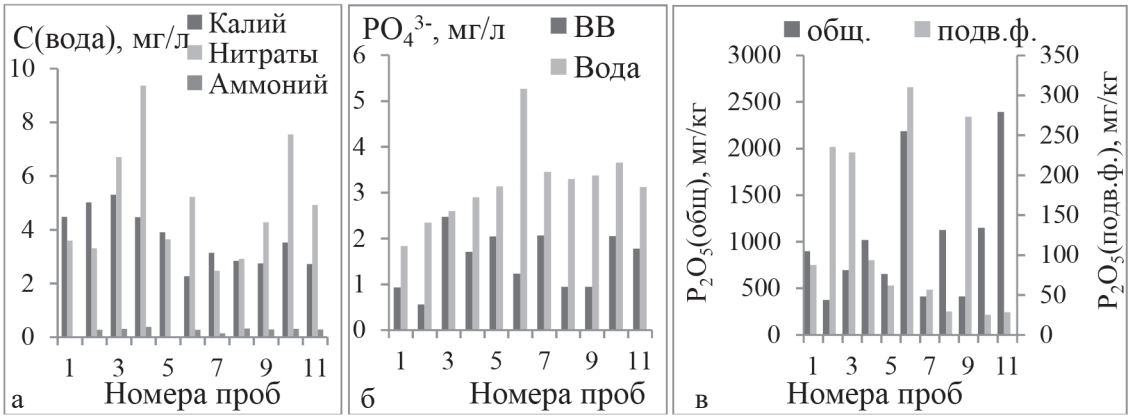


Рис. 1. *Распределение содержания калия, нитратов, аммония (а) и фосфора в пробах воды и взвешенного вещества (б), донных отложениях (в)*

Отношение NO_3^{2-}/PO_4^{3-} изменяется от 1 до 3, что указывает на преобладающее влияние фосфора в продуцировании биомассы и в процессы эвтрофикации на р. Ик [2]. При высоком хроническом загрязнении реки биогенными элементами возможно зарастание реки, увеличение содержания цианобактерий, которое может привести к отравлению людей и животных токсинами, а также гибели рыбы в результате дефицита кислорода.

Исследование выполнено в рамках госзадания № 1021061810416-7 при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00734А на оборудовании ЦКП ТюмГУ (Министерство науки и высшего образования РФ, контракт 05.594.21.0019).

Список литературы

1. *Ларина Н. С., Катанаева В. Г., Шелпакова Н. А. Техногенные загрязнения природных вод. – Тюмень, Мандр-Ика, 2004. – 224 с.*
2. *Гашкина Н. А., Моисеенко Т. И., Кремлева Т. А. // Вестник ТюмГУ. Экология и природопользование, 2012. – № 12. – С. 17–25.*
3. *Ларина Н. С., Катанаева В. Г., Ларина Н. В. Практикум по химико-экологическому мониторингу окружающей среды. – Шадринск: Шадринский Дом Печати, 2007.*
4. *Калинин В. М., Ларин С. И., Романова И. М. Малые реки в условиях антропогенного воздействия (на примере Восточного Зауралья). – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 1998. – 220 с.*

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО БИОЛОГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Д. О. Щукин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, проспект Ленина, 43, Dos19@tpu.ru

Основные строительные блоки синтетического эластомера либо получены из нефтехимических ресурсов, либо частично содержат соединения на нефтяной основе. Наряду с истощением ресурсов, с непостоянством цен на нефть и негативными последствиями для окружающей среды, научное сообщество находится в отчаянном поиске подходящей замены существующих эластомеров на основе нефти устойчивыми альтернативами.

Очевидно, что импульс для роста в этой области, несомненно, будет зависеть от разработки экологически безопасных методик, которые используют богатые биоресурсы.

Терпены или терпеноиды относятся к одному из крупнейших семейств природных соединений и являются вторичными метаболитами, синтезируемыми в основном растениями, особенно хвойными. Хотя большинство терпенов содержат изопрен (2-метил-1,4-бутадиен) в ка-

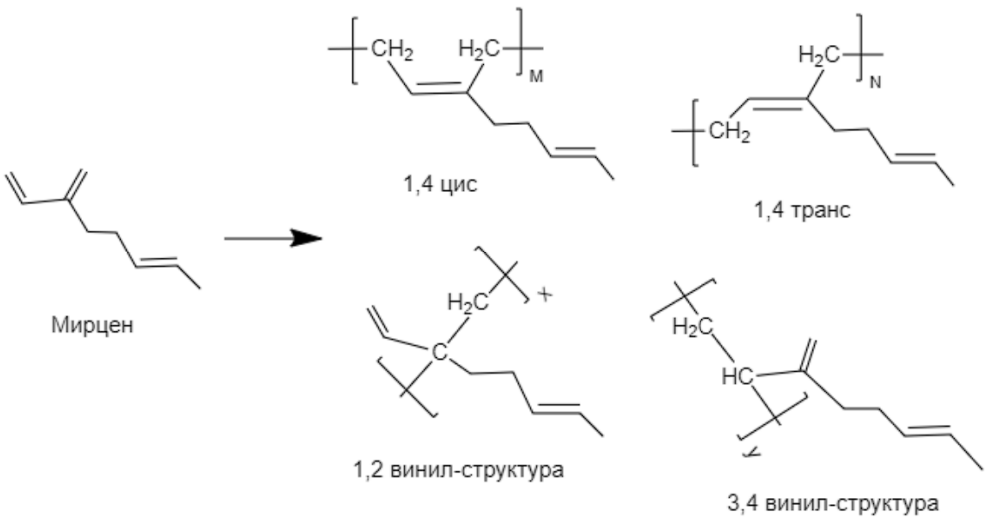


Рис. 1. *Фрагменты полимера различного строения при полимеризации β-мирцена*

честве элементарной единицы, природа не использует его уникальные возможности в полном объеме. При этом источник изопреновых соединений относиться в возобновляемым ресурсам. Таким образом, возникает большой интерес к получению полимерных материалов с использованием биосырья либо в качестве функциональных образований, либо в качестве основного компонента.

В настоящее время ведутся активные разработки и внедрения технологии экологически чистой полимеризации терпенов, которая восполнит нехватку синтетического эластомера на биологической основе.

Целью данной работы является получение полимерного материалы на основе соединений, содержащихся в природном сырье, а именно β-мирцена и серы. В рамках исследования проведена эмульсионная полимеризации β-мирцена с последующем сшиванием серой образовавшего полимирцена. Полученный полимерный материал исследован с использованием ИК-спектроскопии.

Для проведения эмульсионной полимеризации использовали следующую последовательность: сначала в круглодонную колбу добавляем эмульгатор додецилсульфат натрия, деионизированную воду и буфер (бикарбонат натрия) и тщательно перемешиваем при 250 об/мин в течение 20 мин до образования мицелл.

После этого, β-мирцен медленно прикапывали в течение 10 мин и оставляем в таком виде еще на 20 мин, чтобы получить стабильную эмульсию. Затем реактор дважды продували азотом и нагревали смесь до температуры 70 °С. Водный раствор инициатора - персульфат аммония добавляли в реакционную смесь по каплям в течение 20 мин с двумя интервалами. Реакцию проводили в течение 20 часов для получения стабильного латекса. При протекании реакции цвет реакционной смеси изменялся незначительно.

После окончании реакции латекс коагулировали с использованием избытка подкисленного этанола при непрерывном перемешивание. Полученный полимирцен извлекли, обильно промыли дистиллированной водой для удаления следов эмульгатора и затем сушили при 50 °С в вакууме в течение 24 часов.

Для проведения процесса сшивки с использованием серы, необходимую навеску полимирцена смешивали с серой и нагревали до необходимой температуры. Полученный полимерный материал исследовали с использованием ИК-спектроскопии.

Далее планируется исследование свойств полученного материала.

Список литературы

1. *Sarkar P., Boumik A. K. Synthesis, characteristics and properties of elastomer on a biological basis: polymircene // Achievements of Rsc., 2014. – Vol. 4. – № 106. – P. 61343–61354.*

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ

Л. И. Юдина
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Т. С. Скрипкина

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

В настоящее время актуальной проблемой в России является добыча редкоземельных элементов (РЗЭ), которые используются для производства высокотехнологичных продуктов. До недавнего времени основным источником РЗЭ считались руды; однако в настоящее время бурый уголь, чьи запасы в больших количествах находятся на территории РФ, рассматривается как перспективный источник РЗЭ. Бурый уголь богат органическим веществом, в том числе гуминовыми кислотами (ГК), которые участвуют в накоплении РЗЭ [1]. Фракция гуминовых кислот не содержит силикатов и полностью растворима в щелочных растворах, поэтому предполагается, что РЗЭ, связанные с гуминовыми кислотами, могут легче выделяться из минеральной части бурых углей. Гуминовые кислоты – полимерные полифенолы с амфифильными свойствами, содержащие различные функциональные группы, в том числе кислород-, азот- и серосодержащие [2]. В частности, ионообменные свойства гуминовых кислот обеспечиваются высоким содержанием карбоксильных и фенольных групп. Механохимическая активация с различными химическими реагентами позволяет перевести функциональные группы гуминовых кислот в депротонированную форму, что обуславливает способность гуминовых кислот образовывать комплексы с редкоземельными элементами.

Целью данной работы было исследование механохимической активации бурых углей с целью извлечения из них редкоземельных элементов.

Выделение гуминовых кислот проводилось согласно ГОСТ 9517-94 из бурого угля месторождения Ванчин (Приморский край) (ВУ), богатого редкоземельными элементами. Механохимическая активация (МА) угля проводилась на шаровой планетарной мельнице АГО-2, без реагентов в режиме 20 g при влажности угля 8–10 %. Влажность образцов определяли с помощью анализатора влажности “WPS 50 SX” (RADWAG) при температуре 130 °C. Зольность образцов определяли по методу ускоренного озоления с подачей в муфельную печь кислорода по ГОСТ 11022-95 при температуре 950 °C. Гранулометрический состав и распределение ширины/длины бурого угля определяли с помощью прибора CAMSIZER X2 (Retsch Technology GmbH, Германия), который фиксирует проекции анализируемых частиц с помощью цифровых камер. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuKα-излучения в геометрии Брегга–Брентано. Рентгенограммы анализировали с использованием базы данных ICDD PDF-2. Исследование морфологии и химического состава минеральной фазы проведено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM'1000 Элементный анализ выполнен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500a (Agilent Technologies, США).

Сумма всех редкоземельных элементов в Ванчин-угле составила 446,6 г/т. В результате механохимической активации угля выход гуминовых кислот уменьшился с 8,4 ± 1,3 % до 2,6 ± 0,5 %. Рентгеноструктурный анализ показал, что единственными определяемыми фазами в углях можно назвать кварц и хлорид натрия. При анализе химического состава минеральной фазы ВУ было обнаружено, что основными элементами кроме кремния являются сера, железо, алюминий, калий и кальций. С помощью элементного анализа было показано, что при содержании ГК в угле Ванчин, равном 8,4 %, доля РЗЭ в углях, связанных с ГК, составила 5,2 %. Определено снижение определяемых концентраций РЗЭ и вольфрама в результате механохимической обработки Ванчин-угля.

Список литературы

1. *Skripkina T. et al. Concentrating rare earth elements in brown coal humic acids by mechanochemical treatment // RSC advances, 2021. – V. 11. – № 57. – P. 36016–36022.*
2. *Perminova I. V. et al. (ed.). Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. – Dordrecht: Springer, 2005. – P. 3–36.*

Секция 7 Химия и химическая технология на иностранном языке (английский)

PRECISION ENGINEERING OF CsCuI CRYSTALS WITH LASER PROCESSING AND NANOPARTICLE DOPING FOR ENHANCED OPTOELECTRONIC PERFORMANCE

S. B. Bhasme, R. D. Rodriguez, I. Ali, D. Cheshev, A. Garcia, M. Fatkullin, E. Sheremet
Scientific advisor – PhD, Professor Raul D. Rodriguez

Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30

Lead-free perovskites are promising materials for environmentally friendly optoelectronic devices. In this study, ambient room temperature synthesis was used to prepare CsCuI crystals by the solvent evaporation crystallization method.(Zhang et al. 2020). With the addition of Ag and Al nanoparticles we observed that it is possible to modify size, shape and color of perovskite crystals as well as Laser processing was used to modify the size, shape, and color of the crystals. An arduino-operated controlled dip coating device was used to deposit the crystals onto glass substrates. Key results included changes in color, shape, and size of the crystals after the addition of nanoparticles and laser processing. Raman peaks were observed at 120 cm^{-1}, and photoluminescence excitation was clear at 254 nm with emission at 410 nm, in agreement with the literature.(Guo et al. 2020) Transparency also changed

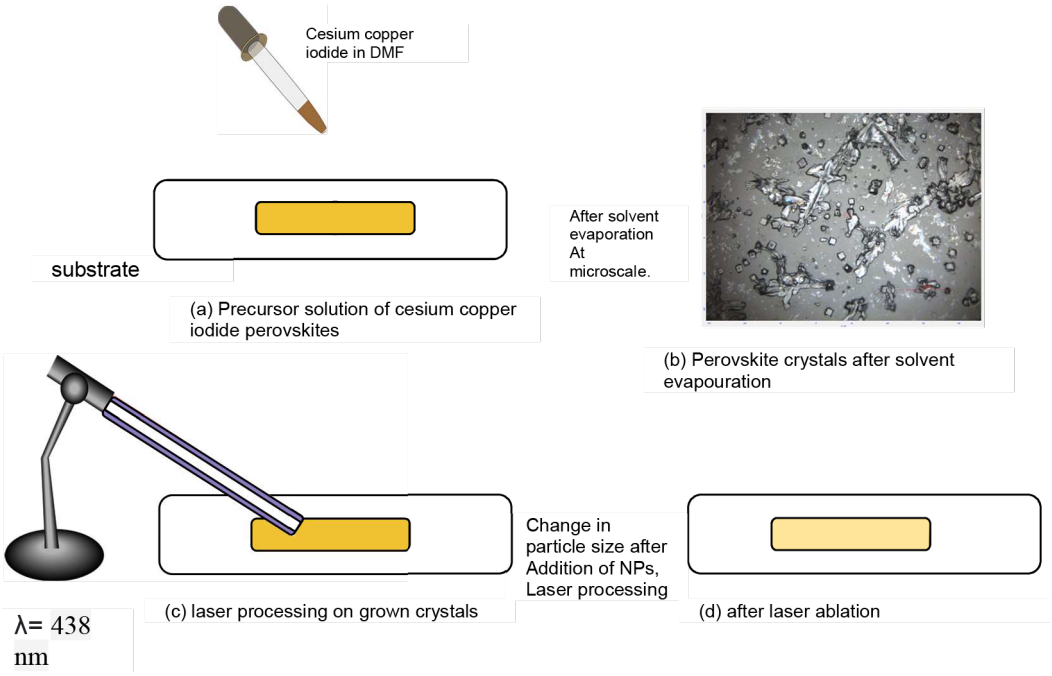


Fig. 1. *Figure Laser processing of lead free perovskites*

after laser processing because of the laser ablation process. Limitations included toxicity of the solvent, Dimethylformamide (DMF), and challenges in obtaining micrometer- and nanometer-sized crystals. Limitations included difficulty in integrating with flexible substrates such as PET (Xu et al. 2021)

In the discussion, the potential to modify the optoelectronic and PL properties of the crystals by changing their size, shape, and color was highlighted. However, the study was limited by the lack of nanometer-sized crystal growth, and future work should include AFM imaging and PL and Raman characterization of such crystals.

In conclusion, this study demonstrates the potential for modifying the properties of lead-free perovskites by adding nanoparticles and using laser processing.

The reported study was funded by Priority 2030-NIP/IZ-007-0000-2023.

References

1. *Guo, Zhihang, Junzi Li, Yang Gao, Jiaji Cheng, Wenjing Zhang, Ruikun Pan, Rui Chen, and Tingchao He. 2020. "Multiphoton Absorption in Low-Dimensional Cesium Copper Iodide Single Crystals." Journal of Materials Chemistry C. https://doi.org/10.1039/d0tc04061d.Garot C, Bettega G, Picart C. // Advanced Functional Material, 2021. – № 31.*
2. *Xu, Xing, Chao Fan, Zhuodong Qi, Sha Jiang, Qin Xiao, Huikang Liang, Huigao Duan, and Qinglin Zhang. 2021. "CsCu2I3 Nanoribbons on Various Substrates for UV Photodetectors." ACS Applied Nano Materials. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02041.*
3. *Zhang, Fa, Ziheng Zhao, Bingkun Chen, Hong Zheng, Lingling Huang, Yue Liu, Yongtian Wang, and Andrey L. Rogach. 2020. "Strongly Emissive Lead-Free 0D Cs 3 Cu 2 I 5 Perovskites Synthesized by a Room Temperature Solvent Evaporation Crystallization for Down-Conversion Light-Emitting Devices and Fluorescent Inks." Advanced Optical Materials. https://doi.org/10.1002/adom.201901723.*

PROCESSING OF HEAVY DIESEL FRACTION ON A ZEOLITE CATALYST

E. S. Chebanova, I. A. Bogdanov
Scientific supervisor – assistant DCI TPU I. A. Bogdanov
Linguist – assistant DCI TPU I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
Lenin avenue 43a, esc14@tpu.ru

The compounds that have the most significant effect on the solidification of diesel fuel are n-paraffins. Due to the changing in the structure of paraffins, specifically their transforming into iso-paraffins, as well as other classes of organic compounds, it is possible to reduce the low-temperature characteristics of diesel fuel. Such processes can be implemented using zeolite catalysts. In addition, the technology for producing low-freezing diesel fuel on a zeolite catalyst does not require expensive metals and hydrogen-containing gas [1]. However, cracking reactions actively proceed on zeolite catalysts, which increases the yield of gaseous and light hydrocarbon non-target products. One way to reduce the yield of this kind of non-target products is to adjust the composition of the feedstock used for processing.

This work is devoted to the studying and comparison of the physical and physicochemical properties of heavy diesel fuel (boiling point is 240 °C) and products of its processing on a zeolite catalyst. For the feedstock and the resulting products, in accordance with the requirements [1], such characteristics as density, viscosity, sulfur content, cloud point (Cp), pour point (Pp), cold filter plugging point (CFPP) were determined. The results are presented in the table.

The results, which was shown in the table make it possible to judge that the processing of the heavy diesel fraction on a zeolite catalyst can significantly improve such characteristics as CFPP, cloud point, and pour point. The resulting product also contains significantly less sulfur. The density of diesel fuel does not go beyond 833.5 kg/m^3, therefore, it meets

Table 1. Comparison of the characteristics of the origin fraction and the products of its processing

Characteristic	Fraction 240 °C-EBP	Product 240 °C-EBP
Density at 15 °C, g/cm^3	0.830	0.824
Density at 20 °C, g/cm^3	0.827	0.821
Kinematic viscosity at 15 °C, mm^2/s	8.291	3.038
Kinematic viscosity at 20 °C, mm^2/s	7.144	2.692
Sulfur content, mg/kg	924	340
Cp, °C	–9	does not become cloudy
CFPP, °C	–12	–61
Pp, °C	–19	does not freeze at –80
Yield of liquid product, %	–	90.7

the established requirements for arctic diesel fuel, the same can be said about the kinematic viscosity.

In [2], a wide straight-run diesel fraction was used as a feedstock (boiling range 134-342 °C). Distillation temperature of 10 % vol. of the product obtained at a process temperature of 375 °C was 123 °C, 20 % vol. was 162 °C. In this work, when using of heavy diesel fraction, the distillation temperature of 10 % vol. of the product obtained at a process temperature of 375 °C was 135 °C, 20 % vol. was 159 °C. In addition, the yield of a liquid product when using a weighted feedstock decreased from 96.7 to 90.7 % by volume, which indicates the inadvisability of weighting the feedstock of the process. However, it also indicates the possibility of obtaining low-freezing diesel fuel by processing even heavier feedstock on a zeolite catalyst.

References

1. *GOST 305-2013 "Diesel fuel. Specifications".*
2. *Bogdanov I. A., Altynov A. A., Martyanova E. I. [etc.] // Bulletin of the Technological University, 2020. – Vol. 23. – № 9. – P. 68–74.*

PREPARATION AND STUDY OF NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYSTS BASED ON $BiVO_4$

S. Chena[b,c], M. I. Solovyeva[a,b], D. A. Poliskikh[a,b]
Supervisors – PhD, Head of Lab D. S. Selishchev[a,b]; PhD, Prof. S. L. Chen[c]

[a]*Novosibirsk State University*
630090, Russia, Novosibirsk, 1 Pirogova str., cs920916908@163.com

[b]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*
630090, Russia, Novosibirsk, 5 Lavrentieva Ave.

[c]*College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum*
102249, China, Beijing, 18 Fuxue Road,

Photocatalytic technology has attracted extensive attention due to its ability to utilize inexhaustible solar energy for water splitting, pollutant degradation and carbon dioxide reduction. Semiconducting photocatalysts play a vital role in the photocatalytic reaction process, and various types of efficient materials have been developed and investigated for decades. Among these photocatalysts, bismuth vanadate ($BiVO_4$) is a novel photocatalytic material with a narrow bandgap, low toxicity, and excellent chemical stability, thus it is considered as a promising material for the visible-light-driven processes. However, low-efficient charge transport, fast recombination of photogenerated electron-hole pairs, and low adsorption capacity also limit the photocatalytic performance of $BiVO_4$. One of the best methods to increase the photocatalytic activity of $BiVO_4$ is the design of composite photocatalysts to form a heterojunction. A good candidate for making composites is nitrogen-doped titanium dioxide (N-TiO_2), which also has a high stability, possesses safety as commercial TiO_2, and exhibits high photocatalytic activity under visible light. Nevertheless, the quantum efficiency of N-TiO_2 in the visible region needs to be increased to better utilize the energy of sunlight. In this work, a combination of

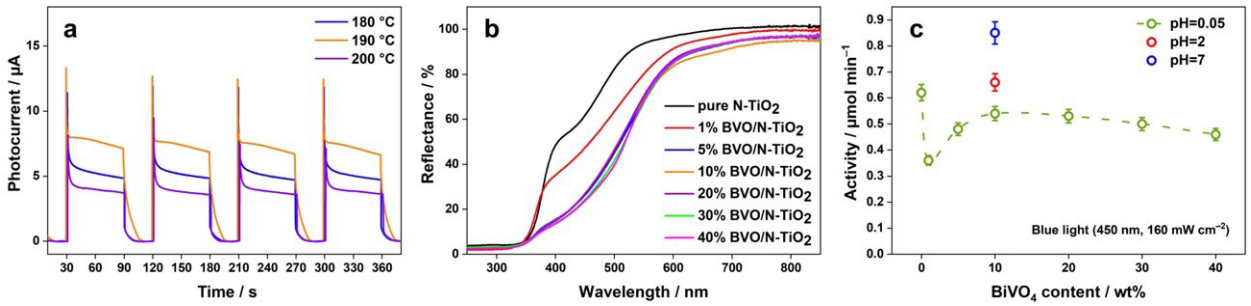


Fig. 1. *Photocurrent response (a) of $BiVO_4$ catalysts; the UV-Vis DRS (b) and photocatalytic performance (c) of $BiVO_4$/N-TiO_2 composite catalysts*

$BiVO_4$ and N-TiO_2 is proposed to solve the problems mentioned above. The composite $BiVO_4$/N-TiO_2 catalyst can improve the visible light response of N-TiO_2 while reducing the electron-hole recombination rate of $BiVO_4$, and will have a wide range of photocatalytic applications.

The $BiVO_4$ catalysts were prepared by the hydrothermal method. In detail, 5 mmol of bismuth (III) nitrate pentahydrate ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) were dissolved in 30 mL of 2 M nitric acid by stirring in order to make a clear solution. Meanwhile, 5 mmol of ammonium metavanadate (NH_4VO_3) was spread into 30 mL HNO_3 with stirring. Subsequently, these two solutions were mixed. Then, the above solution was transferred to an autoclave and treated at different temperatures (180, 190 or 200 °C) for 12 h. The final products were collected by centrifugation, washed, and dried at 60 °C for another 12 h. The composite materials with N-TiO_2 were prepared at several $BiVO_4$ contents (1–40 %) by a modified method. After $Bi(NO_3)_3$ was completely dissolved in the HNO_3 solution, the 1 g of prepared N-TiO_2 was added to the solution. Then, a solution of NH_4VO_3 in HNO_3 solution was added dropwise to the suspension under continuous stirring. The suspension was transferred to a Teflon-lined autoclave and treated at 190 °C for 12 h. The precipitate was separated by centrifugation and washed with deionized water, dried, and then ground. In addition, the effect of pH values (0–7) on the activity of composite catalysts was investigated.

Fig. 1a shows that all $BiVO_4$ samples exhibited photocurrent responses to periodic photo-switching. The photocurrent intensity of $BiVO_4$ prepared at 190 °C is the highest, indicating that its charge separation efficiency is higher. Therefore, 190 °C was selected as the optimum temperature for the synthesis. UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) for the $BiVO_4$/N-TiO_2 photocatalysts were recorded in the range of 250–850 nm, and the results are shown in Fig. 1b. Compared with pristine N-TiO_2, the absorption edge of the composites extends to the long-wave region with the increase in $BiVO_4$ content.

The performance of the photocatalysts was investigated in a test reaction of acetone oxidation under visible light in a continuous flow setup (Fig. 1c). With the increase in $BiVO_4$ content, the photocatalytic activity of the composite catalyst first increased and then slightly decreased. The activity of 10 % BVO_4/N-TiO_2 was the highest. When the content of $BiVO_4$ was constant, the photocatalytic activity of the composite catalyst was gradually enhanced with the increase in pH value, and the activity was the highest at pH = 7.

Thus, a composite $BiVO_4$/N-TiO_2 photocatalyst with 10 wt. % of $BiVO_4$ synthesized at pH = 7 and hydrothermal treatment at 190 °C is a promising catalyst for elimination of harmful chemicals under visible light.

This study is financially supported by the RSF (project No 20-73-10135).

THE INFLUENCE OF THE PARAFFIN CONTENT ON THE EFFECT EXERTED BY THE WEIGHTING COMPONENT ON THE EFFECT OF THE DEPRESSANT ADDITIVE

A. O. Efanova
Science supervisor – associate professor M. V. Kirgina
Language supervisor – assistant teacher I. A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30, aoe4@tpu.ru

Diesel fuel is the main type of fuel used in the northern and arctic regions of the Russian Federation. The main problem with the use of diesel fuel is the lack of fuel that meets the requirements of [1]. In [2], it was established that the addition of n-paraffins in low concentrations to the diesel fuels increases the efficiency of the depressant additive, which is added to the fuel to improve its low-temperature properties.

The purpose of this work is to study the effect of paraffin content on the effect exerted by the weighting component on the effect of the depressant additive.

Fuel mixtures were used as objects of research. The composition of mixtures is: straight-run diesel fuel, depressant additive and weighting components (paraffin fraction (PF), vacuum gasoil (VG) and heavy fraction (HH)). The concentration of the used depressant additive was 0.26 ml per 100 ml of diesel fuel (according to the manufacturer's recommendations), the concentration of weighting components is 5 % vol.

To obtain the effect of weighting components on the effectiveness of the depressant additive, low-temperature properties (the cold filter plugging point (CFPP) and pour point (PP)) of fuel mixtures, the molecular weight of weighting components and the content of paraffins in the paraffin fraction was determined.

Table shows the results of determining the molecular weight of the weighting components.

As can be seen, the PF sample has the lowest molecular weight, the content of paraffins in which is 3 % wt. Sample VG has the highest molecular weight.

Figure shows the results of determining the low-temperature properties of the studied fuel mixtures.

According to the data obtained, it can be concluded that the addition of the lightest weighting component (PF) in terms of molecular weight has a significant positive effect on the CFPP (it decreases by 6 °C), which makes it possible to obtain summer grade fuel from substandard fuel. However, the addition of PF negatively affects the change in the value of PP (it increases by 6 °C). The addition of the heaviest weighting component (WG) in terms of molecular weight, we can see the improvement in the PP index (by 4 °C) and deterioration in the

Table 1. Results of molecular weight determination

Molecular weight, g/mol		
PF	HH	VG
181,186	272,971	325,567

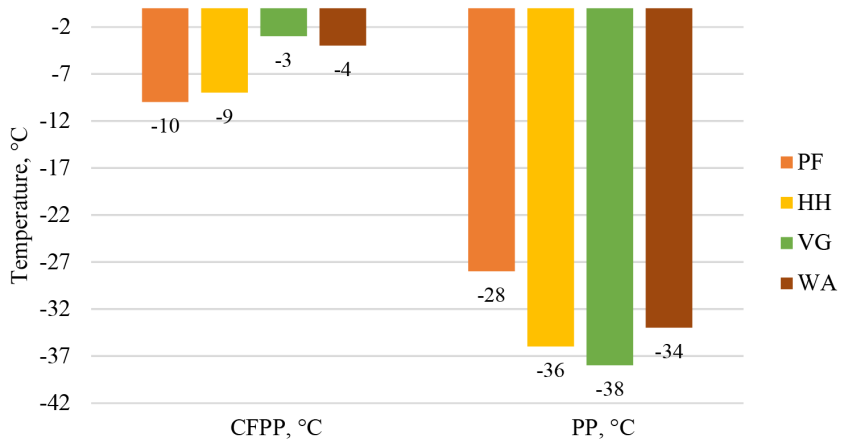


Fig. 1. *Low-temperature properties of fuel mixtures: WA – diesel fuel with a depressor without adding a weighting component*

CFPP (by 1 °C). The addition of a heavy fraction (HH) brings an improvement in the CFPP and PP by 5 and 2 °C, respectively, as a result of which the DF brand becomes summer.

Thus, to increase the effectiveness of the depressant additive regard to CFPP, it is desirable to use a weighting component – a paraffin fraction at a concentration of 5 % vol. with a total paraffin content of 3 % by weight.

References

1. *GOST 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications. – Moscow: Standartinform, 2014. – 12 p.*
2. *Orlova A. M., Bogdanov I. A., Kirgina M. V. The effect of adding solid paraffins of normal structure to diesel fuel on the effectiveness of depressant additives //Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices, 2021. – № 6. – P. 11–16.*

CYTOTOXIC COMPLEXES OF ESSENTIAL METALS WITH 4-CHLOROPHENYLTETRAZOLE AND OLIGOPYRIDINES

E. A. Ermakova, Yu. A. Golubeva
Scientific supervisor – PhD, senior researcher E. V. Lider
Linguistic advisor – PhD, senior researcher E. V. Lider

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS
630090, Russia, Novosibirsk, 3 Academic Lavrentiev Avenue, ermakova2299@gmail.com

Coordination chemistry of the compounds with pronounced biological properties is promising due to the successful use of cisplatin cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ as anticancer drug in medicine. Essential metal complexes are expected to have fewer side effects. An important factor for further research is the biological activity of the ligands themselves, since the biological properties depend on the nature of the metals, and also on the ligands' nature and the functional groups involved in coordination. Tetrazole derivatives are of considerable interest as candidate drugs with anticancer, antiviral, and antibacterial properties, therefore the use of these compounds as ligands is promising.

As part of our work, mixed-ligand manganese (II) and zinc (II) complexes with 4-chlorophenyltetrazole (HL) and oligopyridine ligands (1,10-phenanthroline (phen), 1,10-phenanthroline-5,6-dione (phendione), 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmphen), 2,2'-bipyridine (bipy), 4,4'-dimethyl-2,2'- bipyridine (dmbipy)) were synthesized. All compounds were obtained from aqueous ethanol solutions with a molar ratio of reagents M^{2+} : HL:oligopyridine = 1 : 2 : 1 or 1 : 2 : 2. The complexes were characterized by elemental, thermogravimetric and powder X-ray diffraction analyzes, IR spectroscopy.

Crystal structures were established for some complexes by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystal structure was determined for zinc (II) complex $[Zn_2(dmbipy)_2L_4]$. It was shown that the complex is binuclear, and the zinc cation has a tetragonal-pyramidal environment (Fig. 1). All obtained mixed-ligand manganese (II) complexes are mononuclear. Oligopyridine molecule and L^- are coordinated to the central manganese atom, three water molecules complete the coordination sphere to an octahedral one (Fig. 1). Another 4-chlorophenyltetrazole ligand is located in the outer sphere and serves as a counterion.

The cytotoxic properties of the obtained complexes were studied on hepatocellular carcinoma cells (HepG-2). Most of the manganese (II) and zinc (II) complexes did not cause cell death in the concentration range of 1–50 μM (IC_{50} > 50 μM), except for manganese complexes containing highly cytotoxic ligands such as phendione and dmphen. Nevertheless, a cytostatic effect was observed for the obtained compounds: cell growth and division were inhibited under the action of the complexes.

In addition, antimicrobial activity was investigated. Antibacterial activity was determined against gram-positive and gram-negative bacteria (*S. aureus* and *E. coli*) by the agar diffusion method using furazolidone as a reference drug. The fungistatic action of the compounds against the fungus *P. italicum* was also studied by the agar diffusion method (the reference drug was fundazol). The protistocidal action of the compounds was studied in relation to the protozoa *C. steinii* (comparison drugs – toltrazuril

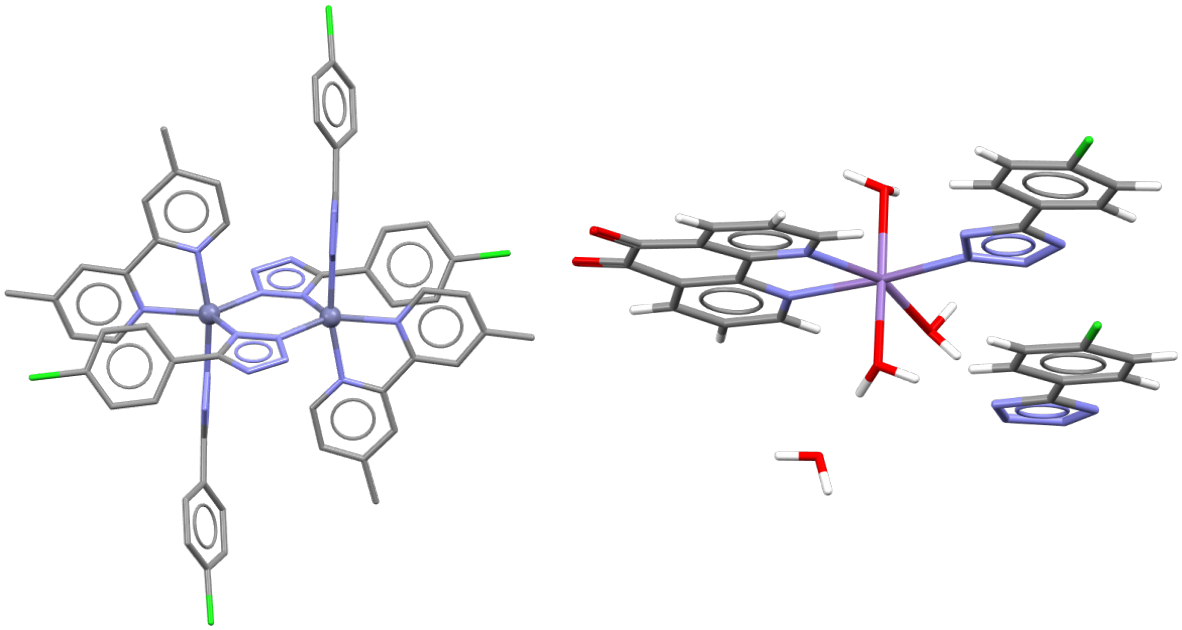


Fig. 1. *The structure of $[Zn_2(dmbipy)_2L_4]$ (on the left) and $[Mn(phendione)(H_2O)_3L]L \cdot H_2O$ (on the right)*

and chloroquine). All complexes do not exhibit fungistatic activity against *P. italicum* (except for $[Mn(phen)(H_2O)_3L]L \cdot 2H_2O$) and bacteriostatic activity against gram-positive bacteria St. aureus. At the same time, all the presented complexes (except for $[Mn(bipy)(H_2O)_3L]L$) showed high protistocidal activity against *C. steinii*. In particular, the activity of the $[Zn_2(dmbipy)_2L_4]$ and $[Mn(phen)(H_2O)_3L]L \cdot 2H_2O$ complexes is comparable to the activity of the medical drug toltrazuril.

This work has been supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, № 121031700321-3.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY TO OBTAIN ARCTIC DIESEL BY ADDING A DEPRESSANT ADDITIVE AND MODIFYING THE COMPOSITION OF THE FUEL

A. A. Germov[1], Y. P. Morozova[1], M. V. Kirgina[1,2]
Research supervisor – Ph.D., associate professor M. V. Kirgina
Language supervisor – assistant teacher I. A. Bogdanov

[1]National research Tomsk polytechnic university
Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30

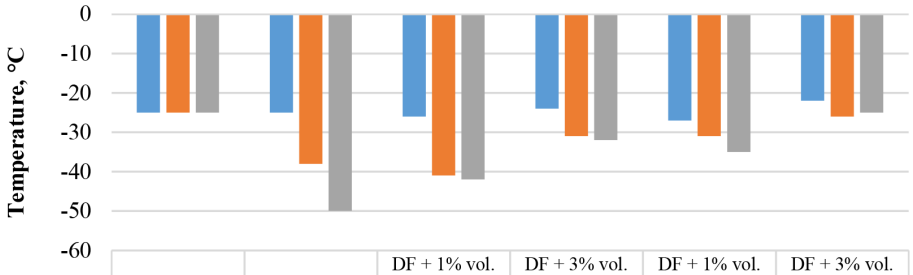
[2]Tomsk State University of Architecture and Building
Russia, Tomsk, 2, Solyanaya Sq., aag148@tpu.ru

Arctic diesel fuel (DF) is in high demand in the Russian Federation. This type of fuel can be produced by different methods, but the most relevant of which are dewaxing and addition of depressor additives into DF. Depressor additives were the object of research in this work, due to their availability for mass consumption, as well as ease of operation and transportation. It is worth considering that the use of additives, unlike dewaxing, does not require a large amount of equipment, which also facilitates the production of diesel fuel of the Arctic grade.

Changes in fuel composition can influence on the result of additive action, both increasing its effectiveness and decreasing it. General trends from such modifications can be only identified experimentally.

The aim of the work is to evaluate the possibility of obtaining Arctic diesel by adding a depressant additive and modifying the fuel composition.

During the work blends of diesel fuel with an additive, as well as blends of diesel fuel with addition of hexadecane (HXD) and heptadecane (HPD) in concentrations of 1 and 3 % of the volume of die-



	DF	DF + additive	DF + 1% vol. HXD + additive	DF + 3% vol. HXD + additive	DF + 1% vol. HPD + additive	DF + 3% vol. HPD + additive
CP, °C	-25	-25	-26	-24	-27	-22
CFPP, °C	-25	-38	-41	-31	-31	-26
PP, °C	-25	-50	-42	-32	-35	-25

Fig. 1. *Results of determining the low-temperature characteristics*

sel fuel and adding an additive were prepared. HXD and HPD are individual n-paraffin hydrocarbons with carbon content of 16 and 17 atoms, respectively. Further, according to the methods presented in [1–3], the cold filter plugging point (CFPP), as well as cloud point (CP) and pour point (PP) of a DF sample and obtained blends were determined. The results are shown on the Figure.

Based on data from the Figure, it can be seen that, according to [4], the studied sample of DF meets to the winter grade of fuel by values of CFPP. After adding the additive, the CFPP value decreased by 13 °C, but the grade of the sample remained unchanged.

With further addition of n-paraffin hydrocarbons we can see a decrease in CFPP values of the blends of DF + 1 % vol. HXD + additive by 3 °C relative to the blends of fuel with additive, but the obtained values also do not meet to the necessary for the arctic grade fuel. Addition of 3 % vol. of HXD and 1, 3 % vol. of HPD does not bring the desired result.

Adding an additive to the fuel and further adding hydrocarbons has almost no effect on the CP and has a negative effect on the fuel PP.

Thus, we can conclude that by modifying the fuel composition, namely by introducing small concentrations of n-paraffins, we can achieve a decrease in CFPP values and a more pronounced effect of the depressor additive.

The study was carried out as part of the project of the Ministry of Education and Science No. FEMN-2022-0003 “Resource-saving and energy-efficient technologies for the sustainable development of infrastructure in the Far North and the Arctic”.

References

1. *USS 22254-92. Diesel fuel. Method for determining the ultimate temperature of filterability on the cold filter. – Moscow: Publishing house of standards, 1993. – 22 p.*
2. *USS 20287-91. Petroleum products. Methods of determination of yield and pouring temperatures. – Moscow: Standartinform, 2006. – 14 p.*
3. *USS 5066-91 “Motor Fuels. Methods of determination of cloudiness temperature, the beginning of crystallization and crystallization” [Electronic resource] – URL: http://docs.cntd.ru/document/1200007918 (accessed 03.04.2021).*
4. *USS 305-2013. “Diesel fuel. Technical conditions”. Moscow: Standardinform, 2019. – 10 p.*

AIR-PLASMA DISPOSAL OF SPENT NUCLEAR FUEL REPROCESSING WASTE

Y. Ghoneim
Scientific advisor – PhD A. G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, youmnasami24@gmail.com

Reprocessing of spent nuclear fuel after the extraction cycle produces reprocessing waste (RW SNF) in the form of an aqueous nitrate solution (raffinate) with the following composition: [1]: 18.00 % HNO_3, 0.07 % Fe, 0.11 % Nd, 0.10 % Mo, 0.06 % Y, 0.058 % Zr, 0.04 % Na, 0.039 % Ce, 0.036 % Cs, 0.031 % Co, 0.026 % Sr, remaining – H_2O.

According to available technology, the RW SNF is concentrated by evaporation, filled into stainless steel tanks and sent to long-term storage that does not offer reuse of precious metals.

It has been proposed to treat RW SNF in the form of a water-organic nitrate (HNO_3) dispersion solution containing organic components (alcohols, ketones) and having an adiabatic combustion temperature (T_{ad}) of at least 1500 K in an air plasma stream. [2].

The effects of spent nuclear fuel content (RW SNF) and organic constituents from reactor waste on Tad for aqueous organic nitrate solutions based on ethanol (a) and acetone (b) are shown in Figure 1.

Characteristic equilibrium composition of the main products of air plasma treatment of RW-SNF in the form of a solution of WONC-1 ($T_{ad} \approx 1500$ K) based on acetone (65 % RW-SNF): 35 % Estone) with air mass fractions of 65 % (a) and 70 % (b)) are shown in Fig. 2.

Air plasma utilization of RW SNF in the form of WONC-1 solution results in the formation of oxides of various metals, including magnetic iron oxide (Fe_3O_4) in the condensed phase, increasing the

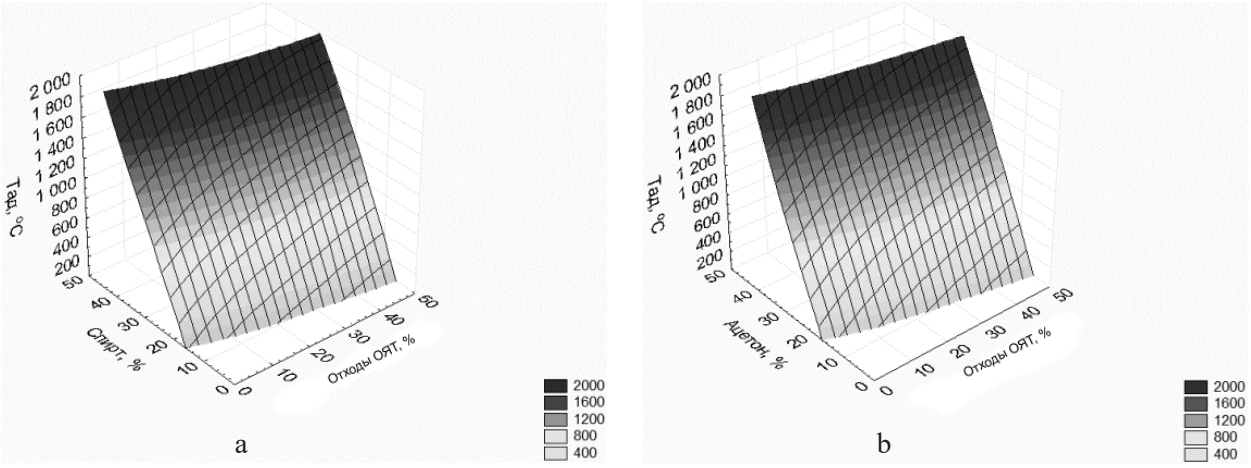


Fig. 1. *Effect of RW content of SNF on Tad in (a) ethanol – and (b) acetone-based aqueous organic nitrate solutions (WONCs)*

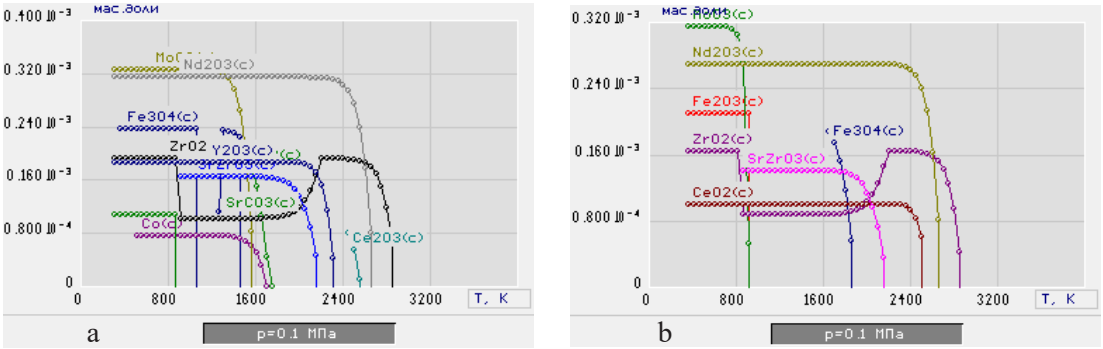


Fig. 2. *Effect of temperature on the equilibrium composition of air plasma-enhanced products of RW-SNF in the form of WONC-1 solutions with air mass fractions of 65 % (a) and 70 % (b)*

air mass fraction from 65 to 70. Mass fraction of air 65 % (a). It leads to the formation of non-magnetic iron oxide Fe_2O_3 (c). Based on the results obtained, the following optimal conditions for the air plasma (b).

Decomposition process of RW-SNF can be recommended.

Temperature (1500 ± 100) K; Composition of WONC-1 (65 % RW SNF: 35 % Etone); Phase-mass-ratio (65 air: 35 WONC-1) %.

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.*

NEUTRON DISTRIBUTION DURING THE OPERATION OF VVER REACTOR 1000-MW

Y. Ghoneim
Scientific advisor – PhD A. G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, youmnasami24@gmail.com

Water-water Power reactor design (VVERs) are Reactor safety standards such as peak power factor during life of the reactor. Coupling of neutron calculations, Thermal-hydraulic calculations and other nuclear reactors requires multi-physics software to model phenomena Solve different reactor equations and solve them simultaneously No need to use separate computer code [1].

COMSOL Multi-physics Can Solve Multi-group Neutrons Diffusion equation using the finite element method. Of Further use of current distribution from output Thermal hydraulic calculation [1].

The core consists of 3 types of fuel Element and control rods. 3D model represents one eighth of the reactor, four control rods completed or partially inserted throughout the core [2].

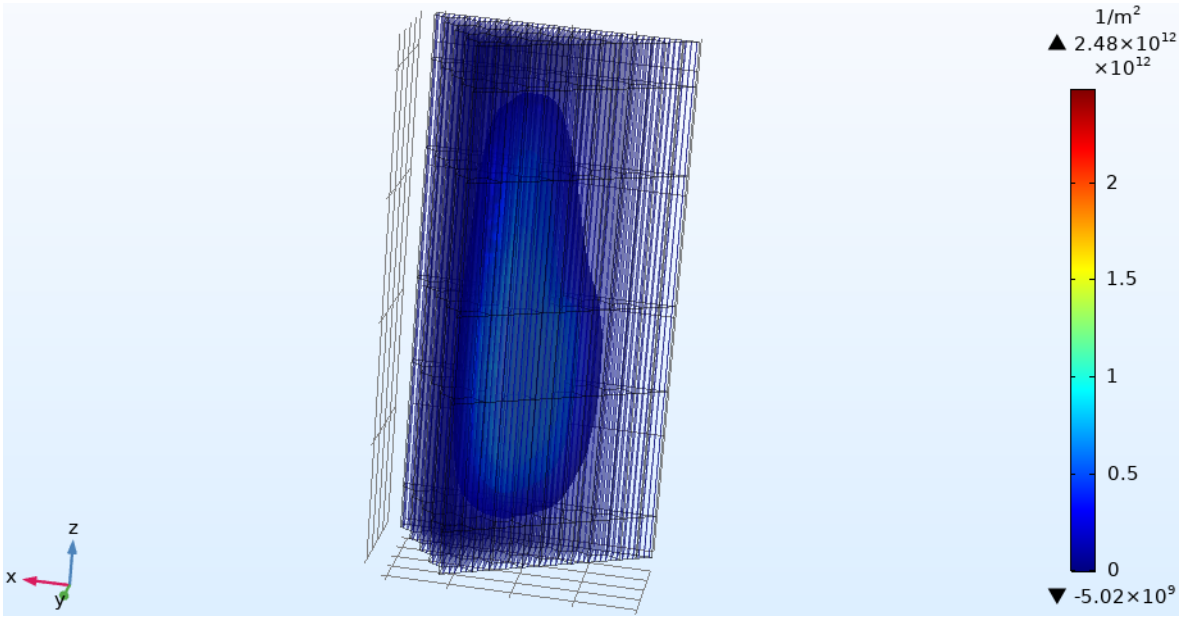


Fig. 1. *Thermal Neutron Flux distribution through the volumetric section of VVER reactor pressure vessel using COMSOL simulation*

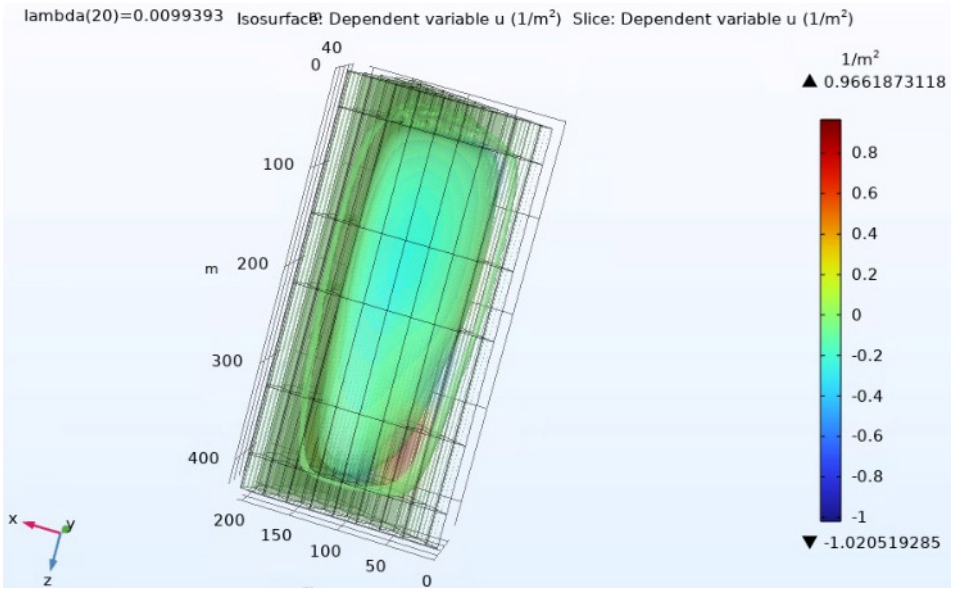


Fig. 2. *Fast Neutron Flux distribution through the volumetric section of VVER reactor pressure vessel using COMSOL simulation for iso-surface and slice plots*

The design life of the reactor pressure vessel is 60 years and the maximum neutron flux is $4.29 \cdot 10^{19}$ neutrons/cm^2 (> 0.5 MeV) at the level of the lifetime monitor pattern and $1.26 \cdot 10^{19}$ neutrons/cm^2 at the level above the core. Increasing the vessel diameter reduces the neutron flux on the vessel wall [2].

An active safety system that responds to design basis accidents. Optimal combination of active and passive systems to respond to severe incidents.

References

1. *Soliman Abdelfattah PY-SP-1-Validation of COMSOL Multi-physics® for PWR Power Distribution via 3D IAEA PWR Benchmark Problem ER-2017/02/20-Pages 6.*
2. *The VVER today: Evolution, Design, Safety // State Atomic Energy Corporation ROSATOM Publisher. – P. 50.*

PRINCIPLES OF PET IMAGING TOOLS AND PET PROTOCOLS USING COMSOL SIMULATION

Y. Ghoneim
Scientific advisor – PhD A. G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, youmnasami24@gmail.com

The integration of positron emission tomography and computed tomography (PET/CT) has evolved. Important imaging technology, especially in oncology, introduced to the commercial market in 2001 imaging. In routine clinical practice, PET/CT has had a major impact on diagnosis [1].

Cancer patients by planning and monitoring treatment response, unique properties that combine the high sensitivity of PET components with the specificity of CT, the components make PET/CT still one of the fastest growing imaging modalities, 14 years after its clinical Start point [2].

There are four materials with Magnetic Nature and Bio-Physical Nature had been used during the simulation with their physical and chemical characteristics as inputs (Cooper, Skin, Skull, and Brain).



Fig. 1. *PET Scan Device, based on Brain Diagnosis for treatment of tumour [2]*

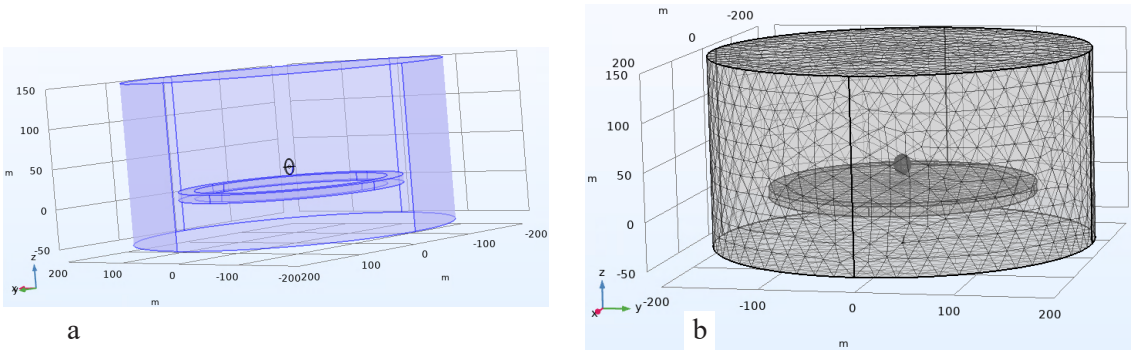


Fig. 2. *PET Scan Analysis Using COMSOL Simulation for Brain Tumour Treatment (a) Grid 3 D for PET device (b) Mesh Analysis for PET Device*

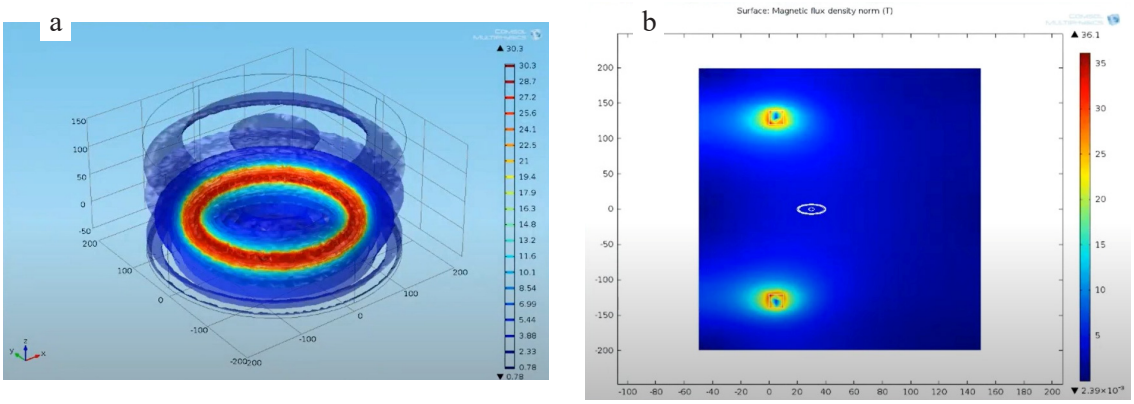


Fig. 3. *PET Scan Analysis Using COMSOL Simulation for Brain Tumour Treatment (a) Magnetic Flux Density distribution from the core source surround the brain of the human to be treated (b) Surface Magnetic Flux Energy norm for PET Device*

References

1. *Peter Hogg, Giorgio Testanera, Suzanne Dennan. Principles and Practice of PET/CT // European Association of Nuclear Medicine, 2010. – Part. 1. – P. 101.*
2. *IAEA HUMAN HEALTH SERIES // Clinical PET/CT Atlas: A Casebook of Imaging in Oncology, 2015. – Vol. 1680. – P. 220.*

INVESTIGATION REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM Cr(VI) BY VARIOUS ADSORBENTS

Ta Thi Huong, Pham Thi Thanh Yen, Dr. Ta Thi Huong

HaUI Institute of Technology – Ha Noi University of Industry, Vietnam
298 Cau Dien street, Bac Tu Liem district, Ha Noi, Viet Nam, dhcnhn@haui.edu.vn

Abstract

As we know, hexavalent chromium Cr(VI) and its compounds have been widely used in many industrial activities [1–3]. It is also known as a toxic heavy metal, affecting adversely human and ecosystem health. Thus, researchers have made significant efforts to figure out innovative and economical ways to remove Cr(VI) in water [4–5]. In this research, the author modified and examined the Cr(VI) removal capacity by multiple adsorbents including commercial activated carbon (AC); raw rice husk (RH); treated rice husk by sorbic acid (TRH), and treated tea by sorbic acid (TT). In which, only AC and RH were untreated by any physical and chemical modifications. Meanwhile, TRH and TT were modified by sorbic acid under the same conditions. Major results reveal that raw rice husk contains many impurities since its removal capacity is unstable and unclear results. Inversely, other investigated materials well performed the removal Cr(VI) with remarkable presentations. Particularly, under the initial Cr(VI) concentration was 100 ppm, AC removed 72.48 % Cr(VI) in 4 hours; pH = 2; and under a 4 g/L dosage of AC. Similarly to removal conditions, 93.99 % Cr(VI) was removed by TRH; interestingly TT adsorbent eliminated 100 % Cr(VI). Some conclusions can withdraw from the study agricultural wastes like tea and rice husk are good at removing Cr(VI) after the modification by organic acid such as sorbic acid. Which is a regular component known as a food additive. The research also opens an innovative way of making friendly-economical adsorbents for current and further applications in environmental engineering.

Methods and materials

In this study, hexavalent chromium Cr(VI) was prepared from potassium dichromate in distilled water. pH solutions were adjusted by NaOH 0.1 M and HCl 0.1 M. To measure the residual Cr(VI) concentration in final solutions, the 1.5 Diphenylcarbohydrazide method was applied and checked by the DR2800 machine under 540 nm wavelength.

For modifying materials, rice husk and tea waste were cleaned with distilled water many times to remove complete impurities and then dried under 80 degrees overnight. The washed materials were soaked with sorbic acid 1M in an ultrasonic bath overnight. The next step is washing and drying the soaked materials by DI until the solutions reached pH neutral. The final adsorbents were stored in plastic bags to protect them from humidity and impurities in the air.

Results

Raw and modified adsorbents were investigated characteristics through FTIR and SEM analysis. From FTIR analysis, modified materials appeared in many new functional groups such as OH– at 3434 cm^{-1}; the strong band at 1620 cm^{-1} in the adsorbent determines the stretching vibration of the functional groups (COO–). Meanwhile, original materials and activate carbon have not exhibited these functional groups. For SEM investigation, raw rice husk (RH) does not have tiny holes on its surface. However, AC; TRH, and TT have rough surfaces and many tiny holes informing on their surface after modifications. These phenomena forecast these materials will increase their adsorption Cr(VI) capacity compared with raw rice husk. After experimental tests, these indicate that multiple studied adsorbents are remarkable performances in removing Cr(VI) under experimental conditions. They can be referenced as eco-friendly and economical materials for dealing with other heavy metals in upcoming research.

Reference

1. *Gunatilake S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, 2015.*
2. *Arris S. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by Cereal By-Product, 2014. 5th International Renewable Energy Congress. 1–6; doi:10.1109/IREC.2014.6826935.*
3. *Amarasinghe B. M. W. P. K, Williams R. A. Tea waste as a low-cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, 2007. Chemical Engineering Journal. 132, 299–309; doi:10.1016/j.cej.2007.01.016.*
4. *Imamoglu M, Tekir O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, 2008. Desalination. 228, 108–113; doi:10.1016/j.desal.2007.08.011.*
5. *Sadaoui Z. Adsorption of Lead From Aqueous Solutions on the Sawdust, 2010. Wastewater Treatment. 47. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.030.*

A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE INDUSTRIAL PRODUCTION OF N-METHYLPYRROLIDONE

R. R. Khamzin
Scientific adviser – PhD in chemistry, associate professor L. S. Soroka
National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, 43 Lenin Avenue, rrh11@tpu.ru

Today, stipulates lack of manufactured goods due to external political conditions, the development of technologies aimed at import substitution is an extremely relevant issue in terms of economy. N-methylpyrrolidone is a unique substance which is used in the field of selective treatment of various products [1]. The high price of N-methylpyrrolidone on the market is due to the fact that today there is no production of this solvent in Russia. Therefore, the development of technology for the production of this product is of crucial interest in the framework of low-tonnage organic synthesis products.

There are several methods of producing N-methylpyrrolidone in the world. First of all, the classical method of N-methylpyrrolidone according to the Reppe's synthesis that has been produced for several decades is worth noted. The technology involves the formation of acetylene through the reaction of calcium carbide with water and then its reaction with formaldehyde to form 1,4-butynediol (fig. 1):

1,4-Butynediol is then hydrogenated to 1,4-butanediol, which is then dehydrocyclized to γ- butyrolactone. The last-mentioned substance reacts with methylamine to form N-methylpyrrolidone. In general, this method is distinguished by high purity of the product, high output and opportunity to increase the volume of N-methylpyrrolidone. However, in the framework of modern production, there are several drawbacks that prevent this method to correspond to the environmental requirements. Some of the reagents and intermediate products used in the process may be toxic and hazardous to health and the environment. A failure to take special precautions can cause an explosion risk and environmental poisoning. In addition, the Reppe's synthesis process is energy-intensive and may require large amounts of energy, which can be economically expensive.

Throughout the development of N-methylpyrrolidone synthesis technology, alternative methods of production are constantly being considered. As a rule, all of them come down to alternative methods of producing γ-butyrolactone which then reacts with methylamine [2].

The availability of raw materials is an important factor in the development of technolog as raw material costs can account for up to 60 % of the product's cost. Due to the fact that in 2022 Russia started producity maleic anhydride, the alternative technology for producing N-methylpyrrolidone becomes attractive.

The process of producing N-methylpyrrolidone in industry involves several stages: formation of dibutyl maleate, hydrogenation to γ-butyrolactone, and reaction with methylamine (fig. 2):

The use of selective catalysts and the selection of necessary conditions allows two out of three synthesis stages to be carried out with selectivity and conversion close to unity. In one stage, a by-prod-

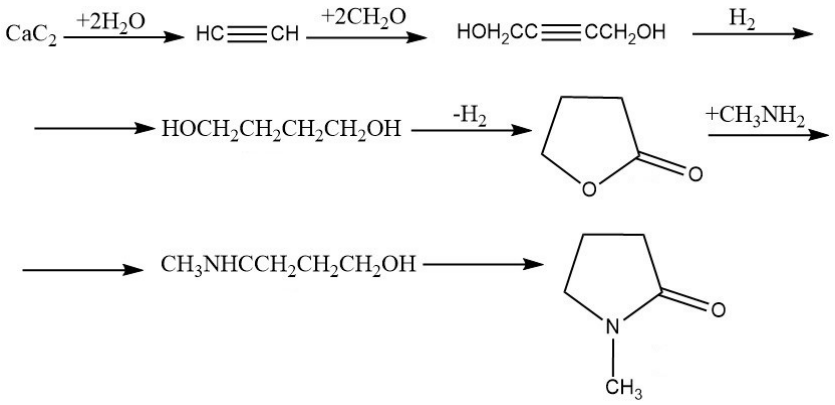


Fig. 1. *Reppe's synthesis N-methylpyrrolidone producing general scheme*

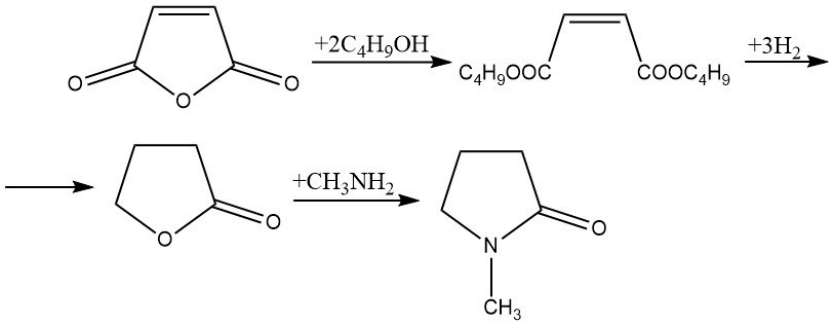


Fig. 2. *Scheme of producing N-methylpyrrolidone through maleic anhydride*

uct is formed, which, during purification, can also be used as raw materials to produce other marginal products. Despite the availability and simplicity of this method of producing N-methylpyrrolidone, the method has disadvantages associated with high technological costs in terms of of heating, separation, and purification of the produced products.

The process of producing N-methylpyrrolidone from maleic anhydride is effective and economically feasible, and it is well suited for small industrial productions. Thus, the choice of the method for producing N-methylpyrrolidone in industry depends on various factors, such as the availability and cost of raw materials, technological parameters, and economic feasibility.

References

1. *Yagushev R. G., Saifulin N. R. The use of N-methylpyrrolidone in the process of selective oil purification. – Moscow: Eneftekhim, 1996. – 92 p.*
2. *Gaile A. A., Zalishchevsky G. D. N-Methylpyrrolidone. Synthesis, properties and the use as a selective solvent. – ST. PETERSBURG: KHIMIZDAT, 2005. 703 p.*

VEGETABLE OILS, PROMISING FEEDSTOCK OF THE HYDRO-REFINING PROCESS

Y. S. Kokorina, I. A. Bogdanov
Scientific supervisor – research assistant I. A. Bogdanov
Linguist – research assistant I. A. Bogdanov
National Research Tomsk Polytechnic University
ysk14@tpu.ru

The world economy is significantly dependent on oil production, as a huge amount of goods consumed by people are produced from petrochemicals. But oil is a non-renewable resource and with the same volume of production, according to scientists, it will end in 35 years [1]. Many scientists believe that oil can be replaced with hydrogen or fusion energy, but the development of these technologies is too slow. Based on this, the demand for alternative and at the same time renewable energy sources has sharply increased in order to partially or completely fill the shortage of oil.

This work is devoted to the study of the properties of various vegetable oils with a view to their further use as feedstock for the process of hydro-refining, and the production of so-called "Green" hydrocarbons.

Four types of oils were studied in the work. The choice of sunflower and corn oil is due to their greatest distribution on the territory of the Russian Federation, the choice of rapeseed oil is due to the existence of previously carried out work on its use as a feedstock to produce hydrocarbons. The choice of grape seed oil is due to the rapid development of the wine industry in the Russian Federation, caused by the geopolitical situation and the need for import substitution. To select the optimal vegetable oil, the characteristics presented in Tables 1 and 2 were determined.

From the results presented in Tables 1 and 2, sunflower oil has the lowest dynamic and kinematic viscosity at 15 °C and 20 °C, that is, under normal conditions. At 40 °C, the density and viscosity values for all oils differ slightly.

For processing, it is economically advantageous to use vegetable oil with the lowest viscosity and density, since it is most advantageous to pump it, however, in the case of a slight heating of the oil, there will be no significant difference, which indicates the prospects of processing all the oils considered in order to obtain "Green" hydrocarbons.

Table 1. Results of determination of vegetable oil density (gm/cm^3)

Property		Oil			
		Rapeseed	Maize	Sunflower	Grape
Density	15 °C	0.920	0.919	0.921	0.921
	20 °C	0.917	0.916	0.917	0.918
	40 °C	0.904	0.905	0.905	0.905

Table 2. Results of determination of vegetable oil viscosity (kinematic – mm^2/s, dynamic – mPa/s)

Viscosity		Oil			
		Rapeseed	Maize	Sunflower	Grape
Dynamic	15 °C	82.337	83.874	76.521	83.390
	20 °C	64.770	66.397	63.687	65.826
	40 °C	29.784	30.590	30.230	30.925
Kinematic	15 °C	89.482	91.252	83.126	90.517
	20 °C	70.616	72.476	69.457	71.690
	40 °C	32.946	33.816	33.420	34.156

References

1. *World oil and gas reserves. Is the end already near? [Electronic resource] // Access mode: https://dprom.online/oilngas/mirovye-zapasy-nefti-i-gaza-konets-uzhe-blizok/ (date of application: 16.02.2023).*
2. *Development of the process of processing rapeseed oil into biodiesel and high-octane components of diesel fuel / S. G. Zavarukhin, V. A. Yakovlev, V. N. Parmon [et al.] // Chemistry and technology of fuels and oils, 2010. – № 1 (557). – P. 3–7.*

INVESTIGATION THE EFFECT OF HETEROATOMIC COMPOUNDS IN DIESEL FUEL ON THE EFFECTIVENESS OF DEPRESSORS

V. P. Kutuzova, Y. P. Morozova
Scientific supervisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina
Language supervisor – assistant teacher I. A. Bogdanov

National research Tomsk polytechnic university
634050, Russia, Tomsk region, Tomsk, 30 Lenina Ave, vasilina.kutuzova2000@mail.ru

The fluidity of diesel fuel (DF) at negative temperatures is determined by low-temperature characteristics, such as: cloud point (Cp), cold filter plugging point (CFPP) and pour point (Pp). The using of winter and arctic grades of diesel fuel (CFPP not higher than –25 and –45 °C, respectively) makes it possible to ensure stable and uninterrupted operation of equipment in extreme conditions. Depressant additives (depressors, DA) are introduced into DF to achieve the best low-temperature characteristics. The use of depressors prevents the enlargement and association of n-paraffin crystals that are part of the fuels. The improvement of low-temperature properties occurs due to the adsorption of additives on n-paraffin crystals or their co-crystallization.

From the literature data, it`s known that the quality and various properties, including low-temperature ones, of petroleum fuels are also determined by the content of heteroatomic compounds in their composition [1]. The effect of heteroatomic compounds on the low-temperature properties of fuels has been poorly studied, so this topic is of great interest.

The aim of this work is to evaluate the effect of a depressor additive on the low-temperature properties of a DF sample for further work on the study of the effect of heteroatomic compounds on the effectiveness of depressor additives. The object of the study is a commercial DF and two different depressors.

The low-temperature properties presented above: Cp, CFPP, Pp of the DF sample under study were determined in accordance with the requirements [2]. Then two depressor additives were introduced and the characteristics of the resulting blends were determined in a similar way. The obtained results are presented in the Table.

Based on the Table, it can be seen that the studied DT sample meet to the Arctic DF brand.

Table 1. Low-temperature properties of the DF sample and it`s blends with additives

Sample	Cp, °C	CFPP, °C	Pp, °C
DF	–35	–45	–46
DF + DA1	–37	–45	–54
DF + DA2	–37	–45	–54

The addition of both additives to DF sample had a significant positive effect on Pp (Pp decreased by 9 °C).

The introduction of additives into the fuel sample under study had practically no effect on the CFPP. The effectiveness of depressor additives, i.e. the susceptibility of DF to them, is determined by the composition of the sample itself. For the study, a commercial DF was used, which may already contain various impurities and additives in its composition, because of which the additional introduction of a depressor didn`t have the expected effect.

Thus, it has been experimentally established that depressor additives from different manufacturers have the same effect on the low-temperature properties of the DF sample under study. It can be concluded that the introduction of the studied depressor additives has a positive effect only on the Cp and Pp of the DF sample.

Commercial fuel was chosen as the test sample at the first stage of the work, since its composition practically does not contain heteroatomic compounds after the hydrotreating process. In future work, it`s planned to conduct research and study the role of the addition of individual heteroatomic compounds to the test sample on the low-temperature properties and effectiveness of depressor additives.

References

1. *Lei Yang, Shengqiang Wang, Ruicong Wang, Hongbing Yu, Selective Removal of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds from Transportation Diesel Fuels with Reactive Adsorbent, Chinese Journal of Chemical Engineering. – Vol. 21. – Issue 5. – 2013.*
2. *State standard 305-2013 Interstate standard. Diesel fuel. Specifications [Electronic resource]. – Access mode: http://docs.cntd.ru/document/1200107826.*

RESEARCH OF PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED OXIDE FUEL COMPOSITIONS FOR HIGH-TEMPERATURE GAS-COOLED REACTORS

A. A. Kuznetsova
Scientific adviser – Ph.D. Sc., Associate Professor of the NFCD ESNS A. G. Karengin
Linguist – assistant of the NFCD ESNS I. Yu. Novoselov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, aak264@tpu.ru

One of the promising directions for the development of nuclear hydrogen energy in Russia is the use of high-temperature gas-cooled reactors for the energy-efficient production of hydrogen in the process of methane steam reforming.

The used nuclear fuel (NF) in the form of ceramic uranium oxide fuel enriched with the uranium-235 isotope, along with its advantages, also has significant disadvantages: brittleness, low thermal conductivity and the risk of cracking, a short operating cycle (3–5 years), limited natural reserves of the uranium isotope-235, production of power-grade plutonium [1]. While the use of thorium-232 reduces the cost of isotopic enrichment [2].

The approximate content of thorium in the earth's crust is 3–5 times higher than the reserves of uranium, and the use of such nuclear fuel drastically reduces the production of power-grade plutonium, allows you to create ultra-small (up to 10 MW) and small (up to 100 MW) nuclear power plants for the production of hydrogen in remote and hard-to-reach regions.

However, this NF still has a flaw – low thermal conductivity. It is promising to use dispersive nuclear fuel (DNF) in the form of fuel oxide compositions (FOC), including oxides of fissile metals (uranium, thorium), uniformly distributed in an oxide matrix, which has a high thermal conductivity and a small neutron absorption cross section.

The common disadvantages of the technologies used for obtaining FOC (separate production and mechanical mixing, the “sol-gel” process, etc.) are the multistage nature, duration and high energy and labor costs [1, 2].

The use of gas-discharge plasma for plasma-chemical synthesis of FOC from dispersed aqueous-organic nitrate solutions (AONS), including an organic component (alcohols, ketones) and solutions of an aqueous nitrate solution, should be attributed to one-stage, uniform distribution and the required composition phases, low energy and labor costs [3].

The paper presents the results of theoretical studies of the process of plasma-chemical synthesis of FOC from dispersed solutions of AONS, including an organic component (ethanol, acetone), aqueous nitrate solutions of fissile (uranium, thorium) and matrix (magnesium, aluminum, yttrium) metals, as well as the results of experimental studies of the process on model solutions of AONS containing neodymium (instead of uranium) and cerium (instead of thorium).

The effect of temperature and mass fraction of air (oxidizer) on the process of synthesis of FOC is shown in Fig. 1.

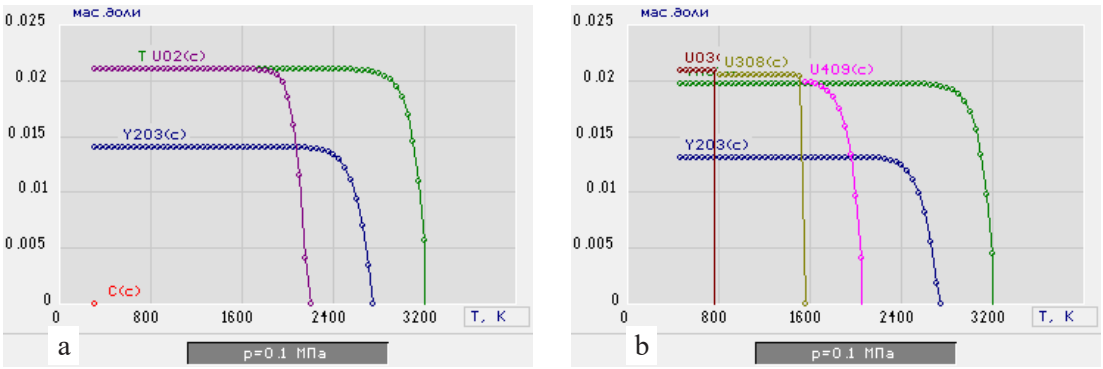


Fig. 1. *The influence of temperature on the equilibrium composition of the main products of plasma processing of the AONS solution based on acetone (α = 0.5) at a mass fraction of air of 68 % (a) and 70 % (b)*

It follows from the obtained data that the increase the mass fraction of the matrix material in the WOC leads to an increase in specific energy consumption. It is also shown that an increase in the mass fraction of air leads to the production of uranium oxide U_3O_8 instead of uranium dioxide.

It is most expedient to use a matrix based on magnesium oxide, due to the highest value of the thermal conductivity coefficient, melting temperature and other performance characteristics.

The results obtained can be used to create a technology for the plasma-chemical synthesis of FOC DNF for high-temperature gas-cooled reactors for hydrogen production.

References

1. *Alekseev S. V., Zaitsev V. A., Tolstoukhov S. S. Dispersive nuclear fuel. – M.: Technosphere, 2015. – 248 p.*
2. *Alekseev S. V., Zaitsev V. A. Thorium in nuclear power. – M.: Technosfera, 2014. – 288 p.*
3. *Tumanov Yu. N. Plasma and high-frequency processes for obtaining and processing materials in the nuclear fuel cycle: present and future. – M.: Fizmatlit, 2003. – 759 p.*

THE CONCENTRATION OF THE DEPRESSOR ADDITIVE FOR DIESEL FUELS AS A FACTOR OF ITS EFFECTIVENESS

T. A. Lakizo, Y. P. Morozova
Research supervisor – candidate of engineering sciences, associate professor M. V. Kirgina
Language supervisor – assistant teacher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Russia, Lenina Avenue, 30, tal6@tpu.ru

The pour point (PP) of diesel fuel (DF) is the temperature at which diesel fuel loses its mobility when a standard test tube is tilted by 45° for one minute. By adding depressant additives (Add) to diesel fuel, it is possible to achieve a decrease in PP.

The aim of the work is to identify trends of the Add concentration effects on the PP of the DF sample.

Blends of the straight-run DF and three different additives using concentrations of 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, and 2.0 c.u. (where 1.0 c.u. is the manufacturer's suggested concentration) were prepared during the research. Further, following to the method presented in [1], the PP of straight-run DF samples and prepared blends was determined. The obtained results are presented in Table.

Table shows that with an increase in the concentration of Add No. 1 PP of blends decreases and reaches its minimum at a concentration of 1.5 c.u., further increase in the concentration of Add No. 1 is not advisable, PP remain stable. The temperature depression was 40 °C relative to the original sample and 1 °C relative to the sample with the concentration recommended by the manufacturer. In this case the concentration recommended by the manufacturer is optimal.

Table 1. Pour point of blends

Blends number	PP, °C					
	Concentration of Add, c.u.					
	0.0	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0
No. 1	–15	–39	–49	–54	–55	–55
No. 2		–45	–45	–45	–52	–50
No. 3		–40	–41	–42	–45	–46

The best result is observed when using Add No. 2 at a concentration of 1.5 c.u. (this concentration is optimal). In this case, the temperature depression was 37 °C relative to the original sample and 7 °C relative to the sample with the Add concentration recommended by the manufacturer.

With an increase in the concentration of Add No. 3 PP of the blends decreases and hits a low in the studied range at a concentration of 2.0 c.u. The temperature depression was 31 °C relative to the original sample and 4 °C relative to the sample with a concentration recommended by the manufacturer, and 1 °C relative to the sample with a concentration of 1.5 c.u., so the concentration is 1.5 c.u. is optimal.

The use of all Adds made it possible to significantly reduce PP of DF. For a blend of Add No. 1, the optimal concentration is 1.0 c.u., for blends of Add No. 2 and No. 3 – 1.5 c.u. The best result was caused by the addition of Add No. 1.

References

1. *USS (State Standard System) 20287-91. Petroleum products. Methods of test for flow point and pour point. Published 01.01.1992. – Moscow: Standartinform, 2006. – 9 p.*

REGULARITIES OF FEEDSTOCK CONSUMPTION INFLUENCE ON THE DEPTH OF STABLE GAS CONDENSATE PROCESSING ON ZEOLITE CATALYST

D. M. Lukyanov, A. A. Altynov
Scientific supervisors – Candidate of technical sciences of Division for Chemical Engineering M. V. Kirgina
Linguistic advisor – assistant of Division for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

Tomsk polytechnic university
634050, Tomsk, Lenina Avenue, 30, dml4@tpu.ru

The rational using of hydrocarbons recourses problem continues to be actual due to the growing share of hard-to-recover reserves, shifting of oil and gas production capacities to the northern latitudes and, as a result, the cost of hydrocarbons production increasing. Meanwhile, the last decade, despite the decline in 2022, is characterized by an increase in natural gas production.

Stable gas condensate (SGC) is a by-product of natural gas processing process. SGC can be used to produce motor gasoline by processing it on a zeolite catalyst (zeoforming process). A distinctive feature of zeoforming is its profitability at low capacities (30 thousand tons/year) [1].

Under the zeoforming process, conditions light hydrocarbons evaporated into the gas phase and reacts with products formation on the catalyst's surface.

This work describes the influence of SGC contact time with the catalyst during zeoforming on the products composition and the depth of feedstock conversion.

The processing of the SGC sample was carried out on a flow laboratory reactor equipped with a thermally insulated box with a heating element and a water-cooled separator at the outlet for the reaction products separation. The temperature was maintained by a heater at 400 °C and the pressure was maintained at 3.5 bar (abs.) with weak flow of nitrogen. The feedstock flow rate was controlled by a plunger pump. The set of experiments was carried out at feedstock flow rate of 0.33; 0.50; 0.67; 1.00;

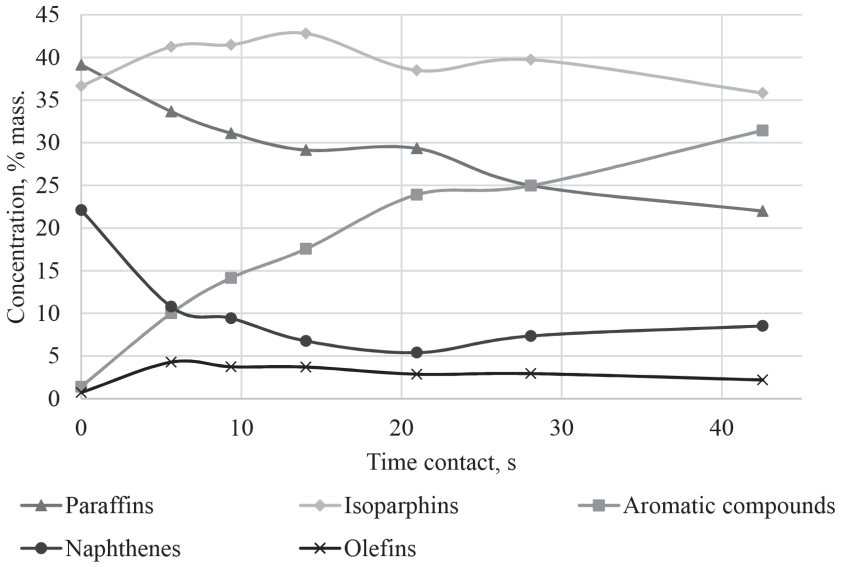


Fig. 1. *Influence of contact time for the hydrocarbons concentration*

1.50; 2.50 ml/min to study the contact time effect on the depth of processing.

The contact time was calculated as the ratio of the bulk catalyst volume to the gas phase volumetric flow rate.

The liquid phase composition separated at the outlet of the reactor in the steady-state conditions was determined by gas chromatography in accordance with the requirements standard [2].

Figure below shows the contact time influence for the hydrocarbons concentration.

Based on the figure analysis it can be seen that increase in contact time provide increase in the feedstock processing depth, which is expressed in a decrease in the concentration of paraffins and naphthenes (these groups react with the formation of aromatic and isoparaffinic hydrocarbons). The olefins concentration practically does not depend on the contact time and amounts to 2–4 wt %, i. e. are intermediate compounds. Thus, the main reactions during zeoforming are the feedstock isomerization and aromatization reactions. Cracking reactions also take place with the formation of olefins and light hydrocarbons, which are separated as a gas stream after the separator.

The obtained kinetic curves will be used in the development of a group kinetic model of zeoforming.

References

1. *Tokarev Y. I., Andreev R. V. Low capacity production of petroleum products for remote oil and gas regions of Russian Federation // "Exposure oil and gas", 2014. – № 7 (39). – P. 46–47.*
2. *USS 32507-2013 "Motor gasolines and liquid hydrocarbon mixtures. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography".*

APPLICATION OF COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS METHODS TO INTENSIFY REACTOR OPERATION IN THE CATALYTIC CRACKING PROCESS

U. V. Maksimova
Scientific adviser – Candidate in Technical Sciences, docent V. A. Chuzlov
National Research Tomsk Polytechnic University
634050 Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, uvm1@tpu.ru

Gasoline is presently one of the most important products of oil-processing industry. It is mainly used as automotive fuel. According to experts [1], its demand is forecast to climb. To increase gasoline products catalytic cracking is used. Catalytic cracking is the process in which long-chain hydrocarbons

are “cracked” into smaller molecules [2, 3]. Contacting the catalyst, vacuum distillates is converted into high-octane gasoline. Light olefins (ethylene and propylene) are the common products, which are widely applied in petrochemistry. Development and improvement of oil refining technologies can be achieved by computational modeling.

The aim of the work is to develop a practical tool for effective monitoring of an industrial catalytic cracking, limiting the complexity of the model to the level of available monitoring data.

The solution of the mathematical model is fulfilled with the use of the ANSYS FLUENT 2020 R2 environment. Geometry of an industrial lift reactor and mesh scheme are presented in Fig. 1, 2. The computational grid consists of 50656 nodes and 248741 triangular elements.

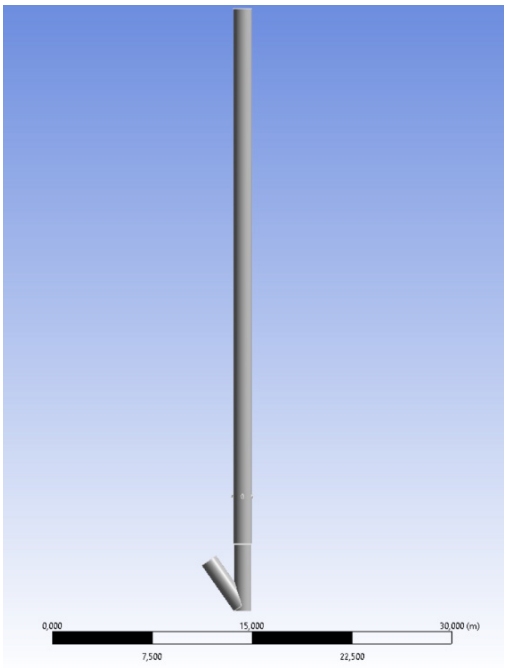


Fig. 1. *Industrial lift reactor*

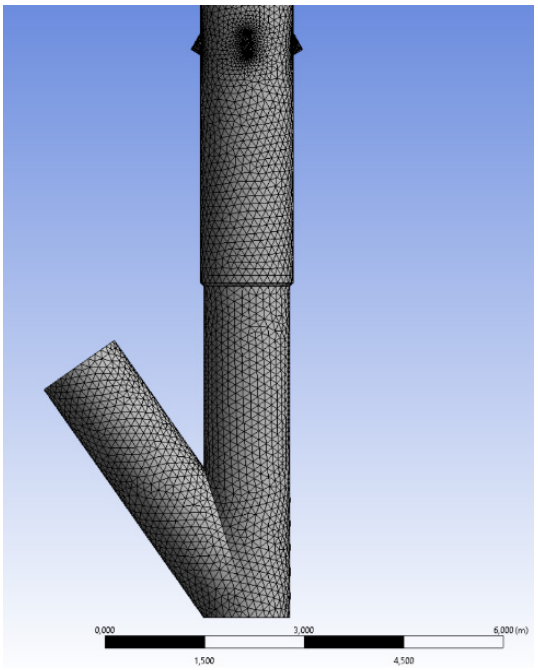


Fig. 2. *Mesh*

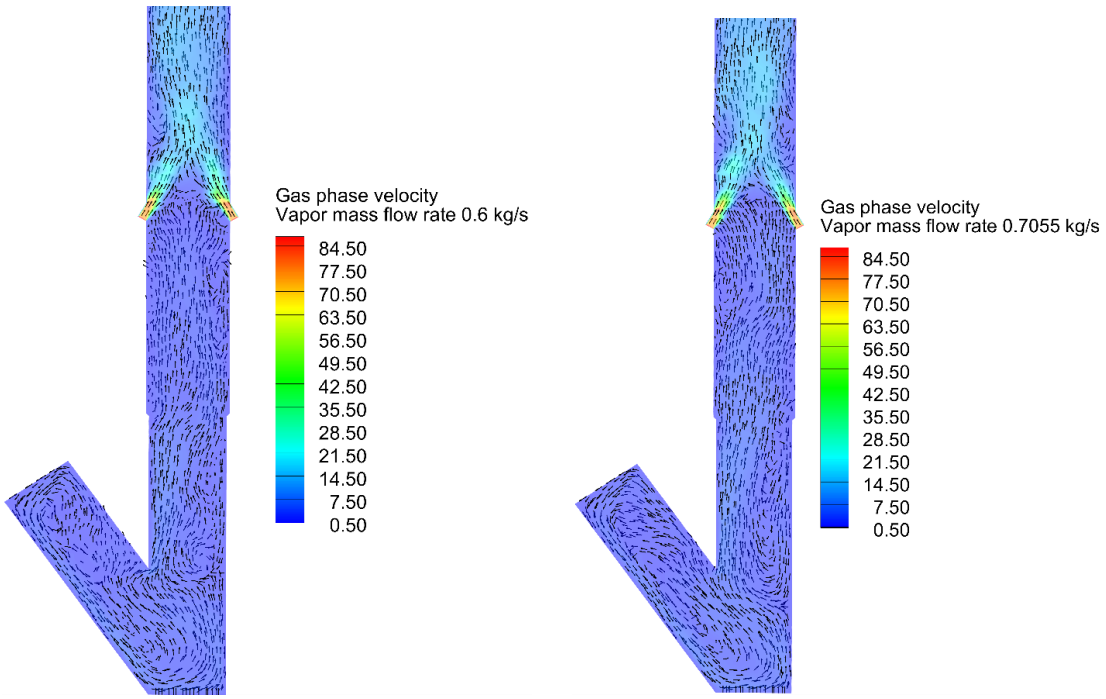


Fig. 3. *Gas phase velocity distribution contour (m/s) at different mass flow rate of water vapor*

To simplify the description of catalytic cracking reactants with similar physicochemical properties were grouped into lumps. The four lumps of the model are the light gases (C1–C4), gasoline (C5–C12), gasoil (C13+) and coke (C24H12).The process is stationary in 50 seconds. Further calculations were carried out for 50 seconds. Gas phase velocity distribution contour (m/s) at different mass flow rate of water vapor is presented in Fig. 3.

References

1. *Demand outlook for selected oil products worldwide from 2020 to 2045 // statista URL: https://www.statista.com/statistics/282774/global-product-demand-outlook-worldwide/.*
2. *Akhmetov S. A. Technology and equipment of oil and gas processing processes / S. A. Akhmetov, T. P. Serikov, I. R. Kuzev, M. I. Bayezitov. – SPb.: Nedra, 2006. – 868 p.*
3. *Magaril R. Z. Theoretical bases of chemical processes of oil processing. – L.: Chemistry, 1985. – 280 p.*

NOVEL TWO-STAGE METHOD OF PREPARING Br- AND I-DOPED C_3N_4 PHOTOCATALYSTS FOR HYDROGEN PHOTOPRODUCTION AND PHOTOCURRENT GENERATION UNDER VISIBLE LIGHT

D. V. Markovskaya, A. V. Zhurenok, K. O. Potapenko, N. D. Sidorenko, E. A. Kozlova

Supervisor – PhD in chemistry, researcher D. V. Markovskaya

Linguistic advisor – PhD in chemistry, researcher D. V. Markovskaya

Boreskov Institute of Catalysis

630090, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev Avenue, 5, madiva@catalysis.ru

The photocatalytic hydrogen production is known to be a promising alternative way of hydrogen synthesis for energetic purposes [1]. From 2009, special attention was paid to graphitic carbon nitride which possessed suitable band positions, sensitivity to the visible light, and high chemical stability [2]. Its low catalytic activity was enhanced by improving the textural and electronic properties by doping with halogens. In literature there is much information about F- or Cl-doping, while Br- and I-doping were used rarely. The aim of our work is to study the Br- and I-doped photocatalysts for hydrogen production and photocurrent generation.

The photocatalysts were synthesized by a two-stage method. At the first stage, the mixture of melamine, glucose, and water underwent an ultrasound and hydrothermal treatment, for 30 min and for 12 h at 180 °C, respectively. At the second stage, the obtained melamine and ammonium bromide or ammonium iodide was calcined at 550 °C for 2 h [3]. Before testing the photocatalytic properties, 1 wt. % of Pt was deposited on the photocatalyst surface. The prepared photocatalysts were denoted as 1% Pt/y-X, where X was Br or I, y was the weight content of corresponding ammonium halide. All prepared samples were studied by a set of methods. Their photocatalytic properties were investigated in the aqueous solution of triethanolamine with sodium hydroxide under irradiation with a diode (λ = 425 nm). The photoelectrochemical characteristics were obtained in a two-electrode cell [2] with the same light source.

The XRD analysis confirmed the formation of graphitic carbon nitride due to the presence of two typical peaks at 13 and 27 degrees which corresponded to (100) and (002) planes, respectively. The surface area of pristine carbon nitride was 11.2 m^2/g. The addition of ammonium iodide to melamine led to the linear increase in the photocatalysts' textural properties. The highest values of the surface area and pore volume were achieved for 1 % Pt/50-I and equaled 45 m^2/g and 36 cm^3/g. In the case of ammonium bromide, the contradictory trend was observed. The thermal decomposition of the mixture containing ammonium bromide and melamine occurred if w(NH_4Br) was greater than 50 %. These samples possessed higher values of the target processes. All analyzed photocatalysts absorbed visible light and were potentially active photocatalysts. The absorption edges were the same within the experimental error for all samples. The prepared samples were studied by SEM and elemental mapping. The

elemental mapping showed that carbon, nitrogen, platinum, and bromine or iodine evenly distributed over the surface. The weight content of halogens was small and did not exceed 0.3 %.

The photocatalytic properties of the samples were tested in the reaction of the photocatalytic hydrogen production. In the case of I-containing samples, the dependence of the catalytic activity went through a maximum. For Br-modified samples, this form of the curve remained the same only if y was more than 50. From the band structure point of view, the non-metal doping led to the formation of a new energetic level in the band gap. The increase in dopant amount led to the growth of the electron number transformed to the impurity level and favored the charge separation. However, dopant excess was accompanied with the increase of the recombination rate and hindered the effectivity of the photocatalytic reaction. This hypothesis was proved by the photoelectrochemical data, including changes in short-circuit current density, electron lifetime, and electron amount for the y-Br and y-I samples.

To sum up, a new technique for the preparing of modified g-C_3N_4 was proposed. The obtained samples were active in the target reaction due to its surface area and changes in the electronic structure. The highest value of the catalytic activity was obtained over 1 % Pt/50-I and was 2124 μmol h^{-1} g^{-1} which exceed the same values for carbon nitride prepared by the calcination of melamine subjected to the hydrothermal treatment in the presence of glucose, and carbon nitride synthesized by the calcination of melamine without any treatment in 7.7 times and 35 times, respectively.

This work was supported by the grant of President of Russian Federation, grant МК-2133.2022.1.3.

References

1. *Kozlova E. A., Parmon V. N. // Russ. Chem. Rev., 2017. – V. 86. – P. 870–906.*
2. *Zhurenok A. V., Markovskaya D. V., Potapenko K. O., Cherepanova S. V., Saraev A. A., Gerasimov E. Y., Kozlova E. A. // Kinet. Catal., 2022. – V. 63. – P. 248–260.*
3. *Zhurenok A. V., Larina T. V., Markovskaya D. V., Cherepanova S. V., Mel'gunova E. A., Kozlova E. A. // Mendeleev Commun., 2021. – V. 31. – P. 157–159.*

WATER IS A UNIVERSAL SOLVENT

M. Y. Martazova
Scientific supervisor – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor V. V. Martazova
Linguist – teacher L. K. Fedorova

School No. 18
Yaroslavl region, Yaroslavl, Slepneva str., 26

As you know, there is no pure water on the Earth. All you see around you are aqueous solutions. Water is a universal solvent in which solid, liquid and gaseous substances are dissolved.

Ocean water, tea, juice, blood are all aqueous solutions.

A **solution** is a homogeneous system of two or more components.

The most important are liquid aqueous solutions in which is water the solvent.

All substances are soluble or unsoluble in water.

The Aim of my investigation is studying the properties of water as a solvent.

EXPERIMENTS

We have selected research of following objects (Table 1)

We investigated the dissolution of this substances in water. The experiment was carried out according to two main procedures.

Experience 1. Dissolution of liquid substances.

We put 25 ml of water in a beaker, add 25 ml of the test liquid, mix everything and watched the result.

Experience 2. Dissolution of solid substances.

We put 20 ml of water into a beaker and add 5 gram of the test substance and mixed. After a while we watched the result.

Table 1. Objects of research

Liquid substances	Solid substances
Sunflower oil, kerosene, acetic acid, alcohol, hydrogen peroxide	Sodium chloride, boric acid, sodium bicarbonate, river sand (silicium dioxide), copper sulfate, citric acid, chalk (calcium carbonate)

Table 2. Solubility of different substances in water at 20 °C

Soluble/Unsoluble	Soluble in water	Unsoluble in water
Liquid substances	Acetic acid Alcohol Hydrogen peroxide	Sunflower oil Kerosene
Solid substances	Sodium chloride Boric acid Sodium bicarbonate Copper sulfate	Silicium dioxide Citric acid Calcium carbonate

All experiments were carried out at room temperature. The result of our research is presented in Table 2

Substances such as acetic acid, alcohol and hydrogen peroxide were given colorless homogeneous solutions after mixing. In the case of sunflower and kerosene , two - phase systems were obtained.

A similar experiment with solids gave a homogeneous solution with substances such as sodium chloride, boric acid, sodium bicarbonate, copper sulfate.

CONCLUSION

In the results of the study, we see that substances such as Acetic acid, Alcohol, Hydrogen peroxide, Sodium chloride Boric acid, Sodium bicarbonate, Copper sulfate have dissolved in water. But substances, such as Sunflower oil, Kerosene, Silicium dioxide, Citric acid, Calcium carbonate have not dissolved in water.

In conclusion we would like to say water is a universal solvent, but not all substances dissolve in it.

References

1. *Кутепова М. М. The Word of Chemestry: Английский язык для студентов химиков – М.: Книжный дом «Университет», 2001. – 272 с.*
2. *Прокофьев М. А. Энциклопедия школьника. – М.: Советская энциклопедия, 1975. – 384 с.*

INVESTIGATION THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE DETONATION CHARACTERISTICS OF STABLE GAS CONDENSATE PROCESSING PRODUCTS

A. V. Matveev, A. A. Altynov
Science supervisor – associate professor, Division for Chemical Engineering M. V. Kirgina
Language supervisor – assistant teacher, Division for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

National research Tomsk polytechnic university
Russia, Tomsk, avm109@tpu.ru

The octane number is the most important performance indicator of motor gasoline [1]. Products of stable gas condensate (SGC) processing, which were obtained in the process of zeoforming can be fully used for gasoline production. SGC is gained as a by-product of gas treatment.

In this project the research octane numbers (RON) of SGC on-zeolite processing products were calculated using such computer software products as “UniChrom” and “Compounding” [2] on the basis of analysis of determining the detailed hydrocarbon composition results. SGC on-zeolite processing products had been obtained by varying technological parameters, such as temperature, pressure and flow rate. The results of calculated RONs are given in Figures 1–3.

As can be seen from Figure 1, RON tends to rise as temperature grows. This fact is explained

with the growth of chemical reactions rate leading to synthesis of products having higher RON. Speaking in a concrete way, cracking reactions resulting in obtaining of aromatic hydrocarbons by the way of hydrogen redistribution in olefins.

As for the pressure impact from Figure 2, RON of products decreases linearly as pressure grows. The impact of pressure is explained with suppression of cracking reactions.

According to Figure 3, the dependence of RON on the feedstock flow rate has a parabolic form. Such dependence can be explained in a following way: when feedstock flow rate grows, the feedstock-catalyst residence time is not enough yet in order to cracking reaction proceed. Afterwards the aromatic hydrocarbons are obtained leading to RON decreasing. At the same moment the residence time is enough for isomerization reactions and if feedstock flow rate rises, then RON rises too.

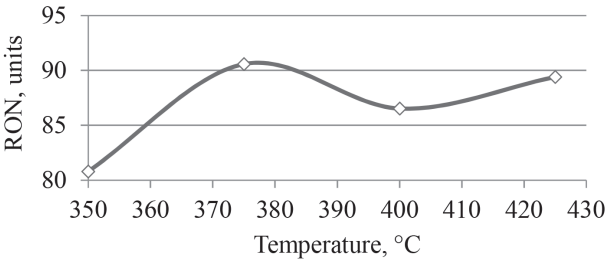


Fig. 1. *Dependence of RON on temperature*

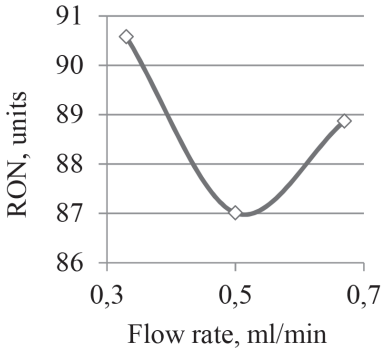


Fig. 3. *Dependence of RON on flow rate*

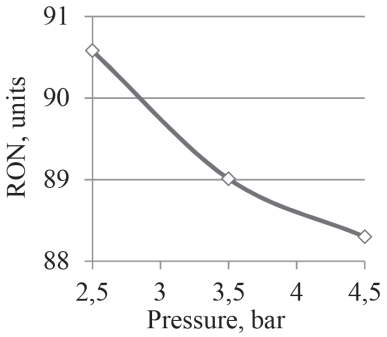


Fig. 2. *Dependence of RON on pressure*

References

1. *Hassan Al-Haj Ibrahim // Correlation Between the Octane Number of Motor Gasoline and Its Boiling Rang. 1996 https://www.researchgate.net/publication/235432724_Correlation_Between_the_Octane_Number_of_Motor_Gasoline_and_Its_Boiling_Range.*
2. *Kirgina M. V. Optimization of gasoline mixing recipes by means of a computer modeling system // Business journal Neftegaz.RU, 2019. – № 9. – P. 70–74.*

PARAMETERS OF DIESEL FUEL COMPOSITION THAT AFFECT THE EFFICIENCY OF DEPRESSANT ADDITIVES

Y. P. Morozova
Research supervisor – Ph.D., associate professor M. V. Kirgina
Language supervisor – Ph.D., associate professor M. V. Kirgina
National Research Tomsk Polytechnic University
ypm2@tpu.ru

Depressant additives do not always have a pronounced effect on the low-temperature properties of diesel fuel (DF). Adding the same depressant to fuel samples with significantly different fractional and hydrocarbon compositions can have a positive, negative, or no effect on the low-temperature characteristics of DF. This phenomenon is largely dependent on the content of n-paraffin and aromatic hydrocarbons [1] as well as heteroatomic compounds in the fuel composition.

In order to identify the patterns of the effect of DF composition on the efficiency of depressants,

studies were conducted on the controlled modification of the fuel composition by introducing individual hydrocarbons of different classes. Two aromatic hydrocarbons of different structures (tetralin and toluene), as well as n-paraffin hydrocarbons with different numbers of carbon atoms (hexa- and heptadecane, docosane and heneicosane) were taken as studied hydrocarbons.

The following regularities of the influence of DF composition on the efficiency of depressant additives were established as a result of the studies:

1) The content of heavy n-paraffins (such as heneicosane and docosane) in small amounts positively affects the efficiency of depressant action.

2) Medium molecular weight n-paraffins (such as heptadecane) increase the efficiency of depressant additives.

3) The content of light n-paraffins (such as cetane) and aromatic hydrocarbons (such as toluene and tetralin) in DF has a negative effect on the efficiency of depressant action.

4) The content of less polar aromatic hydrocarbons (such as toluene) in DF has a less pronounced negative effect on the action of depressants than the content of more polar ones (such as tetralin).

The effect associated with the polarity of aromatic hydrocarbons can be explained as follows: the polar tetralin interacts more actively with the depressant and reduces its effectiveness in relation to n-paraffins, since its dipole moment is almost twice as high as that of toluene.

The effect of adding n-paraffinic hydrocarbons is related to the mechanism of action of depressant additives: the depressant can only start working when initial crystal nucleation centers appear. When heavy n-paraffins are added, their crystallization occurs first, which allows the additive to start working more effectively by slowing down crystal growth and preventing fuel solidification. In the case of a high content of heavy n-paraffins in diesel fuel composition, the effectiveness of the additive is reduced due to the inability to act on such a large number of nucleating crystals. It should be noted that the negative impact on the low-temperature properties of diesel fuel by heavy n-paraffins in high concentrations may also be due to the extremely unsatisfactory low-temperature characteristics of these compounds.

The influence of heteroatomic compounds, namely nitrogen and sulfur-containing compounds, in diesel fuel on the effectiveness of depressants is currently not fully understood. However, based on the work [2], it appears that introducing nitrogen bases and sulfur-aromatic concentrates into the oil composition has a positive effect on the low-temperature properties of the tested samples. In this case, the additives themselves serve as depressants, which is related to their polarity. Therefore, it is logical to assume that introducing heteroatomic compounds into diesel fuel may have a positive impact on low-temperature characteristics, but for polar depressant additives, a negative impact is expected. These trends can be identified through further research.

References

1. *Bogdanov I. A., Morozova Y. P., Altynov A. A., Kirgina M. V. Investigation of the interaction of depressant additives and hydrocarbons in straight-run diesel fuel // Oil and Gas Technologies, 2022. – № 1 (138). – P. 13–18.*
2. *Influence of petroleum heteroatomic compounds on the structural-rheological properties of oil / I. V. Prozorova, Y. V. Loskutova, E. Y. Kovalenko [et al.] // Proceedings of higher educational institutions. Oil and gas, 2009. – № 3 (75). – P. 96–102.*

FORECASTING INDICATORS OF THE FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS OF VACUUM GAS OIL WITH THE INVOLVEMENT OF DIFFERENT RATIOS OF SELECTIVE OIL EXTRACT

B. J. Nafo, G. Y. Nazarova
Scientific research supervisor – PhD, Assoc. Prof. G. Y. Nazarova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, baridanafo@gmail.com

With a lot of low-grade heavy oil products such as lubricating oil distillates, atmospheric gas oils, coking gas oils, residues from the hydrocracking process, paraffin wax, deasphalted oil residues, and selective oil extracts from primary and secondary refining oil processes, refineries are faced with the question of what to do with these products. Co-processing these low-grade products with vacuum gasoil oil with a boiling point of 370–540 °C at the fluid catalytic cracking unit (FCC) will not only reduce waste at refineries but also increase the raw material base of the FCC as well as reduce the cost of purchasing oil, which is up to 85–95% of all refinery costs [1]. A thorough physicochemical and techno-economic analysis of the mixed feedstocks is a more efficient technique to optimize the refining process.

In this article, we forecast important indicators of the FCC process of vacuum gas oil (Feed#1) with the involvement of different ratios of selective oil extracts (5 %, 10 %, and 20 % for Feed#2–4, respectively). These indicators tend to influence the process parameters as well as affect the product yields. They include the hydrocarbon chemical composition (saturates, aromatics, and resins) determined by the methods of liquid adsorption chromatography with gradient displacement on the device "Gradient-M" using ASKG silica gel as the stationary phase, other physicochemical properties (molecular mass, refractive index, sulfur content, and density determined by GOST 9300-85, p. 2.2.3.2), and material balance. The results of the physicochemical analysis of the feedstocks are presented in Table 1.

Furthermore, we applied a complex mathematical model [2] to forecast the effects of the changes in the feedstock composition on the product yields at the studied FCC unit of which the results are shown in Figure. 1.

For the FCC unit under study, we fixed the catalyst-to-feedstock ratio at 6.3, the feedstock and slurry flowrate at 240 and 9.35 m^3/hr, respectively, and the cracking temperature at 522 °C. The model application shows that Feed#1 yielded the maximum amount of gasoline, PPF, and BFF, which correspond to 54.9, 4.2, and 5.0 wt %, respectively (Fig. 1a), and this is due to its high content of saturates. However, it has the lowest RON (92 units), which can be explained by its low aromatic content compared to Feed#2–4. As the selective oil extract ratios increased in the mixed feedstock Feed#2–4, there was a slight decrease in the gasoline (54.4, 53.1, and 51.2 wt %), PPF (4.1, 3.9, and 3.6 wt %), and BBF (4.9, 4.6, and 4.3 wt %) yields, respectively, and this is due to the decrease in its saturates content. Meanwhile, as the aromatic content increased, so did the RON (92.2, 93, and 93.6 units).

Feed#1–4 contain a significant amount of resins (over 6 wt %), which have a high propensity for coke formation and easily deactivate the catalyst as well as disrupt the heat balance of the process. While the coke yield (7.1–8.2 wt %) and coke on the catalyst increased (1.13–1.3 wt %) with increasing resin content, the catalyst activity decreased (41.1–

Table 1. Results of laboratory studies of FCC feedstocks

Properties/Feed composition	Feed#1	Feed#2 5 %	Feed#3 10 %	Feed#4 20 %
Density 20 °C, g/cm^3	0.9107	0.9121	0.9149	0.9209
Molecular weight, g/mol	377.6	351.76	358.89	363.6
Sulfur, wt %	0.9655	1.022	1.022	1.101
Refractive index 20 °C	1.5098	1.5126	1.5145	1.5179
Saturates, wt %	61.0	60.0	56.8	53.6
Aromatics, wt %	32.9	33.7	36.4	38.7
Resins, wt %	6.1	6.3	6.85	7.7

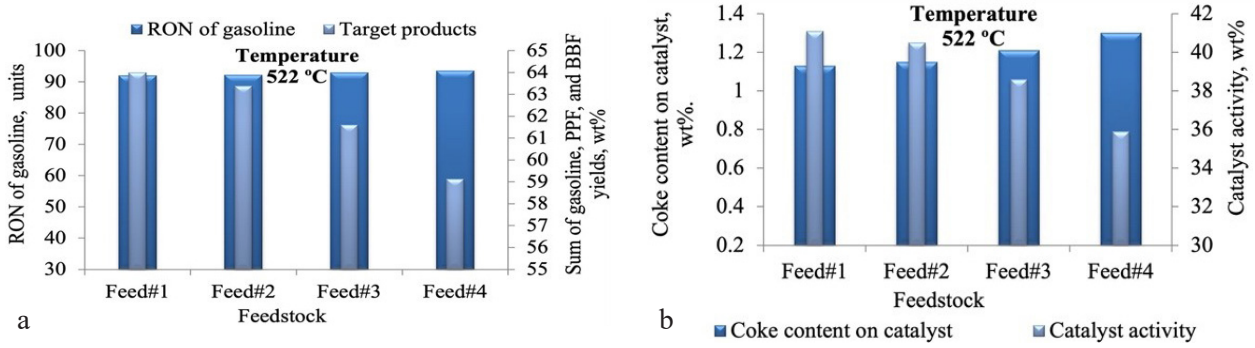


Fig. 1. *Effects of the changes in the feedstock composition on (a) RON of gasoline, sum of gasoline, PPF, and BBF yields (b) coke content on the catalyst and catalyst activity*

35.9 %) for Feed#1–4 as seen in Fig. 1b. In conclusion, physicochemical properties of feedstocks, particularly their SAR contents when heavy oil fractions such as extracts are involved, are a more efficient technique to forecast techno-economic parameters to optimize the FCC process.

References

1. *Chernysheva E. A., Piskunov I. V., & Kapustin V. M. // Pet. Chem. 60, 1–15 (2020). https://doi.org/10.1134/S0965544120010053.*
2. *Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Oreshina A., Vymyatnin E. // Fuel Processing Technology. 217 (2021) 106720. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106720.*

DEVELOPMENT OF RECIPES FOR BLENDING FUEL COMPOSITIONS FROM DIESEL FUEL AND BIODIESEL FROM USED VEGETABLE OIL

A. I. Naurusov
Scientific supervisor – Assistant of department for Chemical Engineering I. A. Bogdanov
Linguist – Assistant of department for Chemical Engineering I. A. Bogdanov
National Research Tomsk Polytechnic University
ain12@tpu.ru

Biodiesel is an alternative type of fuel consisting of monoalkyl esters of fatty acids obtained by the transesterification reaction during the chemical interaction of vegetable oil or animal fats with alcohol. Biodiesel is a proven type of fuel with more than twenty years of operational history in Europe and the USA [1].

In this work, biodiesel was synthesized. Waste oil, received from one of the catering enterprises of the Tomsk city was used as a feedstock.

The synthesis of biodiesel was carried out according to the methodology presented in [3]. The yield was 67,84 % by oil weight.

Six investigation samples were prepared from the obtained biodiesel and winter diesel fuel bought at a retail fuel station in Tomsk: B – 100 % vol. of biodiesel; D – 100 % vol. of diesel fuel; B5 – 5 % vol. of biodiesel and 95 % vol. of diesel fuel; B10 – 10 % vol. of biodiesel and 90 % vol. of diesel fuel; B15 – 15 % vol. of biodiesel and 85 % vol. of diesel fuel; B20 – 20 % vol. of biodiesel and 80 % vol. of diesel fuel.

The following characteristics were determined for the obtained samples: density, kinematic viscosity, cloud point, pour point. Table 1 shows the results.

Technical requirements for commercial diesel fuel according to [2] are presented in Table 2.

Thus, according to [2], fuel blends of B5, B10 composition meet the requirements for the winter grade of diesel fuel in terms of studied characteristics. Further increase of biodiesel content leads to increase of kinematic viscosity and density. This makes the B15 and B20 blends meet the requirements for the inter-seasonal diesel grade. In addition, with increasing biodiesel content in the blends, the resistance of the blend to sub-zero temperatures decreases.

Table 1. Characteristics of fuel blends

Characteristic	B	D	B5	B10	B15	B20
Density at 15 °C, g/cm^3	0.888	0.826	0.829	0.830	0.838	0.841
Kinematic viscosity at 20 °C, mm^2/s	15.660	3.569	4.428	4.888	5.330	5.477
Cloud point, °C	–4	–35	–33	–32	–31	–30
Pour point, °C	–9	–61	–58	–55	–53	–48

Table 2. Requirements for commercial diesel fuel

Characteristic	Summer fuel	Interseason fuel	Winter fuel	Arctic fuel
Density at 15 °C, g/cm^3, not more	0,863	0,863	0,843	0,833
Kinematic viscosity at 20 °C, mm^2/s, not more	3,0–6,0	3,0–6,0	1,8–5,0	1,5–4,0

References

1. *Mazanov S. V. Isobaric heat capacity of the reaction mixture and technological regularities of biodiesel production under sub- and supercritical fluid conditions in a flow reactor in the presence of a heterogeneous catalyst: dis. for the Candidate of Technical Sciences: 01.04.14. / Sergey V. Mazanov. – Kazan: 2015. – 170 p.*
2. *USS 305-2013 Diesel fuel. Technical conditions. Diesel fuel. Specifications. – Moscow: Standartinform, 2013. – 12 p.*
3. *Belozertseva N. E., Sosnina D. V., Balzhanova A. T., Bogdanov I. A., Kirgina M. V. Investigation of the influence of the parameters of biodiesel fuel synthesis by transesterification reaction on the yield and key characteristics of the product // Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University). St. Petersburg, 2021. – P. 23–29.*

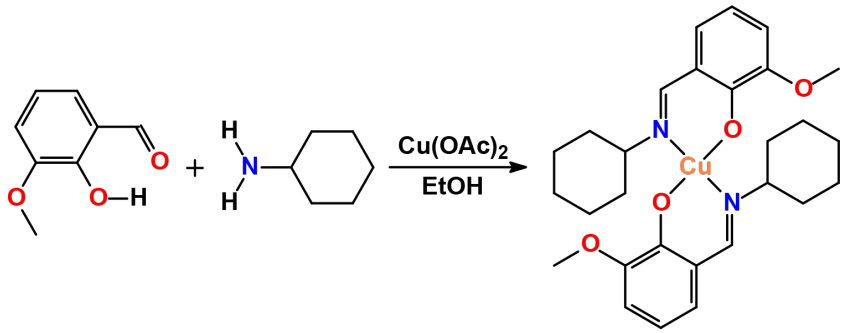
COPPER (II) COMPLEX DERIVED FROM THE CYCLOHEXYL CONTAINING SCHIFF BASE WITH A POTENCY AGAINST COVID-19

E. V. Panova
Supervisor – Professor, Dr. D. A. Safin
University of Tyumen
625003, Russia, Tyumen, Volodarskogo Str. 6, damir.a.safin@gmail.com

Schiff bases are actively applied ligands for coordination chemistry. As such, these compounds are in the focus of many researchers thanks to their facile design and synthetic availability through a facile condensation reaction between the aldehyde or ketone and primary amine functionalities. Of one of their practical applications, Schiff bases as well as their metal complexes have extensively been used as antimicrobial and antiviral agents. Furthermore, it was revealed that complexation of Schiff bases toward metal cations improves their biological properties [1].

In the context of our comprehensive studies on salicylaldehyde derived Schiff bases [2] and their complexes with different metal cations, we focused on a mononuclear discrete homoleptic copper (II) complex [CuL_2] (HL = *N*-cyclohexyl-3-methoxysalicylideneimine), which was readily obtained from a mixture of $Cu(OAc)_2$, cyclohexylamine and 3-methoxysalicylaldehyde in EtOH (Scheme 1) [3]. The final product was obtained as single crystals suitable for an X-ray diffraction analysis.

Complex [CuL_2] was probed as a potential inhibitor toward a set of the COVID-19 proteins using a molecular docking approach. It was found that complex [CuL_2] inhibits all the examined proteins (Table 1), of which the best activities of –10.4, –8.7 and –8.6 kcal/mol were revealed for nonstructural protein 14 (N7-MTase), papain-like protein (PLpro) and Main protease (Mpro), respectively.



Scheme 1. *Synthesis of complex [CuL$_2$]*

Table 1. The best binding sites of **1** inside the cavities of the listed proteins

Protein	PDB code	Binding energy (kcal/mol)
Main protease (Mpro)	6LU7	–8.6(0)
Papain-like protease (PLpro)	6WUU	–8.7(0)
Nonstructural protein 3 (Nsp3_range 207–379-AMP)	6W6Y	–7.4(1)
Nonstructural protein 3 (Nsp3_range 207–379-MES)	6W6Y	–7.7(0)
RdRp-RNA	7BV2	–7.2(0)
Nonstructural protein 14 (N7-MTase)	5C8S	–10.4(0)
Nonstructural protein 15 (endoribonuclease)	6WLC	–7.8(0)
Nonstructural protein 16 (GTA site)	6WVN	–7.7(0)
Nonstructural protein 16 (MGP site)	6WVN	–6.3(0)
Nonstructural protein 16 (SAM site)	6WVN	–7.2(1)

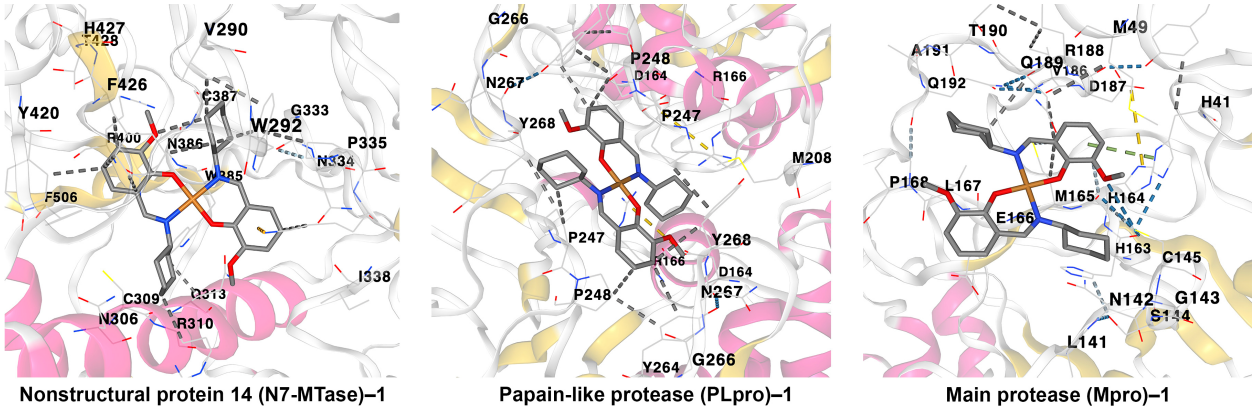


Fig. 1. *Intermolecular interactions in the shown complexes*

It was also found that binding of the ligand to proteins is mainly dictated by intermolecular interactions of the hydrophobic nature (alkyl and π···alkyl) (Fig. 1).

To sum up, the reported complex [CuL$_2$] was found to be an efficient inhibitor toward a series of the studied SARS-CoV-2 proteins and, thus, can be of interest as a potential medicine against COVID-19.

References

1. *Soroceanu A., Bargan A. // Crystals, 2022. – Vol. 12. – № 1436.*
2. *Babashkina M. G., Panova E. V., Alkhimova L. E., Safin D. A. // Polycycl. Aromat. Comp., 2022. – https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2097281.*
3. *Panova E. V., Voronina J. K., Safin D. A. // Pharmaceuticals, 2023. – Vol. 16. – № 286.*

CALCULATION OF AIR EMISSIONS FOR VINH PHUC PROVINCE, VIETNAM

Pham Huong Quynh[1], Pham Nguyet Anh[2]
Lecturer – Candidate of Engineering Sciences P. H. Quynh1
Lecturer – Candidate of Engineering Sciences P. N. Anh2

[1]Hanoi University of Industry
10000, Vietnam, Hanoi, Bac Tu Liem, Minh Khai, Cau Dien, 298, quynhktmt@haui.edu.vn

[2]Thuyloi University
10000, Vietnam, Hanoi, Dong Da, Tay Son, 175, anhpn@tlu.edu.vn

Air pollution is one of the most serious environmental problems in urban areas [1]. The World Health Organization (WHO), has estimated that air pollution causes more than 8,000,000 deaths per year in developing countries [2]. The direction of controlling air pollution by modeling is being applied by many developed countries in the world, including Vietnam.

Calculating pollutant emissions in the entire Vinh Phuc province protecting public health and supports the planning of emission control, the socio-economic development planning.

The method of calculating emissions from road traffic sources is calculated according to the EMISENS Model of the author Ho.Q.B [3]. Vehicles are divided into 3 main types of emissions: hot emissions – E_{hot}, cold emissions – E_{cold} evaporation emissions – E_{evap}.

$$E = E_{hot} + E_{cold} + E_{evap}$$

Method of interviewing vehicle users (manufacturer, year of manufacture, materials consumed …). Method of counting vehicles on the road by manual counting and camera.

Research results show that motorcycles contribute a large amount of CO, CH_4, VOC and NMVOC emissions all accounting for more than 90 %. Cars contribute a large amount of total SO_2 emissions with 51 %. Buses with the highest fine dust emissions account for 31 % of total emissions (Figure 1 and Figure 2).

The results show that CO in the whole Vinh Phuc province is 234,557 tons of CO per year. CO this is the pollutant with the highest emissions, it accounts for 86 % of total emissions.

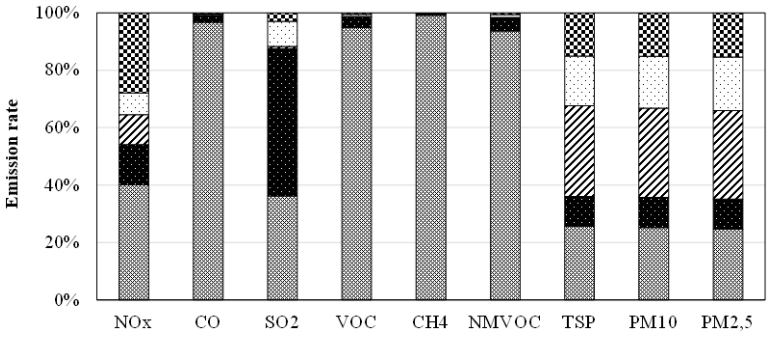


Fig. 1. *Emission rate of each type of vehicle by pollutant*

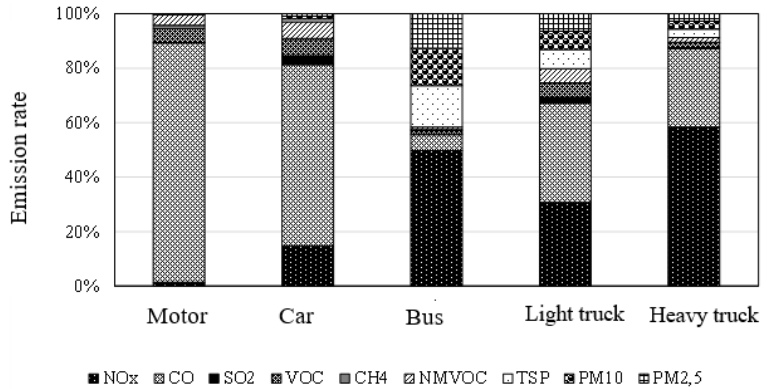


Fig. 2. *Percentage of pollutant emissions by vehicle type*

Pollutants accounted for a small proportion such as VOC (5 %), NMVOC (4 %) and NO_x (3 %) with respective loads of 14,181 tons/year, 11,038 tons/year and 8,721 tons/year, respectively. The remaining substances have a much lower emission load than CO, specifically CH_4 has an emission load of 3,142 tons/year, TSP, PM10, PM2.5 have a load of 871 tons/year, respectively 803 tons/year, 746 tons/year. SO_2 is the pollutant with the lowest load with 515 tons/year

The results of traffic emission calculation according to EMISEN model show that, Vinh Phuc's largest emission from traffic activities is CO. Motorcycles are the main means of CO emissions. All the remaining gases emitted the most are also from motorbikes. So motorbikes are the most polluting vehicles in Vinh Phuc province.

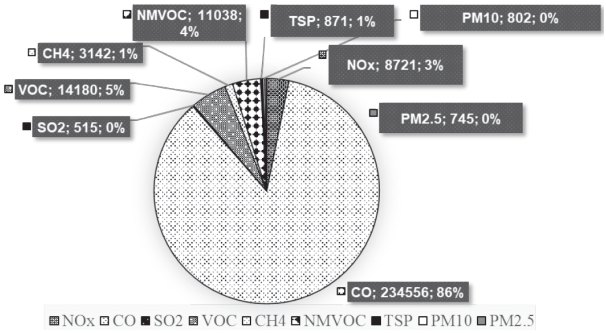


Fig. 3. *Total road traffic emissions in Vinh Phuc province*

References

1. *E. Zarate, L. Carlos Belalcazr, A. Clappier, V. Manzi, and H. Vanderbergh. // Atmos. Environ., 2007. – 41 (29). – 6302–6318.*
2. *Carlos Dora. // World Health Organization (WHO), 2014.*
3. *B. Quoc. // InTech., 2012.*

IN SITU GENERATED COPPER-CONTAINING CATALYSTS FOR THE CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF GLYCEROL

I. I. Porukova, V. O. Samoilov
D.sc., RAS Corresponding Member A. L. Maximov
A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
119991, Moscow, Russia, porukova@ips.ac.ru

Increasing biodiesel production is leading to the search for new routes to convert produced as by-product glycerol (**GL**) to value-added products.

One such value-added product with widespread industrial use is propylene glycol (**PG**), which is synthesized primarily from propylene oxide nowadays. To date, it is known about existing production of bio-PG from bio-GL licensed by BASF and jointly realized with Oleon in Ertvelde, Belgium [1]. At the same time, researches are continuing to provide catalysts for the GL hydrogenolysis process with improved selectivity, activity, and stability characteristics.

Heterogeneous catalysts based on transition metals (Cu, Ni and Co) and platinum group metals (Pd, Rh and Ru) are the most prominent for hydrogenation and hydrogenolysis of various nature compounds. Catalysts containing precious metals are highly active, though they have some limits on use in GL hydrogenolysis caused their high cost and the low selectivity for PG due to the side reactions with the C–C bond scission. The last disadvantage is also characteristic of cobalt- and nickel-containing catalysts in comparison with catalysts based on copper.

Copper-based catalysts are selective in the hydrogenation of C–O and, as a result, have the higher selectivity for PG in GL hydrogenolysis. Other advantages of copper-containing catalysts involve their high availability, high resistance to catalyst poisoning and relative environmental friendliness. Due to the benefits described above, copper-based catalysts are the most promising for industrial use. The problem of low activity compared to precious metals, cobalt and nickel can be solved with the promotion of copper by another element (i. e. aluminum, chromium, zinc or magnesium) [2] or the use of highly dispersed stabilized copper catalysts.

The authors propose to carry out the process of GL hydrogenolysis in the presence of *in situ* synthesized copper-containing catalysts. The copper dispersed particles (**Cu-DP**) [3] and copper-zinc oxide dispersed particles (**Cu-ZnO-DP**) were synthesized by *in situ* reduction of copper and zinc acetates, respectively, using of potassium hydroxide and were active in GL hydrogenolysis at T = 220 °C

under hydrogen pressure 1–6 MPa. The main product formed was PG and by-products were ethylene glycol, lactic acid (**LA**), and glyceric acid.

The morphology and phase composition of *in situ* formed Cu-DP and the Cu-ZnO-DP catalysts were investigated by SEM, HRTEM, XRD and XPS. The catalytic phase was established to represent nanosized particles, consisting of Cu(0) or Cu(0) and ZnO phases. It was estimated by HRTEM, that the size of Cu-ZnO-DP was no more than 150 nm.

The influence of the copper and zinc oxide molar ratio of *in situ* generated the Cu-ZnO-DP on the catalytic performance in the hydrogenolysis of GL was studied. The highest GL conversion and PG selectivity were achieved by in situ generated catalysts with a ZnO : Cu ratio of 3 mol. The dispersion of Cu-ZnO-DP was found to correlate with the content of zinc oxide. The most dispersed catalysts for GL hydrogenolysis were obtained with a ZnO : Cu ratio of 3 mol.

The addition of potassium hydroxide to the initial mixture was shown to affect the yield and selectivity of the products formed during GL hydrogenolysis. Threefold molar amount of alkalai eventually increases GL conversion from 2 to 21 %. However, the change in the ratio of KOH : Cu-ZnO from 3 to 6 mol leads to a twofold decrease in the selectivity between PG and LA with almost unchanged conversion of GL.

Increasing of the hydrogen pressure from 1 MPa to 5 MPa was found to change GL conversion from 14 to 33 % and PG yield from 9 to 30 %. During the experiment, GL conversion and PG yield were rising with the use of *in situ* formed Cu-ZnO-DP and after 48 hours achieved 81 and 77 %, respectively.

The activity of the Cu-DP and the Cu-ZnO-DP was determined to be comparable to Cu-Cr_2O_3 catalyst widely used in industry.

This research was funded by the Russian Science Foundation (RSF), project № 22-13-00252.

References

1. *BASF and Oleon celebrate grand opening of propylene glycol production plant [Electronic resource]. URL: https://www.chemeurope.com/en/news/138616/basf-and-oleon-celebrate-grand-opening-of-propylene-glycol-production-plant.html (accessed on 10 November 2022).*
2. *Zhao H., Zheng L., Li X., Chen P., Hou Z. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review // Catal. Today, 2020. – Vol. 355. – P. 84–95.*
3. *Porukova I., Samoilov V., Ramazanov D., Kniazeva M., Maximov A. In Situ-Generated, Dispersed Cu Catalysts for the Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol // Molecules, 2022. – Vol. 27. – № 24. – P. 1–20.*

INVESTIGATION OF THE DEPRESSOR ADDITIVE EFFECT ON THE POUR POINT OF SYNTHETIC AND MINERAL COMPRESSOR OIL

A. V. Saprygina
Scientific supervisor – assistant teacher I. A. Bogdanov
Linguist – assistant teacher I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, avs303@tpu.ru

Compressor oils prevent wear of mechanisms and ensure compatibility with seal materials. Under the temperature conditions of the Russian Federation, oils must be resistant to low temperatures conditions. Depressants are used to improve the low-temperature properties of oils.

In this work, a comparative assessment of the low-temperature properties of synthetic and mineral compressor oils with the addition of different concentrations of depressant additives (DA1 and DA2) was made.

The amount of additives added to the oils was 0.5 and 1.0 ml per 100 ml of oil, in order to determine the concentration that has the best effect on the pour points of the oils.

The initial pour point of synthetic compressor oil was –54 °C, of mineral compressor oil was –13 °C.

Table 1. Results of determining the pour point of synthetic compressor oil with additives

Characteristics	DA1 0.5 ml	DA1 1.0 ml	DA2 0.5 ml	DA2 1.0 ml
PP, °C	–52	–59	–51	–61
Δ PP, °C	↑2	↓5	↑3	↓7

Table 1 shows the results of determining the pour point (PP) of synthetic compressor oil after adding pour point depressants according to the requirements of the standard [1].

Based on the data presented in Table 1, we can conclude that when adding 0.5 ml of additive per 100 ml, the pour point of oils changes slightly. A further increase in the concentration of additives leads to an improvement in their efficiency in relation to PP (the highest decrease in the pour point was 7 °C).

Table 2 shows the results of determining the PP of mineral compressor oil after adding pour point depressants according to the requirements of the standard [1].

From the data in Table 2, we can conclude that in the case of mineral compressor oil, depressants work more efficiently. The highest change in the pour point is observed at a concentration of 1.0 ml of DA2 per 100 ml of oil (decrease in the pour point by 23 °C).

Table 2. Results of determining the pour point of mineral compressor oil with additives

Characteristics	DA1 0.5 ml	DA1 1.0 ml	DA2 0.5 ml	DA2 1.0 ml
PP, °C	–28	–32	–29	–36
Δ PP, °C	↓15	↓19	↓16	↓23

Table 3. Characteristics of compressor oil samples

Characteristics	Synthetic oil	Compressor oil
Density in 70 °C, g/cm^3	0.957	0.825
Sulfur content, mg/kg	160	0

The obtained results indicate that compressor oil composition effect on the effectiveness of depressants and that is why need to select the optimal concentration of additives.

In the case of synthetic oil, the pour point depressant worked less effectively, in the case of mineral oil, a significant effect is observed at both concentrations of the pour point depressant. This effect of the pour point depressant is due to differences in the composition of the oils (Table 3). Compressor mineral oil is lighter than synthetic, in addition, it does not contain sulfur compounds, which, being heteroatomic compounds, reduce the effectiveness of additives.

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.*

COMPARISON OF THE EFFECTS OF N-PARAFFINS AND PETROLEUM RESINS ON EFFIECTIVENESS OF DEPRESSOR ADDITIVES

S. E. Shafer, A. M. Orlova, K. M. Titaev
Scientific supervisor – postgraduate student A. M. Orlova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Tomsk, Lenin Ave., 30, ses17@tpu.ru

The data presented in [1, 2] indicates an increase in the production and consumption of diesel fuel (DF) from 2017 to 2022. At the same time, the issue of increasing the production volumes of low-freezing DF for the northern and Arctic regions does not lose its relevance. From the economic and technological point of view, the most preferable way to produce low-freezing DF is the addition of depressor additives (depressors).

However, the using of depressor additives does not always allow achieving the required low-temperature properties of DF. In order to increase the

effectiveness of depressants, oil alcohol-benzene resins are added to DF, which are adsorbed on the primary centers of crystallization of n-paraffin and crush them, thereby significantly reducing the crystal growth rate. In addition, heavy petroleum paraffins, being additional centers of crystallization, activate the action of depressant and thus preventing the growth of n-paraffins crystals that are part of the fuel.

The paper considers the low-temperature properties of mixture of straight-run DF with depressors, additional concentration of n-paraffins (0.10; 0.25 % by weight), as well as an additional concentration of alcohol-benzene resins (ABR) (0.0025; 0.0050 % by weight). The determination of low-temperature properties was carried out according to the methods [3–5].

According to Figure 1, the input of additional concentration of n-paraffins negatively effects on the effectiveness of depressor with respect to Cp, while improving the effectiveness with respect to CFPP and Pp. The greatest depression of CFPP is provided by the input of n-paraffin at a concentration of 0.25 % by weight (Δ CFPP = 6 °C), while the greatest depression of Pp is at a concentration of 0.10 % by weight (Δ Pp = 5 °C).

According to Figure 2, the input of additional concentration of ABR negatively effects on the effectiveness of depressor with respect to Cp, while improving the effectiveness with respect to Pp and having a dual effect with respect to CFPP. The greatest depression of Pp is provided by the input of at a concentration of 0.0050 % by weight (Δ Pp = 4 °C). The best effect on the effectiveness of depressant with respect to CFPP is provided by input of ABR at a concentration of 0.0025 % by weight (Δ CFPP = 4 °C).

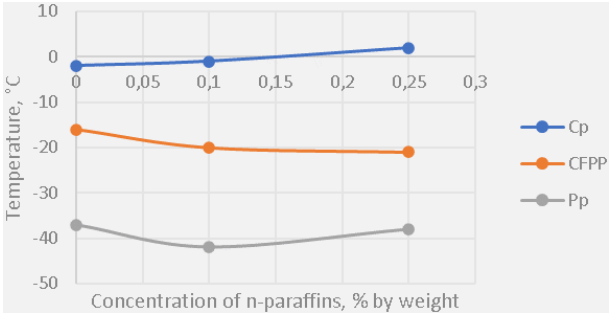


Fig. 1. *Effect of additional concentrations of n-paraffins:*

Cp – cloud point, CFPP – cold filter plugging point, Pp – pour point

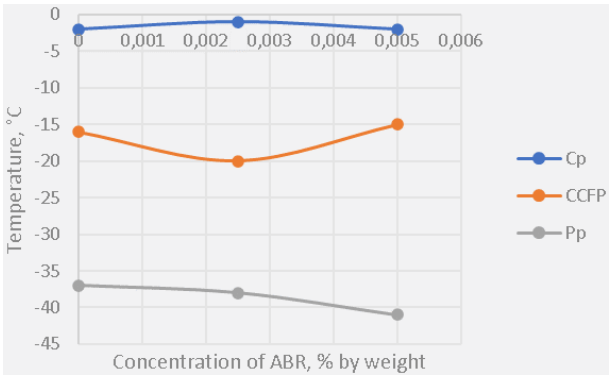


Fig. 2. *Effect of additional concentrations of ABR*

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. *USS 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. *USS 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. *USS 20287-91 "Petroleum products. Methods for determining the flow and solidification temperatures" [Electronic resource]. Access mode: http://docs.cntd.ru.*
6. *USS 305-2013 "Diesel fuel. Technical conditions (Reissue)' [Electronic resource]. Access mode: http://docs.cntd.ru.*

INVESTIGATION OF PLASMA CHEMICAL PROCESS OF SYNTHESIS OF FUEL OXIDE COMPOSITIONS FROM WATER-ORGANIC NITRATE SOLUTIONS OF URANIUM, PLUTONIUM, AND MAGNESIUM

D. S. Shcherbina
Scientific adviser – Ph.D. Sc., Associate Professor of the NFCD ESNS A. G. Karengin
Linguist - assistant of the NFCD ESNS I. Yu. Novoselov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, dss44@tpu.ru

Today, nuclear power plants produce a significant part of the world's power generation capacity. Trends in the development and expansion of this industry are enormous. Also, this industry is given considerable attention because of its environmental friendliness and reliability, which is why various ways are being considered to improve the performance of nuclear power plants in every possible way.

One way is the transition to a closed fuel cycle and, as a consequence, the creation of the necessary fuel, which would be suitable for this process. Such fuel, as of today, is REMIX fuel, which refers to dispersed nuclear fuel (DNF).

The use of REMIX fuel leads to uranium savings, since it is potentially possible to recycle plutonium without significant degradation. Thus, reprocessing with some re-enrichment can provide multiple returns of fuel to the reactor, thus reducing reactor uranium consumption and the accumulation of spent nuclear fuel. Whereas conventional fuel degrades so much that it becomes completely unusable.

Plasma-chemical method of obtaining highly dispersed powders of oxide compositions can seriously compete with existing methods, as it has several advantages, such as: one-stage, compactness of technological equipment, high speed. The aim of the work was to model and investigate the process of plasma-chemical synthesis of oxide compositions using the licensed program "TERRA" and to determine the optimum composition of WON solutions, providing their energy-efficient plasma processing.

This paper presents the results of theoretical studies of the process of plasma chemical synthesis of oxide compositions from WONS solutions, including an organic component (ethanol, acetone), aqueous nitrate solutions of fissile (uranium, plutonium) and matrix (magnesium).

Magnesium was chosen because of its low thermal neutron capture cross-section (0.06 barns), lack of interaction with uranium, relative ease of production and the strength of alloys [1].

The lowest calorific value of an aqueous organic nitrate solution was determined by the following equation [2].

$$Q_H^p = \frac{(100 - W - A)Q_H^c}{100} - \frac{2.5W}{100}, \qquad (1)$$

A more objective indicator of the combustibility of an aqueous organic nitrate solution is the adiabatic combustion temperature, which was estimated using this formula:

$$T_{ад} = \frac{(100 - v_{ox})Q_H^p + v_{ox}c_{ox}t_{ox}}{100VC}, \qquad (2)$$

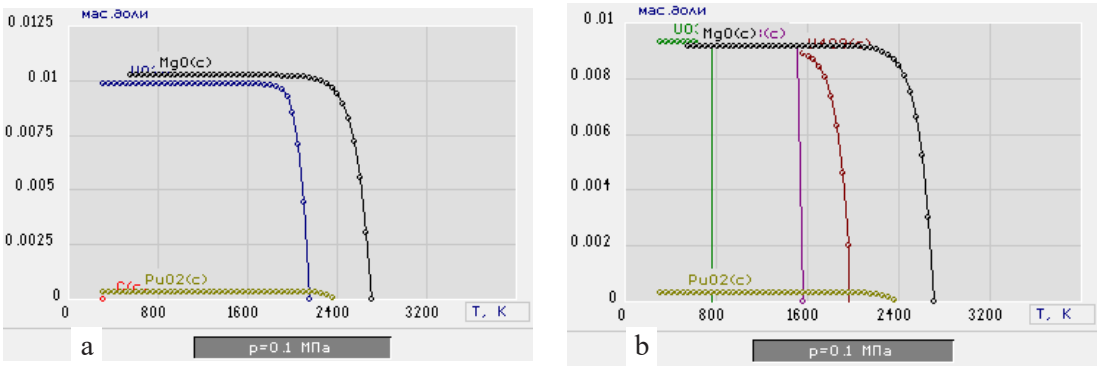


Fig. 1. *The dependence of the composition of the main ethanol-based products on the temperature after plasma treatment with α = 0.033 and a mass fraction of air 71 % (a) and 74 % (b). (MgO 50 %)*

Water-organic nitrate solutions having a $T_{ad} \approx$ 1500 K, ensure their energy-efficient plasma processing in an air-plasma stream [3].

The optimum calorific and temperature value is shown in fig 1.

It has been experimentally confirmed that acetone has a higher calorific value, but it was only possible to achieve the necessary characteristics with the available compositions with ethanol.

The results of the calculations can be used to create technology and equipment for the plasma chemical synthesis of oxide compositions from water-organic nitrate and other solutions.

Reference

1. *Kleykamp H. // J. Nucl. Mater., 1999. – V. 275. – № 1–2. – P. 1.*
2. *Novoselov I. Yu., Karengin A. G., Shamanin I. V. e. a. // AIP Conference Proceedings, 2018. – Vol. 1938. – P. 1–7.*
3. *Karengin A. A. Karengin I. Yu. Novoselov. e. a. // Journal of Physics: Conference Series, 2021. – Vol. 1989. – P. 1–5.*

DEEP EUTECTIC SOLVENTS AS THE BASIS OF AN OIL-DISPLACEMENT COMPOSITION FOR INCREASING OIL RECOVERY OF FORMATIONS

M. R. Sholidodov[1], L. K. Altunina[1,2], V. V. Kozlov[1,2], A. R. Seidenzal[1]

[1]Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
634055, Russia, Tomsk, 4, Akademicheskiy Prospekt Str.

[2]National research Tomsk State University
634050, Russia, Tomsk, 36, Prospekt Lenina Str.

At present, high-viscosity oils are considered as the main reserve of world oil production, which determines the relevance of fundamental research work on the formation of new approaches to solving the problems of extracting high-viscosity oils. The most common methods for increasing oil recovery of high-viscosity oil are thermal methods [1].

Recently, the literature reports on the use of DES as a "green" alternative to surfactants in conventional chemical methods for enhanced oil recovery. DES has a lower melting point compared to the melting points of individual components due to complexation and charge delocalization occurring through hydrogen bonds.

One of the DES components acts as an acceptor of hydrogen bonds, the other component of the DES is a hydrogen bond donor [2, 3].

More recently, the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, has developed a new acidic chemical oil-displacing composition based on DES "boric acid – urea – glycerol", which has a high oil-displacing ability and environmental safety [1].

The paper presents the results of a study of the binary systems of DES "boric acid – urea", "boric acid – glycerol" and "glycerol – urea" and the ternary system "glycerol – urea – boric acid" underlying the oil-displacing composition.

To study the phase equilibrium of binary DES systems, mixtures of components were prepared in a molar ratio of 1 : 10–10 : 1, followed by heating and determining the melting or crystallization temperature. The established dependences of the melting and crystallization temperature of binary systems "boric acid – urea", "boric acid – glycerol" and "glycerol – urea" on the molar ratio of their components made it possible to construct phase diagrams and determine eutectic points characterized by a lower crystallization temperature than individual components (table 1).

Based on the phase diagrams of binary systems of DES, a phase diagram of the ternary system "glycerol – urea – boric acid" was constructed, in which a eutectic point was found, characterized by a significantly lower crystallization temperature than the eutectic points in binary systems, and is minus 36.8 °C.

Figure 1 shows a diagram of the donor-acceptor interaction of the three-component system "glycerol – urea – boric acid".

Thus, on the basis of double and ternary DES systems, an oil-displacing composition was pre-

Table 1. Characteristics of double DES

DES systems	Tmelt at the eutectic point, °C	The ratio of components at the eutectic point, mol %.
Boric acid : urea	67	60 : 40
Boric acid : glycerol	minus 26.5	30 : 70
Glycerol : urea	minus 26.8	60 : 40

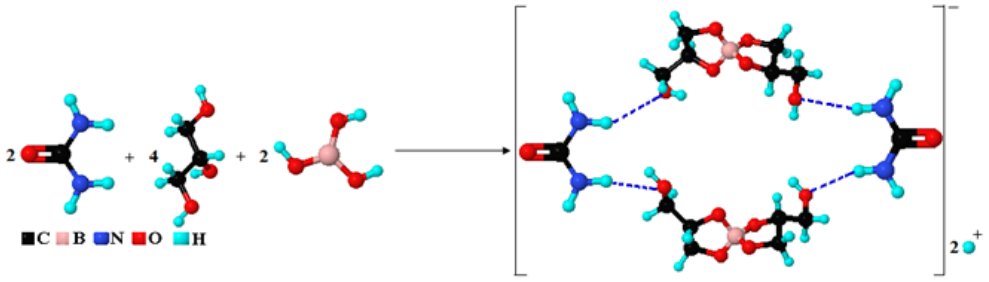


Fig. 1. *Scheme of donor-acceptor interaction of the three-component system "glycerol – urea – boric acid"*

pared, which has unique properties that provide such advantages as high oil-displacing ability; complex impact on the reservoir (interaction with reservoir rock and reservoir fluids); adjustable viscosity; evolution under the influence of reservoir conditions with the formation of a high-capacity alkaline buffer system, leading to the formation of favorable conditions for the operation of surfactants; ability to equalize and redistribute filtration flows; and, finally, a low freezing point, which is relevant for use in the Arctic zone and northern regions.

References

1. *L. K. Altunina, V. A. Kuvshinov, L. A. Staseva, I. V. Kuvshinov, and V. V. Kozlov, Georesurs, 2016. – V. 18. – № 4. – Part 1. – S. 281–288.*
2. *Delgado-Mellado N., Larriba M., Navarro P., Rigual V., Ayuso M., García J., Rodríguez F. // Journal of Molecular Liquids, 2018. – V. 260. – P. 37.*
3. *Smith E. L. Abbott A. P., Ryder K. S. // Chem. Rev, 2014. – V. 114. – P. 11060–11082.*

ENHANCEMENT OF THE CHARGE-CARRIER MOBILITIES OF THE NOVEL DONOR-ACCEPTOR SMALL MOLECULES THROUGH THERMAL TREATMENT

M. E. Sideltsev[1], I. E. Kuznetsov[1], A. N. Zhivchikova[1,2], M. M. Tepliakova[2], A. A. Pyryazev[1,3], A. F. Akhkiamova[1,3], D. V. Anokhin[1,3], D. A. Ivanov[1,4,5], A. V. Akkuratov[1]
Scientific adviser – PhD, Head of Lab. A. V. Akkuratov

[1]Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of RAS
142432, Russia, Chernogolovka, Academician Semenov Avenue 1, Sideltsev.max@yandex.ru

[2]Skolkovo Institute of Science and Technology
121205, Russia, Moscow, Bolshoi blvd., 30, b. 1

[3]Moscow State University
119991, Russia, Moscow, Leninskiye Gory 1

[4]Sirius University of Science and Technology
1 Olympic Ave, 354340, Sochi, Russian Federation

[5]Institut de Sciences des Mate´riaux de Mulhouse (CNRS UMR 7361)
Universite´ de, Haute Alsace, France

Optoelectronic devices based on organic semiconductor materials have several benefits over silicon technologies, such as flexibility, transparency and light weight, which open great prospects for new photovoltaic or microelectronic applications [1]. One of the key properties of organic semiconductors that determines the performance of devices is charge-carrier mobility. This often correlates with morphology of thin films of semiconductor materials [2].

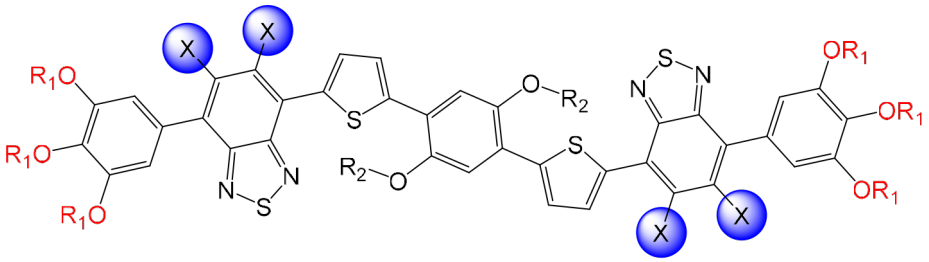
In this work, we developed two novel donor-acceptor small molecules M1-M2 (Figure 1) based on benzothiadiazole, benzene and thiophene moieties.

These molecules should possess the behavior typical for mesogens due to terminal long-chain decyloxy substituents and rigid conjugated backbone. Therefore, self-assembling properties of M1 and M2 in a solid state are expected upon thermal treatment and hence, improving of their charge mobilities. First, we investigated optoelectronic properties of obtained materials by absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. The results (Table 1) feature M1 and M2 as promising components of photoactive layer in organic solar cells or hole-transport materials (HTM) in perovskite solar cells, respectively.

Next, we studied texture and morphology of thin films by polarizing optical microscopy and GIWAXS technique (Figure 2). POM image clearly indicates that M2 undergoes crystallization after annealing. These results are supported by the GIWAXS pattern of annealed M2 film. However, according to SCLC measurements, the increase in charge-carrier mobilities for annealed M2-based films was lower than expected (Table 2). This observation can be related to non-favorable (edge-on) orientation of unit cell of M2 in films for efficient hole transport. This was also confirmed in preliminary investigation of M2 as HTM in perovskite solar cells (PSC).

Further investigations of obtained molecules in organic field-effect transistors could be an interesting task for revealing of their potential as semiconductor materials.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (122111700041-8).



M1: R_1=decyl, R_2=octyl, X=H
M2: R_1=decyl, R_2=octyl, X=F

Fig. 1. *Molecular structure of M1 and M2*

Table 1. Optoelectronic properties of M1 and M2

	E_g^{opt}, eV	E_{onset}^{ox}, eV	HOMO, eV	LUMO, eV	μ_h, $cm^2V^{-1}s^{-1}$	μ_h, $cm^2V^{-1}s^{-1}$
M1	2.00	0.19	–4.99	–2.99	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$2.48 \cdot 10^{-4}$
M2	2.01	0.34	–5.14	–3.13	$2.13 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$

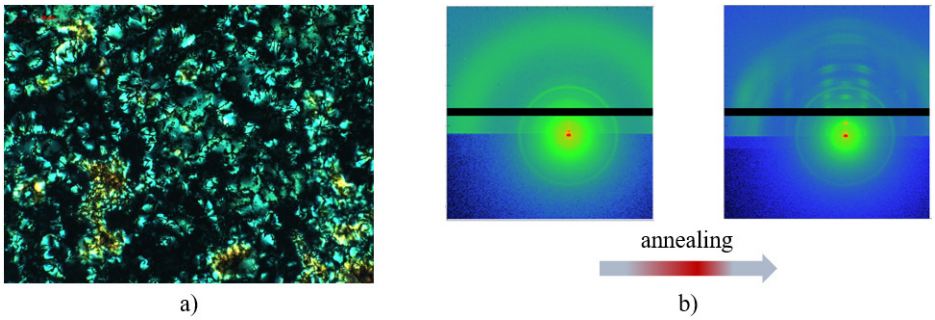


Fig. 2. *a) POM images of M2 after annealing; b) 2D GIWAXS patterns of M2 before and after annealing*

References

1. *Y. Yan, Y. Zhao and Y. Liu, Recent progress in organic field-effect transistor-based integrated circuits // J. Polym. Sci., 2022. – V. 60. – P. 311–327.*
2. *Z. He, K. Asare-Yeboah, Z. Zhang and S. Bi, Manipulate organic crystal morphology and charge transport // Org. Electron, 2022. – V. 103. – P. 106448.*

PHOTOLUMINESCENT LANTHANIDE (III) COMPLEXES WITH B-ENAMINDIONE DERIVATIVES

K. S. Smirnova, E. A. Ivanova
Scientific supervisor – PhD, senior researcher E. V. Lider
Linguistic advisor – PhD, senior researcher E. V. Lider

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
630090, Russia, Novosibirsk, 3 Academic Lavrentiev Avenue, smirnova_ksenya96@mail.ru

Lanthanide (III) coordination chemistry is still actively developing field of science. These compounds are interest with their pronounced luminescent properties. For example, the emission of samarium (III), europium (III), terbium (III) or dysprosium (III) complexes exhibits in visible spectrum, while erbium (III), holmium (III) or neodymium (III) compounds emit in infrared. Due to the forbiddance of f-f transitions, it is necessary to use organic compound as ligand. This substance serves as “antenna” (Fig. 1), because it absorbs the light with subsequent energy transfer to the lanthanide ion, resulting in the intensive emission. Thus, the searching of suitable ligand is one of key points in investigation devoted to lanthanide (III) compounds.

In this work, the 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (Fig. 2a) and its methoxy, methyl or chlorine derivatives have been used as ligands. These organic substances have an enaminone functional group in their composition, and most often are used as precursor in organic synthesis. As a result, a few series of lanthanide (III) coordination compounds have been obtained with follow compositions: $[LnL_2(NO_3)_3]_n$, $[LnL_2(H_2O)(NO_3)_3]$ and $[LnL_3(NO_3)_3]$. According to single-crystal X-ray diffraction analysis, the chosen β-enamindione ligands exhibit the bidentate-bridging coordination mode leading to formation of layered polymeric compounds, where the coordination number of metal ion is equal to 10. In addition, some of these ligands demonstrate monodentate coordination via oxygen atom of cyclohexanedione resulting in mononuclear compounds (Fig. 2b) with coordination number of the central atom is 9.

The detailed investigation of photoluminescent properties for obtained compounds have exhibited the effective energy transfer mainly in case of Eu(III) complexes leading to intensive red emission. Moreover, there are narrow characteristic

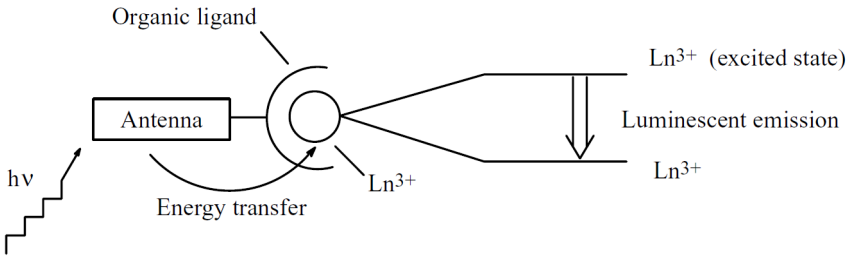


Fig. 1. *The "antenna" mechanism [1]*

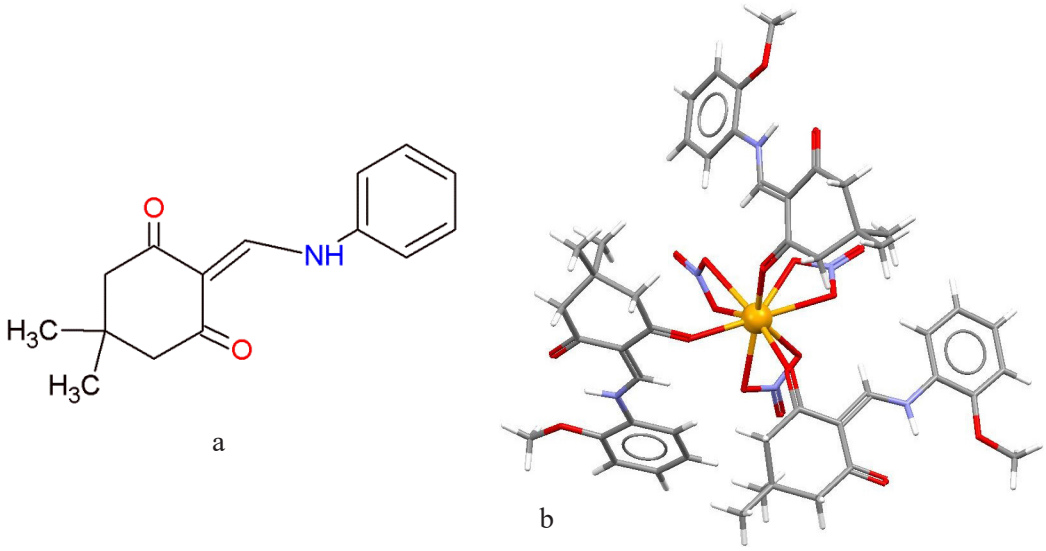


Fig. 2. *The 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (a) and the structure of samarium (III) complex [$SmL_3(NO_3)_3$], where L is 2-{[(2-methoxyphenyl) amino]methylene}-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (b)*

bands in emission spectra as well as millisecond lifetimes of excited states.

This work has been supported by the Russian Science Foundation (Project № 23-23-10028) and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, № 121031700321-3.

Reference

1. *Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons, 2013. – 280 p.*

PRODUCTION COMPONENTS OF FUELS BY PROCESSING BLENDS OF DIESEL FRACTION AND RAPESEED OIL ON ZEOLITE CATALYST

D. V. Sosnina, I. A. Bogdanov, A. A. Altynov
Scientific adviser – assistant I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, dariasosna@mail.ru

The growth of the world economy leads to an increase in the consumption of fossil fuels, which are valuable feedstock for many industries. In particular, oil production makes it possible to provide a feedstock base for the chemical industry [1].

However, an increase in the extraction of fossil fuels leads to a large decrease in their reserves.

Table 1. Product fractional composition

Distillate, % vol.	Temperature, °C									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	41	100	137	157	182	218	254	290	337	345

Thus, over the past decades, a decrease in proven oil reserves has been observed on the Russian Federation territory, and most of the discovered reserves are heavy oils from small and medium deposits, which greatly complicates the process of oil production [1–2].

In view of the reduction of fossil fuels reserves, there is a need to search for renewable feedstock, the processing of which allow to obtain hydrocarbons similar in composition and properties to petroleum hydrocarbons.

In this work, production fuels components by processing of diesel fraction and rapeseed oil blends on zeolite catalyst was implemented. The process was carried out on a flow-type laboratory catalytic unit. Technological parameters of process are temperature 425 °C, pressure 3.5 bar, feedstock space velocity $3h^{-1}$, the ratio of diesel fraction/rapeseed oil 3 : 1.

According to the results of determining the characteristics of the obtained product, the density at 15 °C was 806.5 kg/m^3, the kinematic and dynamic viscosities at 20 °C were 1.43 mm^2/s and 1.15 mPa·s, respectively.

In agreement with the value of kinematic viscosity and density, the obtained product meets the requirements of [3] for the quality of diesel fuels.

The obtained results by the low-temperature properties showed that the obtained product does not become cloudy and does not freeze at a temperature of –70 °C. The cold filter plugging point of the product of the processing of the bled of diesel fraction/rapeseed oil is also lower –70 °C, which meets the requirements [3], for diesel fuels.

The Table shows the results of determining the fractional composition of the product obtained by processing a blend of diesel fraction/rapeseed oil on a zeolite catalyst.

As can be seen from the results presented in the Table, the fractional composition of the obtained product meets the requirements [3] for diesel fuels.

At the same time, the classic boiling limits for diesel fractions are 140–360 °C. The resulting processed product is characterized by a significant content of gasoline fractions (fractions with boiling limits of IBP-140 (180) °C) – about 20–40 % vol.; or kerosene fraction (fractions with boiling ranges of 140 (180)–240 °C) – about 20–40 % vol. Thus, depending on the consumer's request, certain motor fuels can be production from the obtained product.

References

1. *Palankoev T. A., Dementiev K. I., Khadzhiev S. N. Perspective processes for the production of biofuels of the "Drop in" type and petrochemical products from renewable raw materials (review) // Neftekhimiya, 2019. – V. 59. – № 3. – P. 315–324.*
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.*

MODIFICATION OF A ZEOLITE CATALYST TO IMPROVE THE QUALITY OF STABLE GAS CONDENSATE PROCESSING PRODUCTS

O. M. Torchakova
Scientific supervisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina
Linguistic advisor – assistant I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, torchakova05@gmail.com

Most processes in oil refining are carried out using catalysts. The development of new catalysts, as well as the improvement of currently available catalysts, is an urgent task, since the demand for high-quality motor fuels with the best physico-chemical, operational and environmental properties is increasing [1].

The aim of this work was to process stable gas condensate (SGC) on a modified zeolite catalyst of the ZSM-5 type. An industrial zeolite catalyst of the KN-30 brand was used as the initial catalyst for the modification. For modification, the original catalyst was crushed and sorted by particle size, a fraction of 0.5–1.0 mm^2 was selected. The modifiers were $Ni(NO_3)_2$ solution and ZnF_2 solution.

A solution of $Ni(NO_3)_2$ salt was prepared with a concentration of 1 % wt. For modification, a crushed fraction of the catalyst weighing 15.0 g was selected, which was impregnated with a solution of $Ni(NO_3)_2$ for 5 hours with constant stirring. Then the catalyst was dried at a temperature of 80 °C for 2 hours and calcined at a temperature of 250 °C for 4 hours.

Modification of the catalyst with ZnF_2 salt was carried out in two stages. At the first stage, the crushed fraction of the catalyst weighing 20.0 g was kept in 100.0 g of $Zn(NO_3)_2$ salt solution with a concentration of 0.1 M at a temperature of 80 °C for 1 hour, after the expiration of time, the catalyst was washed with 100 ml of hot distilled water. After washing, the catalyst fraction was kept in a NH4F salt solution weighing 100.0 g at a temperature of 80 °C for 2 hours. After the expiration of the time, the catalyst was washed with hot distilled water (80 °C) in ratio of 3 ml to 80 ml, followed by drying at a temperature of 120 °C for 6 hours and calcination at a temperature of 600 °C for 6 hours.

The SGC refining process was carried out on a flow-type catalytic unit at a temperature of 400 °C, a pressure of 0.25 MPa and a volumetric feed rate of 0.33 ml/min.

The hydrocarbon composition of the initial SGC and processed products on the different types of catalyst was determined by gas-liquid chromatography.

The results of determining of the hydrocarbon composition are presented in Table.

In the feedstock, the predominant group is n-paraffins, the reduction in the content of which (by 18.468 % vol.) is best achieved by processing the feedstock on a zeolite catalyst modified with a $Ni(NO_3)_2$ solution.

The content of isoparaffins during the processing of feedstock on the initial catalyst increased by 2.083 % vol.; on a catalyst modified with $Ni(NO_3)_2$, there is a decrease in isoparaffins by 6.686 % vol.; on a catalyst modified with ZnF_2 a decrease in isoparaffins by 9.108 % vol.

There is a significant increase in aromatic compounds. During processing on the initial catalyst, an increase in the content of aromatic compounds occurs by 24.343 % vol.; on a catalyst modified with $Ni(NO_3)_2$ an increase in the content of aromatic compounds occurs by 35.490 % vol.; on a catalyst

Table 1. Hydrocarbon composition of feedstock and processed products on a zeolite catalyst

Hydrocarbons group	Feedstock	ZSM-5	$Ni(NO_3)_2$/ZSM-5	ZnF_2/ZSM-5
	% vol.			
N-paraffins	40.960	24.544	22.492	28.883
Isoparaffins	37.736	39.819	31.050	28.628
Naphthenes	19.551	7.964	7.724	5.188
Olefins	0.681	2.258	2.170	7.840
Aromatic hydrocarbons	1.073	25.416	36.563	29.461
including benzene	0.137	2.528	3.263	2.932

modified with ZnF_2 an increase in the content of aromatic compounds occurs by 28.388 % vol. Proportionally, there is an increase in the benzene content.

Decrease of naphthenes content and increase of olefin content during processing on the initial and modified $Ni(NO_3)_2$ solution catalysts are almost the same – a decrease in the content of naphthenes by 11.587 and 11.827 % vol. respectively; an increase in the content of olefins by 1.577 and 1.489 % vol. respectively. When processing feedstock on a catalyst modified with ZnF_2, the content of naphthenes decreases by 14.363 % vol., the content of olefins increases by 7.157 % vol.

References

1. *Modern oil refining catalysts: scientific and technical level and provision of russian catalysts to enterprises of the fuel and energy complex of Russia / L. G. Pinaeva, V. P. Doronin, A. S. Belyi [and others]. // World of oil products, 2020. – V. 2. – P. 6–16.*

PROCESS OF EXTRACTING NANOCELLULOSE FROM AGRICULTURAL WASTE – DURIAN PEEL

Tran Y Doan Trang[1], L. A. Zenitova[2]
Lecturer – Candidate of Engineering Sciences T. Y. D. Trang[1]
Head of Department – Prof., Doctor of Engineering Sciences L. A Zenitova[2]

[1]Institute of Technology, Hanoi University of Industry
10000, Vietnam, Hanoi, Bac Tu Liem, Minh Khai, Cau Dien, 298, tydtrang@haui.edu.vn, tydtrang@gmail.com

[2]Kazan National Research Technological University
420015, Republic of Tatarstan, Kazan, Karl Marx, 68, liubov_zenitova@mail.ru

Currently, agricultural waste is increasing rapidly, causing a serious environmental problem, and their handling can lead to significant economic losses. The recovery of valuable ingredients from agricultural waste has recently been focused on taking advantage of the available, abundant, and relatively low-cost raw materials. Recycling agricultural waste is considered the most economical and effective solution because it contributes to treating a large amount of agricultural solid waste in the environment.

Durian is considered the "king of fruits" and is especially popular in Southeast Asian countries. The consumption of durian is increasing rapidly and is becoming more and more popular all over the world. According to statistical data from 2012 to 2021, the total durian production ranges from 735 to 1367 metric tons/year [1]. However, the edible part of the durian fruit only accounts for 1/3 of the durian fruit, while the seeds and peel become waste [2–3]. In fact, durian waste is burned or sent to landfills without regard for the surrounding environment [4]. Meanwhile, durian peel has two main components: cellulose (about 80 %) and lignin (20 %). Instead of wasting large amounts of solid waste in the environment, it would be more feasible to recover these valuable components for further applications by suitable chemical and thermal multi-treatment methods. Therefore, the main aim of this study is to collect nanocellulose from agricultural waste - durian peel.

The nanocelluloses from durian peel were extracted by alkaline treatment and acid hydrolysis. The technical parameters of the nanocellulose extraction process were studied to select the most suitable conditions so that the nanocellulose extraction efficiency from durian peel was the highest.

The results showed that the process of obtaining nanocellulose from durian peel was carried out through the following steps:

1) Preparation of raw materials: After purchasing, durian peels were washed to remove impurities before cutting them into smaller sizes. Then, the chopped durian peel was dried in a vacuum oven at 80 °C until completely dry. The dried durian peel was ground by a mill and separated by a 0.25 μm sieve.

2) Preparation of cellulose: To remove wax, lignin, and hemicelluloses, durian peel powder was immersed with sodium hydroxide 15 % (w/v) at 100 °C for 2 hours with a ratio of powder and NaOH of 1 : 20 g /ml. Next, this mixture was filtered through filter paper and washed to neutral pH with distilled water.

3) The bleaching process: After filtration, the obtained solid fraction was bleached with H_2O_2

15 % (v/v) overnight. Then, it was filtered and washed several times with distilled water. Finally, the obtained crude fiber was dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 hours.

4) Preparation of nanocellulose: The bleached raw cellulose was ground by a mill and then immersed in H_2SO_4 20 % (v/v) at 60 °C for 4 hours with a fiber ratio and acid sulfuric of 1/30 g/ml. Then, the suspension was washed 10 times with distilled water, allowed to settle overnight, and centrifuged at a speed of 10000 rpm for 10 minutes to remove excess H_2SO_4. Next, the obtained solid was dried in a vacuum oven at 80 °C for 24 hours. Finally, the dried powder was ground and sieved through a separation sieve. Nanocellulose was the powder that had been separated through the sieve. The nanocellulose extraction efficiency from durian peel was estimated to be in the range of 45 %.

The nanocellulose particles obtained from durian peel by alkaline treatment-acid hydrolysis have a length of 190 nm to 270 nm and a width of 42.96 nm.

Thus, agricultural waste - durian peel can be considered a source of raw materials for extracting nanocellulose. With this method, not only can valuable products be recovered, but also helps to solve a large amount of solid waste from the agricultural industry that is polluting the environment.

References

1. *Carlos D. S., and et al. // Journal of Cleaner Production, 2022. – 380 (1). – 135010.*
2. *Amid B. T., Mirhosseini H. // Food Chemistry, 2012. – V. 132. – P. 1258–1268.*
3. *Penjumras P., Rahman R. B. A., Talib R. A. and Abdan K. // Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2014. – V. 2. – P. 237–243.*
4. *Zeinur R.F. Romadhon, I Gusti M. Sanjaya. // Journal Akademika Kimia, 2021. – V. 10 (4). – P. 230–236.*

LASER IRRADIATION OF MOLYBDENUM DISULFIDE FOR ENHANCED PHOTOCATALYTIC DIMERIZATION OF 4-NITROBENZENETHIOL

Tuan-Hoang Tran[1], Raul D. Rodriguez[1], Nelson E. Villa[1],
Sergey Shchadenko[1], Andrey Averkiev[1], E. S. Sheremet[1]
Scientific advisor – PhD, Professor RSChABS, Raul D. Rodriguez[1]

[1]National research Tomsk polytechnic university
634050, Tomsk, 30 Lenina ave., tuanhoang1@tpu.ru, §esheremet@tpu.ru

Since the discovery of graphene, two-dimensional (2D) materials have become attractive not only in fundamental research but also in practical applications. Molybdenum disulfide (MoS_2) is in the second place of most studied 2D materials, behind only graphene, and attracts enormous interest for its potential use in catalysis, optoelectronics, and energy applications. MoS_2 possesses unique properties, for instance, the transition from indirect to direct bandgap with decreasing the thickness to monolayer of MoS_2 [1]. Different approaches: e-beam, chemical doping, laser irradiation, etc. were employed to modify the structure and properties of MoS_2 for specific applications. Laser is still a preferential method thanks to its universal properties: scalability, spatial patterning, inexpensiveness, etc. and this is proven by the large number of works published in the last decade. Previous works showed that high-power laser irradiation allows the spatial carving and thinning of MoS_2 layers [2, 3]. However, the mechanism of laser irradiation on MoS_2 has not been elucidated yet. The physical mechanism behind MoS_2 light-sculpting is proven to be dominated by the photothermal contribution and not by photochemical effects. Replicating the light-carving process using substrates with different thermal conductivities further confirmed the dominant role of photothermal heating. High-density laser irradiation made the free-form activation of MoS_2 patterns possible. We exploited the chemically activated laser-processed MoS_2 layers to form $Ag–Ag_2S–MoS_2$ nanostructures. Additional functionalization with 4-nitrobenzenethiol (4-NBT) self-assembled monolayers showed photocatalytic activity, reaching 100 % yield for the conversion to dimercaptoazobenzene. These new insights extend our understanding of light-induced modification of MoS_2 properties and other graphene-like semicon-

ductors with a high degree of spatial control, which could be used in developing new optoelectronic systems and nano-engineered catalytic materials.

Financial support was provided by Priority 2030-NIP/IZ-007-0000-2023 project.

References

1. *Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.-Y., et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2. Nano Lett., 2010. –10: 1271–1275.*
2. *Castellanos-Gomez A., Barkelid M., Goossens A. M., Calado V. E., van der Zant H. S. J., Steele G. A. Laser-thinning of MoS_2: on demand generation of a single-layer semiconductor. Nano Lett., 2012. –12: 3187–3192.*
3. *Tessarek C., Gridenco O., Wiesing M., Müssener J., Figge S., Sebald K., et. al. Controlled Laser-Thinning of MoS_2 Nanolayers and Transformation to Amorphous MoO_x for 2D Monolayer Fabrication. ACS Applied Nano Materials, 2020. – P. 7490–7498. – doi:10.1021/acsanm.0c01104.*

INVESTIGATION OF THE KALININGRAD REGION OIL GENESIS

A. V. Vatagina, Ya. A. Masyutin
Scientific director – PhD in Chemistry, associate professor Ya. A. Masyutin
Linguist – student A. V. Vatagina, PhD in Chemistry, associate professor Ya. A. Masyutin

Immanuel Kant Baltic Federal University
236016, Kaliningrad, 14 A. Nevskogo ul., post@kantiana.ru

The Baltic shield, the northwestern part of the Russian platform, has long attracted the attention of geologists. Geological studies have been conducted on the territory of the Kaliningrad Region since the middle of the XX century (Figure 1).

All the onshore deposits in the Kaliningrad region are classified as small ones, but the quality of oil produced from these fields is one of the highest in Russia.

To understand the overall picture of the Baltic oil and gas province, a number of analyses were carried out to study the physical and geochemical parameters of oil. One of the most important physical and chemical indicators is the fractional composition, which was established according to GOST 2177-99 (ISO 3405-88). In accordance with the experimental data, it can be concluded that diesel and fuel oil fractions predominate in the oil samples of the Kaliningrad region, but the total share of light petroleum fractions is more than 50% by weight.

Moreover, oil samples were examined for the isotopic composition of carbon (Table 1).

Based on the analysis, offshore and onshore oil samples were formed from organic matter of continental origin. This conclusion is also confirmed by the pristane/phytane ratios obtained using GC-MS. The values of isoprenoid coefficient demonstrate significant predominance of n-alkanes over branched isoprenoids (figure 2).

All the studied oils of the Baltic Shield can be attributed to type A1 according to the classification of Al. A. Petrov, oil-source formation of continental origin that makes them valuable for processing since they contain up to 60 % wt. alkanes, and n-alkanes account for 25–30 % of the total alkanes. Such oils mainly contain weakly branched alkanes.

Table 1. ^{13}C isotope content in oil samples

Names of fields	$\delta\ ^{13}C$ ‰				
	Oil	SAT	ARO	POL	ASP
Krasnoborskoye	–30.6	–31.0	–30.3	–30.2	–29.9
Ladushkino	–30.6	–30.9	–30.1	–30.0	–30.1
D6	–30.6	–31.0	–30.2	–29.8	–30.2
D33	–30.5	–31.0	–30.5	–30.0	–30.2

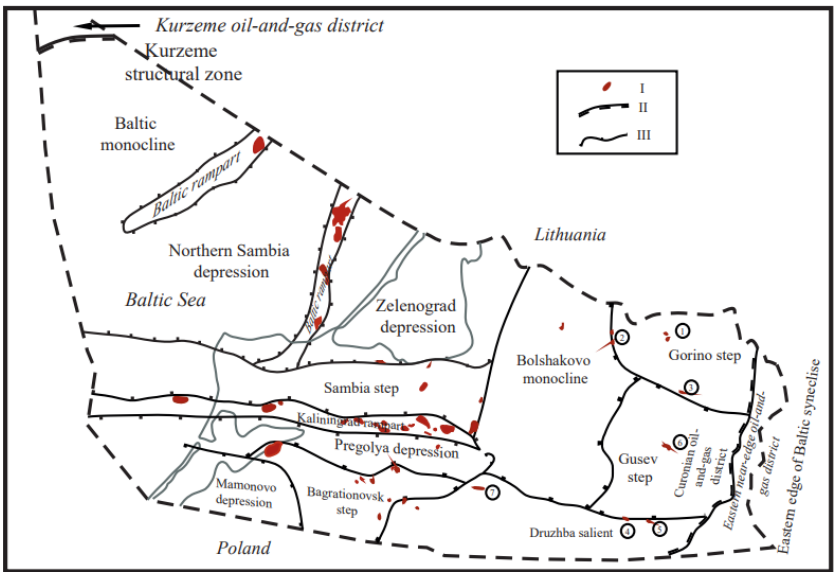


Fig. 1. *Tectonic and geological oil-and-gas zoning of Kaliningrad region [1]: (I) oil fields; (II) boundaries of first-order structural units; (III) boundaries of second-order structural units. Oil fields: (1) Vostochno-Gorinskoye; (2) Novo-Iskrinskoye; (3) Novo-Serebryanskoye; (4) Sechenovskoye; (5) Ryazanskoye; (6) Gusev deposit (Ordovician); and (7) Druzhbinskoye*

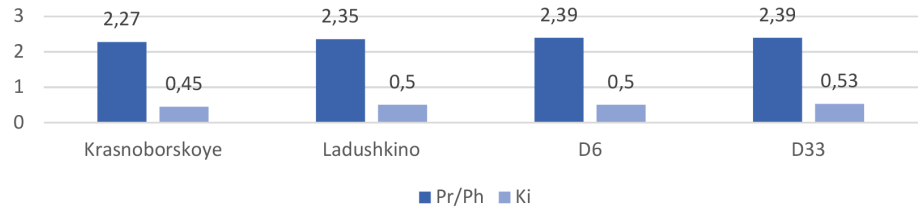


Fig. 2. *GC-MS results*

The conducted research for the first time examines the origin of the D33 offshore and Ladushkinskoye onshore fields that is important in order to understand their genesis and possible routes of processing.

References

1. *Okhotnikova E. S.,Yusupova T. N., Barskaya E. E., Ganeeva Yu. M., Mukhametshin R. Z. Geochemical analysis of crude oils in kali-ningradoblast oil fields and its importance for oil production. Petroleum Chem., 2021. – 61 (9): 994–1000.*

PROPERTIES AND DEGRADATION OF rGO/PLA LASER-INDUCED COMPOSITES TOWARD IMPLANTABLE ELECTRONICS

Е. Г. Абызова, Е. Догадина, И. С. Петров, Е. Н. Больбасов,
А. О. Воробьев, Е. В. Плотников, Р. Д. Родригес
Научный руководитель – PhD, профессор ИШФВП Е. С. Шеремет

ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
Россия, Томск, проспект Ленина, 30, abyzovaeg@gmail.com

The need for implants to support tissues and organs, for monitoring and for neurostimulation, has been increasing every year. When traditional diagnostic methods like X-rays and MRI don't work, implant installation becomes necessary. The challenge in such cases is assessing the condition of the

implant itself and of the surrounding tissues to diagnose inflammation or implant failure. Embedding sensors in its surface may enable remote monitoring and thus facilitate doctors' work while providing patients with a sense of security [1]. Biodegradable materials have additional benefits by eliminating the need for extraction and disposal. However, developing materials for such devices that meet both functional and safety requirements is a significant challenge.

Carbon nanomaterials, such as graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, and carbon nanotubes, have recently gained popularity in biomedical research and development due to their unique properties. They are useful in drug/gene delivery systems, cancer therapy, antiviral activity, and biosensing [2]. A cost-effective and readily available type of carbon nanomaterial is graphene oxide, which is capable of producing adaptable structures suitable for use in water-based environments. With its abundant functional groups, it can fix enzymes in place and regulate surface attributes. By reducing graphene oxide, it becomes conductive, much like graphene.

A proposed solution to the challenge of monitoring implant conditions is to use rGO with a biodegradable polymer to develop an electronic component for wireless monitoring. The laser reduction process of graphene oxide will be used to create the electronic component with the desired shape. The potential of this technology to enhance patient care while minimizing its adverse impact on the environment is substantial. However, the development of suitable materials that fulfill both functional and safety requirements remains a crucial issue.

In order to achieve successful integration with reduced graphene oxide, a biodegradable polymer substrate, namely polylactic acid (PLA), was chosen. The process involves applying a GO solution to 3D polymer scaffolds made of PLA, which was then reduced with a 405 nm laser [3]. The resulting rGO/PLA composite was stable even after exposure to mechanical action, water, alkaline and acidic environments.

Toxicity and biocompatibility of samples was tested by subjecting rGO/PLA samples sterilized and placed in buffer solution and culture medium for 0, 1, 7, 15, 30, 60 and 120 days at 37 °C. According to the test results, cell growth took place on the surface of all samples and the cells continued to be viable. Additionally, no toxic substances were released from the films and there was an absence of bacterial growth. This work shows that these newly developed biodegradable electronic components could enable the monitoring of "smart" biodegradable implants within the human body.

The work was supported by Russian Science Foundation grant № 22-12-20027, https://rscf.ru/project/22-12-20027/ and the funding from Tomsk region administration.

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. *Parand R. Riley, Roger J. Narayan // Current Opinion in Biomedical Engineering, 2021. – Vol. 17. – 100262.*
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.*

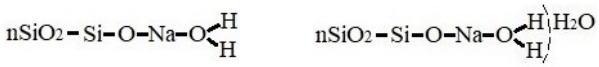
PHYSICO-CHEMICAL MODELING OF THE PROCESSES OF OBTAINING POROUS GLASS COMPOSITE IN THE MARSHALITE-MICRO SILICON-NaOH SYSTEM

К. В. Скирдин
Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск пр. Ленина 30, dib13@tpu.ru

Porous glass composites have specific properties: incombustibility, non-toxicity, environmental friendliness. Due to the combination of properties, porous glass composites are widely used in construction as heat insulators. Currently, two technologies have been developed for the synthesis of porous glass composites of the foam glass type: two-stage and one-stage technology. One-stage technology (alkaline technology) is less energy-consuming, simpler and cheaper. The essence of alkaline technology is the interaction of silica (SiO_2) with a solution of sodium hydroxide (NaOH). As a source of silica, the most promising is the use of natural raw materials. Currently, there is a trend to explore the possibility of using new types of natural raw materials. The scientific literature does not describe technologies for obtaining porous glass composite from marshalite with the addition of silica. In our work, for the first time, a glass composite was obtained from marshalite and microsilicon using a single-stage alkaline technology. As a result of the reaction between silicon dioxide and a solution of sodium hydroxide , sodium metasilicate is formed by reaction 1:

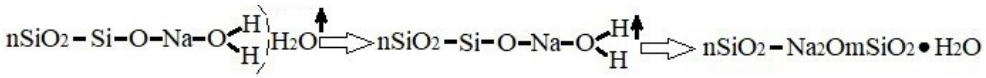
$$mSiO_2 + 2nNaOH + (p–n)H_2O \rightarrow \rightarrow (nNa_2O \cdot SiO_2 \cdot (p–x)H_2O) \cdot xH_2O + + (m–1)SiO_2 \quad (1)$$

At temperatures below 130 °C, reactions of the formation of sodium silicate crystallohydrate and an aqueous layer from structurally oriented water occur. Part of the water is spent on the formation of sodium silicate crystallohydrates (fig 1, a) in the case of the presence in the composition of the required



a b

Fig. 1. *Diagram of the formation of structural bonds during hydration of the composition: a – sodium silicate crystallohydrates; b – water layer on the surface of crystal hydrates*



1 2 3

Fig. 2. *Diagram of the destruction of structural bonds during heating (1–2) and secondary chemisorption of water (3)*

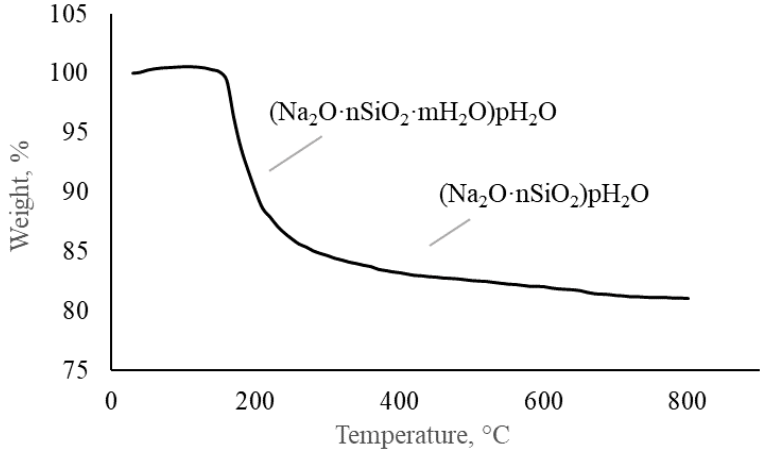


Fig. 3. *Thermogravimetric curve of the charge composition based on microsilicon marshalite and sodium hydroxide solution*

integer value of the number of moles of water. From a non-integer number of moles, an aqueous layer is formed on the surface of the crystallohydrates (fig 1, b) [1].

In the temperature range from 130 °C to 310 °C, mass losses are observed associated with the removal of the water layer first (Fig. 2, 1) and then the dehydration of crystallohydrates with the transition to sodium silicate (Fig. 2, 2–3). In this case, partial chemisorption of moles of water occurs on the surface of dehydrated sodium silicate (Fig. 2, 3).

With further heating, the secondary sorbed water is removed, up to the temperatures of the completion of the silicate formation process. When the temperature reaches the eutectic values, the charge melts with the formation of a melt. Residual silica dissolves in the resulting melt.

The developed model takes into account and complements the known data on chemical interaction. The developed model of physicochemical transformations fully corresponds to the results of thermogravimetric analysis (Fig. 3).

References

1. *Корнеев В. И., Данилов В. В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.*

ESIPT-CAPABLE IMIDAZOLE DERIVATIVES WITH SINGLE AND DOUBLE PROTON TRANSFER: ABSORPTION AND EMISSION MECHANISMS

Н. А. Шеховцов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. М. Б. Бушуев
Лингвист – д.х.н., в.н.с. М. Б. Бушуев

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева 3, shekhovtsov@niic.nsc.ru

Organic compounds with strong intramolecular hydrogen bonds of the O–H···Y and N–H···Y types (Y = O, NR) can demonstrate photoinduced intramolecular proton transfer reactions (Fig. 1, 2). The photoexcitation of such molecules in their most stable, or normal (N), form leads to the electron density redistribution followed by the excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction yielding the excited state tautomeric form (T). 1*H*-Imidazole derivatives establish one of iconic classes of ESIPT-capable compounds. This work represents a detailed photophysical characterization for $\mathbf{L}^{\mathbf{OH,OH}}$, which is the first example of ESIPT-capable imidazole derivatives wherein the imidazole moiety simultaneously acts as a proton acceptor and a proton donor, and for its monohydroxy congener $\mathbf{L}^{\mathbf{H,OH}}$ (Fig. 1). A slight structural difference between these two compounds leads to significant changes in their photoluminescence response. The number of OH···N proton transfer sites in these compounds (one for $\mathbf{L}^{\mathbf{H,OH}}$ and two for $\mathbf{L}^{\mathbf{OH,OH}}$) strongly affects the luminescence mechanism and color of emission: $\mathbf{L}^{\mathbf{H,OH}}$ emits in the light green region, whereas $\mathbf{L}^{\mathbf{OH,OH}}$ luminesces in the orange region (Fig. 3). According to joint experimental and theoretical studies, the main emission pathway of both compounds is associated with $T_1 \rightarrow S_0$ phosphorescence and not related to ESIPT. At the same time, $\mathbf{L}^{\mathbf{OH,OH}}$ also exhibits

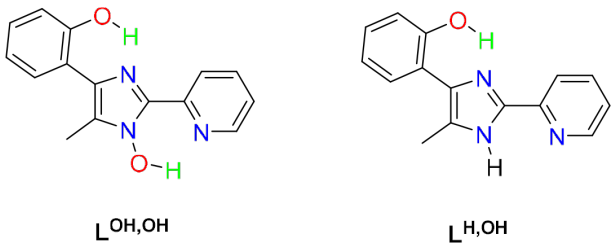


Fig. 1. *Structural formulae of* $\boldsymbol{L}^{\boldsymbol{OH,OH}}$ *and* $\boldsymbol{L}^{\boldsymbol{H,OH}}$

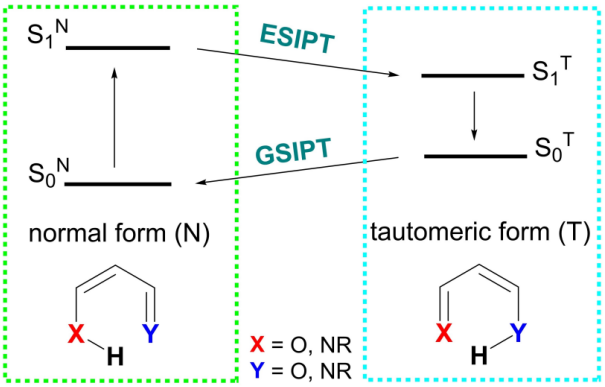


Fig. 2. *A typical photocycle of an ESIPT-fluorophore*

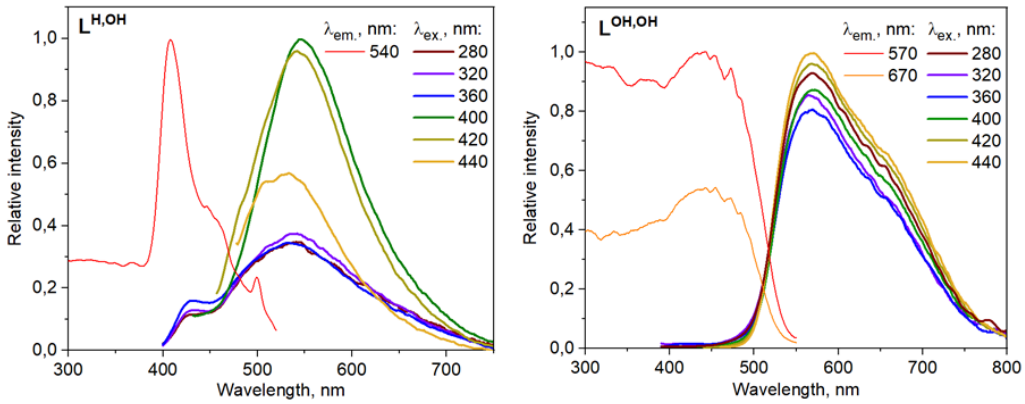


Fig. 3. *Excitation and emission spectra of* $\boldsymbol{L^{H,OH}}$ *(left) and* $\boldsymbol{L^{OH,OH}}$ *(right) in the solid state at room temperature*

$S_1 \rightarrow S_0$ fluorescence associated with ESIPT with one proton transferred from the hydroxyimidazole moiety to the pyridine moiety, which is not possible for $\mathbf{L^{H,OH}}$ due to the absence of the hydroxy group in the imidazole moiety. Thus, owing to the presence of two proton transfer sites, $\mathbf{L^{OH,OH}}$ appears to be a rare example of ESIPT-emitters which exhibit fluorescence and phosphorescence simultaneously.

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 SB RAS.

Секция 8 Химическая технология полимерных материалов

ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С α-ОЛЕФИНАМИ НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА С ВАНАДИЕВЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ

P. Guan
Научный руководитель – д.х.н. Т. Б. Микенас

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Институт катализа СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр-кт Ак. Лаврентьева, 5

Хэйлунцзянский университет
150080, КНР, г. Харбин, ул. Сюефу, 74, guanpeng0615@mail.ru

Ранее мы исследовали влияние содержания ванадия (0,1 и 4 % масс.) в ванадий-магниевых катализаторах (ВМК), на которых получается полиэтилен (ПЭ) с широким бимодальным ММР, на их каталитические свойства в полимеризации этилена. Были определены константы реакции переноса цепи с водородом (K_{tr}^{H}) для 2-х групп активных центров ВМК, производящих различные фракции бимодального ПЭ [1]. Настоящая работа является продолжением исследования ВМК с различным содержанием V в сополимеризации этилена (C_2) с 1-гексеном (C_6). Выявлены особенности ВМК, содержащего 0,1 % мас. V, в этой реакции: более низкая чувствительность к 1-гексену как переносчику полимерной цепи и пониженная способность к встраиванию этого сомономера в полимер. Вероятно, это связано с образованием на этом ВМК частиц полимера с очень плотной структурой. В тоже время установлено, что оба ВМК позволяют получать сополимеры с широким бимодальным ММР и однородным распределением сомономера во фракциях полимера с различной мол. массой, за исключением повышенного содержания разветвлений в высокомолекулярной фракции сополимера. В результате фракционирования низкомолекулярного гомополимера этилена выяснилось, что это связано с наличием в этой фракции, в дополнение к бутильным (от гексена-1) разветвлений, метильных разветвлений, образующихся на ВМК при полимеризации этилена.

Список литературы

1. *Mikenas T., Zhao Z., Guan P., Matsko M., Zakharov V. // Catalysts, 2022. – V. 12. – № 9. – P. 1–10.*

СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ФТОРИРОВАННЫХ ДИЭФИРОВ

К. Р. Абдуллина, М. О. Алексеев, А. А. Бахтин
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР Л. И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, moa3@tpu.ru

Сополимеризация – это цепная совместная полимеризация различных мономеров (два и более), результатом которой является высокомолекулярное соединение (сополимеров), содержащее в цепных макромолекулах звенья исходных мономеров.

Фторированные полимеры – представляют собой гомополимеры фторпроизводных этилена и их сополимеры [1]. Эти полимеры термо- и теплостойкие, негорючие, химически- и коррозионностойкие.

Фторматериалы можно использовать либо в качестве основного материала или полного замещения ими существующих материалов благодаря более высоким потребительским свойствам, способности работать в экстремальных условиях и улучшенным эксплуатационным характеристикам, либо в качестве небольшой добавки (2–5 %), которые, изменяя свойства основного материала, привносят новые качества и свойства [2]. Из-за этого задача синтеза фторсодержащих мономеров и (со)полимеров является актуальной.

Цель работы – получить сополимеры ди-1,1,3-тригидротетрафторпропилового эфира малеиновой кислоты и ди-1,1,5-тригидрооктафторамилового эфира малеиновой кислоты со стиролом методом радикальной полимеризации и исследовать их пленкообразующие свойства.

Фторированные мономеры: ди-1,1,3-тригидротетрафторпропиловый эфир малеиновой кислоты и ди-1,1,5-тригидрооктафторамиловый эфир малеиновой кислоты были синтезированы по реакции в условиях избытка фторированного спирта.

После удаления избытка фторированного спирта выделение мономеров и их очистку проводили многократной экстракцией нефрасом. Выделенные мономеры представляют смесь изомеров: малеата и фумарата. Методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии установлено соотношение изомеров в мономерной смеси.

Перед проведением сополимеризации стирол очищали от ингибиторов перегонкой при пониженном давлении. Инициатор – динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Синтез сополимеров стирола и ди-1,1,3-тригидротетрафторпропилового эфира малеиновой кислоты (содержит 96 % фумарата) или ди-1,1,5-тригидрооктафторамилового эфира малеиновой кислоты (содержит 86 % фумарата и 14 малеата) проводили при различном соотношении исходных мономеров: стирол : диэфир (1,0 : 0; 0,75 : 0,25; 0,5 : 0,5; 0,25 : 0,75) в массе в присутствии ДАК. Температура процесса – 80 °С, продолжительность – 40 минут. Выделение сополимеров проводили методом переосаждения в петролейный эфир.

Молекулы 1,2-замещенных этилена не способны полимеризоваться в условиях радикальной полимеризации. Следовательно, и при полимеризации непредельных диэфиров малеиновой кислоты не были получены полимеры. Однако такие мономеры могут вступать в реакции сополимеризации с другими мономерами, например, стиролом. В зависимости от соотношения диэфира и второго мономера (стирола) могут получаться сополимеры различного строения, вероятнее всего статистического.

С увеличением содержания диэфира выход сополимера уменьшается. По мере увеличения содержания диэфира растет растворимость в полярных растворителях, таких как этилацетат, снижается в ароматических углеводородах.

Лакокрасочные покрытия наносили на тщательно очищенные и обезжиренные металлические пластины. Анализ свойств покрытий проводили стандартными методами: испытание на изгиб (ГОСТ 6806-73), определение адгезии методом решётчатых надрезов (ГОСТ 31149-2014), определение толщины плёнки (ГОСТ Р51694), определение прочности плёнки при ударе (ГОСТ 4765-73), определение твёрдости (ГОСТ 5233-2021).

Полученные покрытия на основе сополимеров – глянцевые, прозрачные, однородные, имеют повышенную адгезию, хорошую твердость и прочность.

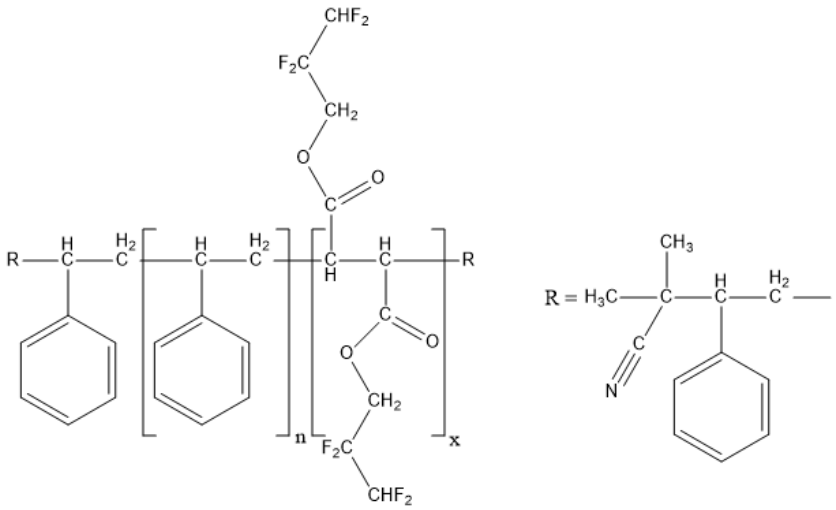


Схема 1.

Список литературы

1. *Кудашев С. В. // Fluorine notes, 2020. – 130. – С. 296–301.*
2. *Фурин Г. Г., Ильин А. А., Иванова Л. М., Бахмутов Ю. Л., Ильин А. Н. // Химия в интересах устойчивого развития, 2005. – С. 831–838.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ УГЛЕРОДА НА ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОВОЛОКОН ПВДФ

М. Г. Абдурахманов, А. О. Шуайбов, Р. Р. Гюлахмедов, А. А. Рабаданова, Д. А. Селимов, Д. С. Собола, Ф. Ф. Оруджев

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Ф. Ф. Оруджев

ФБГОУ ВО Дагестанский Государственный университет

367000, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. Магомета Гаджиева, д. 43-а, dgu@dgu.ru

Поливинилиденфторид (ПВДФ) пьезоэлектрический полимер, который является одним из самых привлекательных кандидатов для использования в качестве пьезокатализатора, благодаря его высокому пьезоэлектрическому отклику и хорошей износостойкости [1]. У полимера имеются по крайней мере пять кристаллических фаз α, β, γ, δ, ε. Поляризованность ПВДФ объясняются наличием полярных кристаллических фаз, таких как β-фаза и γ-фаза, среди которых β показывает наибольший электрический дипольный момент [2]. Один из способов увеличения поляризованности полимера это добавление в него различных филлеров [3]. Одним из самых популярных материалов для модификации ПВДФ является углерод [4–5].

В настоящей работе были синтезированы и исследованы нановолоконные композиты на основе ПВДФ и различного количества хлопьев углерода (0,5 масс % – ПВДФ0.5С и 1,5 масс % – ПВДФ1.5С) [5].

Образцы исследовали методами сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR), рентгеноструктурного анализа (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

В ходе пьезофотокаталитических экспериментов было установлено, что степень разложения красителя метиленового синего (МС) составила 60,79 %, 91,33 %, 74,96 % для ПВДФ, ПВДФ0.5С и ПВДФ1.5С соответственно. Показано, что при массовой загрузке хлопьев графита более 0,5 % пьезофотокаталитическая падает, тогда как пьезокаталитическая активность возрастает.

Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ номер 22-73-10091.

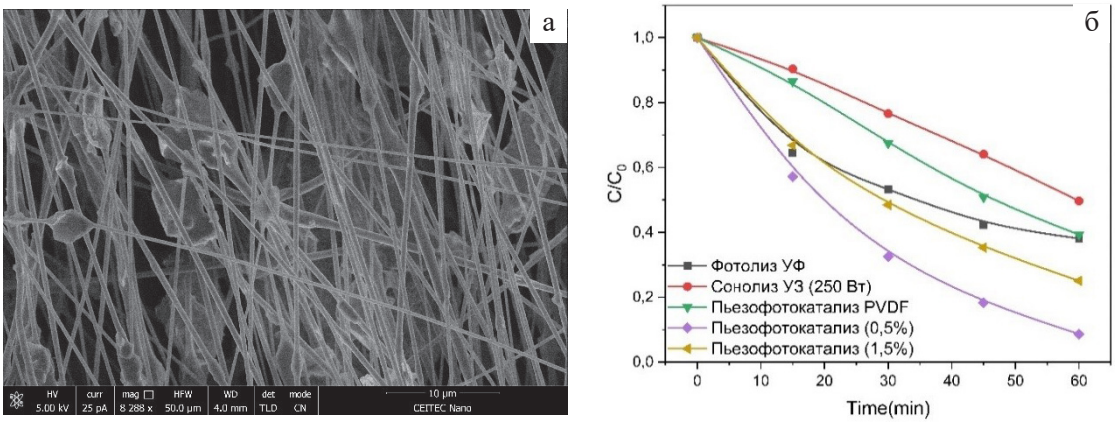


Рис. 1. *а) СЭМ изображение композита на основе ПВДФ и хлопьев углерода, б) Кривые пьезофотокаталитического разложения МС (1 мг/л, 20 мл) в зависимости от времени облучения ультрафиолетовым светом*

Список литературы

1. *Orudzhev F. et al., // Nano Energy, 2021. – V. 90. – P. 106586.*
2. *Lu L. et al. // Nano Energy, 2020. – V. 78. – P. 105251.*
3. *Zhou X. et al. // Nano Energy, 2022. – P. 107141.*
4. *Kalimuldina G. et al. // Sensors, 2020. – V. 20. – № 18. – P. 5214.*
5. *Kaspar P. et al. // Polymers, 2020. – V. 12. – № 12. – P. 2766.*

АНАЛИЗ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

А. А. Базилева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, aab151@tpu.ru

Полиизобутилен – это продукт полимеризации изобутилена. В зависимости от степени полимеризации внешний вид полимера может изменяться от жидкости различной вязкости до эластичного каучукоподобного вещества. При этом молекулярная масса полимера зависит от чистоты, концентрации мономера, условий полимеризации и природы катализатора.

Полиизобутилен (**ПИБ**) является очень востребованным на рынке, в виду своих свойств и областей применения. В 2020 году объем рынка полиизобутилена превысил 2 миллиарда долларов [1]. ПИБ широко применяют для производства герметиков, водонепроницаемых тканей, электроизоляционных и антикоррозионных покрытий химического оборудования и трубопроводов. Полиизобутилен также является хорошим гидроизоляционным материалом.

Исходное сырье для полимеризации – изобутилен, обычно извлекают из газовых смесей, полученных в результате крекинга или пиролиза нефтяных фракций. Изобутилен является типичным мономером, полимеризующимся по полярному катионоидному механизму через стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Реакция полимеризации обычно происходит при температуре –(80–100) °С, концентрации катализатора – 0,3 % (масс.) и содержание мономера в растворе – от 15 до 30 % (масс.) (схема 1).

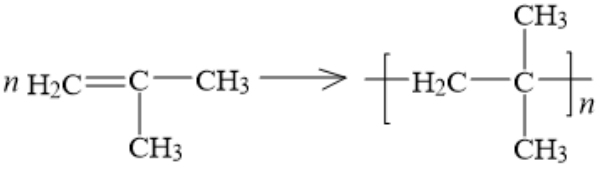


Схема 1.

В настоящее время существует два основных метода производства высокомолекулярного ПИБ [2], отличающиеся между собой не только природой катализатора и растворителя, но и

аппаратурным оформлением. В первом способе в качестве катализатора используется трехфтористый бор, а в качестве растворителя этилен, основным аппаратом служит ленточный полимеризатор. Во втором способе полимеризация проходит в растворе метилхлорида или этилхлорида с использованием $AlCl_3$ в качестве катализатора в обычном емкостном реакторе, снабженным рубашкой и мешалкой.

Наиболее активным катализатором является трехфтористый бор (катализатор, который используется в первом методе). При использовании данного катализатора время полимеризации составляет всего доли секунды. Он является газообразным веществом, поэтому имеет ряд преимуществ перед другими катализаторами: легко и быстро удаляется из полимера при нагревании, его легко дозировать, и он отлично смешивается с другими компонентами.

Полимеризацию необходимо проводить при пониженной температуре, однако, поддерживать температуру достаточно сложно из-за высокой экзотермичности процесса. Для решения данной проблемы и эффективного отвода выделяющегося тепла используют внутреннее и наружное охлаждение. При внутреннем охлаждении растворитель или разбавитель добавляют непосредственно в реакционную массу, и съем образовавшегося тепла в данном случае происходит за счет их испарения. При наружном охлаждении – хладагент подается в рубашку аппарата, и отвод тепла осуществляется через поверхность аппарата. В качестве хладагентов можно использовать различные предельные и непредельные углеводороды, например, этан, бутан, этилен или бутилен. Но по сравнению с другими растворителями наиболее эффективным является этилен. При этом необходимо поддерживать оптимальное значение содержание мономера в растворе на уровне 15–30 % масс. [2].

После полимеризации полимер отправляется на дегазацию, где происходит удаление летучих компонентов смеси. Затем полимер промывают водой и раствором щелочи для удаления остатков катализатора. После промывки и очистки, полимер сушат, гомогенизируют, охлаждают и упаковывают.

На основании проведенного анализа особенностей химии и технологии промышленного получения высокомолекулярного ПИБ определили, что эффективнее будет проводить процесс в ленточном реакторе в присутствие катализатора BF_3 (0,3 % масс.) и жидкого этилена в качестве хладагента при температуре –(80–100) °С и давление – 2–6 МПа.

Список литературы

1. *Polyisobutylene Market [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://www.gminsights.com/industry-analysis/polyisobutylene-pib-market.*
2. *Белокурова А. П., Агеева Т. А. Химия и технология получения полиолефинов. – Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2011. – 126 с.*

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

К. Н. Бардакова[1,2], Б. Ч. Холхоев[3], З. А. Матвеев[3], Е. О. Епифанов[1], Ю. М. Ефремов[2], П. С. Тимашев[2], В. Ф. Бурдуковский[3]

[1]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН
108840, Россия, Троицк, Москва, ул. Пионерская 2

[2]Институт регенеративной медицины ФГАОУ ВО Первого МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России
119991, Россия, Москва, ул. Трубецкая 8–2

[3]Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, arie5@yandex.ru

Введение

Аддитивные технологии или 3D-печать уже более 10 лет широко используются в различных коммерческих областях: от пищевой промышленности и архитектуры до тканевой инженерии и автомобилестроения.

Для масштабирования практических приложений 3D-печати особо актуальным является разработка полимерных композиций, а именно полимеров с памятью формы (англ. *shape memory polymers*). Подобные полимеры при воздействии внешнего стимула, например, температуры или света, изменяют свои свойства: форму, вязкость, размер, т. д.

В работе были разработаны новые фотополимерные композиции (ФПК) на основе N,N-диметилакриламида (ДМАА), дифункциональных кросс-линкеров и термостабильных полимеров: поли-N,N'-(*м*-фенилен)изофталамида (МПА) и поли-2,2'-(*п*-оксидифенилен)-5,5'-дибензимидазола (ОПБИ). Были сформированы и охарактеризованы трехмерные структуры на их основе.

Методика эксперимента

Синтез компонентов, методика приготовления ФПК, формирование трехмерных структур методом DLP и LCD 3D-печати подробно описаны в [1, 2].

Образцы после печати подвергали термической пост-обработке в течение 1–2 часов в вакууме при температуре до 150–300 °C, а также облучению фотонами с энергией до 6 МэВ, генерируемыми ускорителем электронов.

Исследована усадка, термические, механические, термомеханические свойства и внутренняя структуру сформированных образцов, продемонстрирован эффект памяти формы.

Результаты и обсуждение

В результате температурной пост-обработки трехмерных структур показано, что наибольшая усадка (до 5 %) происходит преимущественно в Z-направлении, что связано с уменьшением густоты сшивки при удалении от источника УФ-излучения.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что термическое воздействие приводит к дополнительной полимеризации фотоактивных компонентов, а также к частичному испарению непрореагировавшего ДМАА.

Во-вторых, предложена схема формирования полувзаимопроникающих полимерных сеток, которые отвечают за наличие у образцов эффекта памяти формы. При 3D-печати ДМАА формирует линейные макромолекулы, а сополимеризация ДМАА с дифункциональным кросс-линкером приводит к образованию поперечных связей, в то время как термостабильные компоненты (МПА и ОПБИ) заполняют сформированную ячеистую структуру.

Наконец, в-третьих, показано, что при температуре ≥ 200 °C возможно протекание реакции Михаэля между остаточными двойными связями кросс-линкера и NH-группами МРА, что приводит к прочности образцов на разрыв до 92,4 ± 6,1 МПа, температуре стеклования до 148 °C и температуре 10 %-ной потери массы равной 393 °C.

Для трехмерных структур с ОПБИ были достигнуты следующие значения, соответственно: 101,1 ± 5,7 МПа, 130 °C и 408 °C.

Показано, что сформированные трехмерные образцы обладают памятью формы (R_f до 99,7 %, R_r до 99,9 % при T_{rec} > 150 °C), которая сохраняется при облучении дозой до 200 Гр.

Таким образом, образцы из синтезированных композиций, являются перспективными для использования в авиационно-космической промышленности, например, для создания развертываемых космических конструкций или высокотемпературных исполнительных механизмов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10011.

Список литературы

1. *Kholkhoev B. C., Bardakova K. N., Epifanov E. O., Matveev Z. A., Shalygina T. A., Atutov E. B., Voronina S. Yu., Timashev P. S., Burdukovskii V. F. // Chemical Engineering Journal, 2023. – V. 454. – P. 140423.*

2. *Bardakova K. N., Kholkhoev B. C., Farion I. A., Epifanov E. O., Korkunova O. S., Efremov Y. M., Minaev N. V., Solovieva A. B., Timashev P. S., Burdukovskii V. F. // Advanced Materials Technologies, 2022. – V. 7. – № 1. – P. 2100790.*

НАНЕСЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОЛИКАПРОЛАКТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ СМЕСЬЮ ХОРОШЕГО И ПЛОХОГО РАСТВОРИТЕЛЕЙ

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, проспект Ленина, дом 30, vsb27@tpu.ru

Разработка новых функциональных материалов для изготовления биорезорбируемых тканеинженерных скаффолдов является актуальной задачей медицинского материаловедения. Скаффолды из натуральных и синтетических полимеров находят своё применения в исследованиях по регенерации биологических тканей и замещению тканевых дефектов. Перспективным биорезорбируемым материалом, используемым для замещения тканевых дефектов, является поликапролактон (PCL), не обладающий специфическими функциональными свойствами, что требует улучшать его биоактивность путем внесения в него биоактивных добавок. Для регенерации костных тканей в медицине часто применяется гидроксиапатит (ГАП), который поддерживает пролиферацию и дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток в остеогенном направлении, а также стимулирует минерализации костного регенерата. Основными методами интеграции биорезорбируемых полимеров и гидроксиапатита являются изготовление полимерных композитов и нанесение на поверхность полимерных скаффолдов функциональных покрытий. Композиты, наполненные гидроксиапатитом, показали свою эффективность при замещении костных дефектов в ряде исследований [1]. Недостатком таких композитов является отсутствие на поверхности сформированного композиционного скаффолда биоактивных частиц, так как ГАП в приповерхностном слое композиционного скаффолда покрыт тонким слоем полимера, препятствующим контакту частиц ГАП с окружающими тканями в первые недели после имплантации. В работе было предложено нанесения частиц гидроксиапатита на поверхность поликапролактона проводить в системе «хороший/плохой» растворитель [2].

Пористые скаффолды диаметром 10 мм и высотой 3 мм были изготовлены методом FDM печати. Покрытие формировали в смеси толуола и этанола в соотношении 3 : 7 по объему. ГАП смешивали со смесью толуол/этанол в концентрации 10 мас. % и перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 30 минут для получения суспензии. Скаффолды погружали в суспензию на 2 минуты при комнатной температуре при непрерывном перемешивании. Покрытые скаффолды промывали этанолом и сушили в течение 24 часов в вакууме (100 Па) при комнатной температуре.

Исследования поверхности матриксов и дисперсии ГАП-покрытия проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на JEOL JCM-6000 (EOL Ltd., Tokyo, Япония). Исследование проводились в низком вакууме при ускоряющем напряжении 15 кВ. Перед СЭМ – исследованием скаффолды были покрыты золотом на установке JEOL Smart Coater (EOL Ltd., Tokyo, Япония). Химический состав матриксов

исследовали с помощью инфракрасной Фурье – спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) с ослабленным полным отражением (ATR) на Tensor 27 (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Германия) с приставкой Miracle™ для однократного отражения ATR (PIKE Technologies, Madison, Wisconsin, США). Измерения проводились с кристаллом ZnSe при угле падения 45°. Все FTIR-спектры были записаны в спектральном диапазоне 530–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Термическую стабильность матриксов и твердого неорганического остатка из ГАП изучали методом термогравиметрического анализа (ТГ) в инертной атмосфере на синхронном термоанализаторе SDTQ 600 (Artisan TG, Champaign, Illinois, США) в интервале 40–800 °C при скорости нагрева 10 °C·$мин^{-1}$. Для проведения ТГ – анализа из средней пористой части матрикса с покрытием вырезали образцы массой 20 мг.

В работе было показано, что обработка пористых 3D скаффолдов из поликапролактона в смеси «хороший/плохой» растворитель позволяет наносить на их поверхность равномерное покрытие гидроксиапатита и не влияет на макроструктуру скаффолдов.

Работа поддержана Минобрнауки, проект Наука FSWW-2023-0007 (0. 0007.ГЗБ.2023).

Список литературы

1. *Попков А. В. [и др.] // ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМОЙ МАТРИЦЫ ИЗ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ДЛЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ). Acta Biomedica Scientifica, 2022. – № 4.*
2. *Горенинский С. И. Дисс. ...канд. тех. наук. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – 102 с.*

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ МОНОМЕРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БЕТУЛИНА

А. А. Бугаева, Е. Я. Полетыкина
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Л. Зиновьев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aab177@tpu.ru

Получение фармакологических препаратов и биологически активных веществ из природных соединений одно из перспективных и активно развивающихся направлений тонкого органического синтеза и фармацевтической химии. Химическая модификация природных соединений дает сравнительно низко токсичные с широким биологическим действием фармакологические препараты. Одним из перспективных классов природных метаболитов является класс тритепеноидов. Один из них является метаболит растения *Betula alba*, она же *Береза белая*; бетулин (луп-20(29)-ен-3,28-диол, $C_{30}H_{50}O_2$) – пентациклический тритерпеноид лупанового ряда, который соединяет в себе доступность и биологическую активность.

Основным источником получения бетулина является кора растения. Во внешней части коры содержание бетулина варьируется в пределах 10–35 % [1]. Так как берёзовая кора является крупнотоннажным отходом деревоперерабатывающего производства, бетулин становится доступным субстратом для получения адсорбентов, антимикробных покрытий, терапевтических агентов [2–4].

Так как бетулин является диолом он способен вступать в реакции поликонденсации. Сополимеры на основе бетулина в силу своей объемной циклоалифатической структуры обладают жесткостью, термостабильностью, биологически активными свойствами, низкой токсичностью и могут найти широкое применение для создания новых биосовместимых многофункциональных полимерных материалов.

Бетулин является доступным сырьем для получения новых полимеров на его основе. Но сложность синтеза сополимеров на его основе

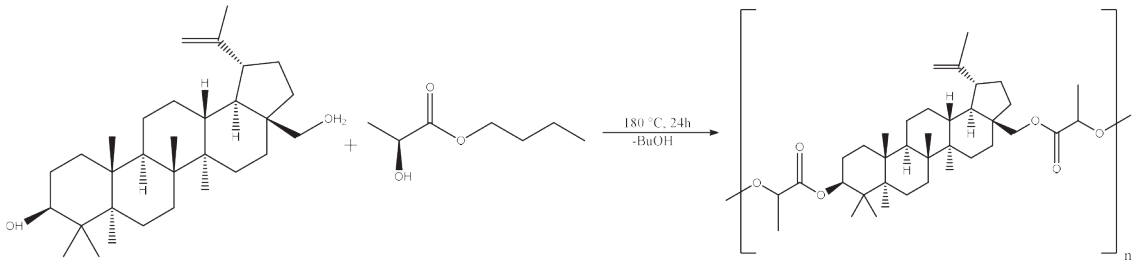


Рис. 1. *Схема реакции бетулина с бутиловым эфиром молочной кислоты*

создает необходимость создания новых подходов в их получении.

В силу невозможности получения чистого полимера бетулина перед нами была поставлена цель – исследование влияния соотношения мономеров на молекулярную массу сополимеров на основе бетулина.

В качестве сомономера бетулина был выбран бутиловый эфир молочной кислоты – бутиллактат (рис. 1). Сополимер получали путем поликонденсации. Синтез проводили при температуре 180 °C и постоянном перемешивании в инертной атмосфере аргона и давлении 600 мбар в течении 24 часов, в присутствии 0,1 масс. %. катализатора γ-Al_2O_3 и инициатора трет-бутилгидропероксид (TBHP) в массовом соотношении 1 : 1 (катализатор : инициатор). Для удаления воды, содержащейся в бутиллактате и TBHP, применялся толуол.

Для исследования зависимости молекулярной массы молярное соотношение исходных мономеров (бетулин:бутиллактат) варьировали: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4 и 1 : 5.

Полученный полимер растворяли в хлороформе и очищали переосаждением в двухкратном избытке гексана. Осадок сушили под вакуумом при 50 °C в течении 5 часов. Анализ млекулярной массы сополимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии. Для изучения состава сополимеров использовали метод H^1 ЯМР.

На основании проведенных исследований установлено, что наибольшая молекулярная масса поли(бетулин-со-молочная кислота) достигается при мольном соотношении 1 : 5 бетулина к бутиллактату соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта ГЗ «Наука, молодежные лаборатории» 20.0056. ГЗБ.2021.

Список литературы

1. *Tolstikova T. G., Sorokina I. V., Tolstikov G. A. et al. // Rus. J. Bioorg. Chem., 2006. – V. 32. – P. 291–307.*
2. *Curia S. et al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. – V. 7. – № 19. – P. 16371–16381.*
3. *Ma Z., Jia Y. G., Zhu X. X. // Biomacromolecules, 2017. – V. 18. – № 11. – P. 3812–3818.*
4. *Zhao J. et al. // Polymer chemistry, 2012. – V. 3. – № 7. – P. 1763–1768.*

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА МЕТОДОМ ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Д. А. Бурин, Ю. А. Рожкова
Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой «Химические технологии» В. Г. Рябов
Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, pstu.ru

Введение

Микрогели – это уникальный класс соединений, который представляет собой гранулы полимерных молекул сетчатой структуры с размером до 100 мкм.

Уникальность микрогелей объясняется тем, что они сочетают свойства макромолекул, коллоидных частиц и поверхностно-активных веществ [1].

Благодаря своим уникальным свойствам микрогели нашли применение в самых разнообразных сферах жизни – очистка воды, выведение воды из биодизеля, катализ, средства доставки лекарственных препаратов, повышение нефтеотдачи пласта [2].

Широко распространенным методом синтеза микрогелей является обратная эмульсионная полимеризация, т. к. данный метод позволяет получить частицы заданных размеров, процесс обладает максимальной степенью конверсии, технология производства проста в исполнении и получаемые гели обладают отличной способностью поглощать воду [3].

Зарубежом широкое применение нашли микрогели на основе акриламида [3]. Акриламид обладает низкой стоимостью, доступен на рынке, нетоксичен и не оказывает вредного воздействия на окружающую среду.

Теоретическая часть

Метод обратной эмульсии в своем классическом исполнении предполагает синтез частиц сшитого полимера в двухфазной системе, которая состоит из водной и органической фаз. Фазы соединяются в эмульсию путем снижения межфазного натяжения при введении поверхностно-активных веществ (ПАВ), выполняющих роль эмульгатора. Тип используемого эмульгатора и соотношение фаз выбираются в зависимости от природы исходных мономеров: если используемые мономеры растворяются в органической среде, то синтез проводят методом прямой эмульсии, если же используемые мономеры являются водорастворимыми – полимеризацию проводят обратной эмульсией. Таким образом, каждая частица сшитого полимера синтезируется в изолированных микро- или нанореакторах, представляющие собой мицеллы, стенки которых устланы поверхностно-активными веществами.

Методика эксперимента

Процесс синтеза микрогелей на основе акриламида методом обратной эмульсии состоял из следующих технологических этапов:

1) подготовка дисперсной фазы: изготовление смеси мономеров, сшивателей;

2) подготовка органической (дисперсионной) фазы: выбор углеводородного растворителя, подбор и введение композиции эмульгаторов;

3) изготовление эмульсии путем ввода водной фазы в органическую при постоянном перемешивании;

4) инициация свободной-радикальной реакции (может быть инициирована как химическим, так и физическим воздействием);

5) полимеризация;

6) отделение получившихся микрогелей путем деконтации, фильтрованием или другим методом.

Результаты и их обсуждение

Авторами были проведены синтезы микрогелей на основе акриламида методом обратной эмульсии в керосине при введении композиции эмульгатора глицерил стеарат/Твин-80 в концентрации 1, 2, 3, 4, 5 %. Для проведения анализа полученные высушенные частицы микрогелей оставляли в воде на 10 минут для набухания. В набухшем виде эксперимент подтвердил, что при увеличении концентрации смеси эмульгаторов гранулометрический состав снижается.

Таким образом, данные показали следующее распределение по гранулометрическому составу: при концентрации эмульгатора 1 % средний размер микрогелей в набухшем виде составил от 18,17 мкм, при 2 % – 9,08 мкм, при 3 % – 8,38 мкм, при 4 % – 7,87 мкм, при 5 % – 5,67 мкм.

Список литературы

1. *Бурин Д. А., Рожкова Ю. А., Казанцев А. Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2023. – Т. 66. – № 3. – С. 6–17.*
2. *Thorne J. B., Vine G. J., Snowden M. J. // Colloid Polym Sci., 2011. – № 289. – P. 625–646.*
3. *Rozhkova Y. A., Burin D. A., Galkin, S. V., Yang, H. // Gels, 2022. – № 8. – P. 112.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОТОННАЖНЫХ УПАКОВОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРОЦЕССЕ БИОДЕГРАДАЦИИ

И. А. Варьян[1,2], Н. Н. Колесникова[1,2], А. А. Попов[1,2]

[1]Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4

[2]Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова
115054, Россия, Москва, Стремянный переулок, 36, ivetta.varyan@yandex.ru

Неоднократные попытки создать новые полностью биоразлагаемые полимеры с привлекательными затратами на коммерческое производство и приемлемыми эксплуатационными характеристиками до сих пор были безуспешными [1]. Таким образом, становится все более очевидным, что наилучшим решением проблемы загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами является разработка технологий для преобразования уже коммерчески используемых пластмасс в биоразлагаемые. Таким образом, модификация полимера путем введения добавок, которые вызывают быстрое разложение полимера, позволяет получать композиционные материалы с повышенной способностью к разложению по истечении их жизненного цикла. В то же время ожидается, что рентабельность производства таких композиционных материалов будет высокой из-за отсутствия дорогостоящих стадий синтеза в производственном цикле. В этом случае наличие синтетического полимера в составе композита обеспечивает требуемые эксплуатационные и технологические свойства, а также возможность повторного использования. В свою очередь, тип добавки определяет скорость биодеградации полимера. Использование натуральных наполнителей, полученных из отходов сельскохозяйственного производства, позволяет значительно снизить стоимость таких материалов, что делает их рентабельность еще выше. Например, в ряде работ были получены композиционные материалы на основе полиэтилена низкой и высокой плотности, наполненные такими материалами, как древесная мука, рисовая шелуха, кукурузная, банановая мука и другие [1, 2]. Несмотря на ряд существенных преимуществ синтетических полимерных композитов с натуральными наполнителями, рассмотренных выше, механические свойства таких материалов остаются довольно низкими [2, 5]. Это побуждает исследователей искать новые материалы для создания полимерных композитов с характеристиками, приемлемыми для их коммерческого использования.

В данной работе предложена технология создания биоразлагаемых материалов на основе полиэтилена низкой плотности с добавлением натурального каучука (НК). Показано, что при хорошей биоразлагаемости такие материалы также обладают удовлетворительными эксплуатационными физико-механическими свойствами. Это говорит о том, что материалы на основе композитов ПЭ/НК могут быть использованы для создания широкого спектра продукции для нужд сельского хозяйства и других отраслей промышленности. Чтобы сделать полиэтилен низкой плотности биоразлагаемым, в качестве добавки использовали необработанный натуральный каучук. Для изучения свойств композитов были изготовлены образцы в виде полимерных пленок с содержанием НК, варьирующимся в диапазоне 10–50 мас. %.

Испытания на биодеградацию проводили путем компостирования образцов полимерной пленки ПЭ/НК в лабораторном грунте, приготовленном в соответствии с ГОСТ 9.060-75.

Биодеградация полимерного материала оценивалась по двум основным критериям: 1) изменение внешнего вида и 2) потеря веса образцов.

Потеря веса наблюдается для всех образцов после 6 месяцев пребывания в почве. Наибольшая потеря веса наблюдается для композиции с содержанием НК 50 % (ПЭ/НК = 50/50). Здесь разница в весе по сравнению с исходным образцом составляет примерно 9–10 %. Аналогичный результат можно наблюдать для образца с содержанием НК 40 %. В то же время для всех образцов с содержанием НК менее 40 % потеря массы составляет менее 2 %. Наименьшая потеря веса наблюдается для образца нетронутого полиэтилена и составляет менее 0,5 % за 6 месяцев.

Аналогичная тенденция сохранялась после 18 месяцев воздействия образцов композита ПЭ/НК на почву. Так, для образцов с соотношением полиэтилена к каучуку ПЭ/НК = 50/50 и 60/40 потеря массы значительно увеличилась и составила 40 и 26 % соответственно. Кроме того, величина потери веса незначительно увеличилась для образца с содержанием НК 30 %. Помимо этого, все эти композиты характеризуются высоким уровнем водопоглощением, что, вероятно, способствует росту и развитию микроорганизмов.

Список литературы

1. *Gisha E. Luckachan, G. E., Pillai C. K. S. (2011). Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives. Journal of Polymers and the Environment 19, 637–676.*
2. *Zhong, Y., Godwin, P., Jin, Y., Xiao, H. (2020). Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 3, 27–35.*
3. *Mangaraj S., Yadav A., Bal L. M., Dash S. K., Mahanti N. K. (2019). Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review. Journal of Packaging Technology and Research 3, 77–96.*
4. *Mastalygina E., Varyan I., Kolesnikova N., Gonzalez M. I. C., Popov A. (2020). Effect of natural rubber in polyethylene composites on morphology, mechanical properties and biodegradability. Polymers 12, 437.*

РАДИКАЛЬНАЯ (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

В современной полимерной химии большое внимание уделяется изучению контролируемых процессов синтеза полимерных материалов. Благодаря контролируемой радикальной полимеризации представляется возможным получение узкодисперсных полимеров, а также управление их молекулярной массой. Среди всех известных методов псевдоживой радикальной полимеризации ОПЦ полимеризация является наиболее удобным способом контролируемого синтеза. Данный процесс совершается при невысоких температурах и пригоден для обширного спектра разнообразных мономеров [1, 2].

Фторированные полимеры интересуют ученых уникальным сочетанием свойств, обусловленных высоким содержанием фтора в полимерной цепи, например, высокой термической, химической стойкостью, стойкостью к старению и атмосферным воздействиям [3]. Сополимеризация с глицидилметакрилатом, имеющим как винильные, так и эпоксидные группы, позволит придать фторированным полимерам новые свойства [4].

В данной работе была исследована ОПЦ (со) полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и глицидилметакрилата (ГМА)

в присутствии 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната.

Методика синтеза полимеров включала в себя приготовление мономерных смесей с концентрациями инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты – 0,001 моль/л, агента ОПЦ 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ) – 0,01, 0,03, 0,05 моль/л и мономеров в бензоле, дегазирование ампул со смесями путем трехкратного перемораживания в вакууме, и их запаивание. По истечении некоторых промежутков времени ампулы вынимали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученные сополимеры осаждали петролейным эфиром из тетрагидрофурана и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Конверсию полимеров определяли гравиметрически, а молекулярно-массовые характеристики анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии. Метод ЯМР-спектроскопии применили для изучения состава сополимеров.

В первую очередь в ходе работы исследовали эффективность различных концентраций ЦПДТ при гомополимеризации ОФПА и ГМА. Оптимальной концентрацией агента ОПЦ, способствующей получению ПОФПА и ПГМА с узким молекулярно-массовым распределением, определили равную 0,01 моль/л. Далее была проведена ОПЦ сополимеризация ОФПА и ГМА в присутствии ЦПДТ и полимерного агента обратимой передачи цепи на основе ГМА (ПГМА-ЦПДТ). Изучены конверсионные зависимости состава полимеров для разных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов. Рассмотрены кривые состава сополимеров, методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша определены относительные активности исследуемых мономеров. Было изучено поведение блок сополимеров ПГМА-б-ПОФПА, полученных сополимеризацией ОФПА и ГМА в присутствии ПГМА-ЦПДТ, на границе раздела фаз вода-воздух методом Ленгмюра-Блоджетт.

Список литературы

1. *Chernikova E. V., Sivtsov E. V. // Polymer Science, Series B., 2017. – Vol. 59. – № 2. – P. 117–146.*
2. *C. Barner-Kowollik, Handbook of RAFT Polymerization, WILEY-VCH, 2008. – 556.*
3. *Hougham G, Johns K, Cassidy PE, Davidson T. Fluoropolymers: synthesis and polymerization, Vol 1 and 2. New York: Plenum Press, 1999. – 356.*
4. *Benaglia M.; Alberti A.; Giorgini L.; Magnoni F.; Tozzi S. Poly(glycidyl methacrylate): A highly versatile polymeric building block for post-polymerization modifications. Polym. Chem., 2013. – 4. – 124–132.*

СИНТЕЗ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

А. М. Власов, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Научный руководитель – д.х.н., доцент С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

603105, unn@unn.ru

Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) – один из методов контролируемой радикальной полимеризации, активно развивающийся и использующийся в научных трудах в последние десятилетия [1, 2]. Он заключается в введении в реакционную смесь вещества – агента ОПЦ, который видоизменяет механизм реакции и процесс полимеризации становится контролируемым. Однако, такие агенты не универсальны, и мономерам различной природы требуются агенты различного строения. pH-чувствительные ОПЦ агенты изменяют свои свойства в зависимости от наличия в системе донора протонов и могут быть использованы для полимеризации мономеров различной активности и, что немаловажно, для сополимеризации активных и неактивных мономеров [3].

Целью данной работы является синтез pH-чувствительных агентов ОПЦ 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата (ЦМПК) и 1-циано-1-метилэтил(4-ме-

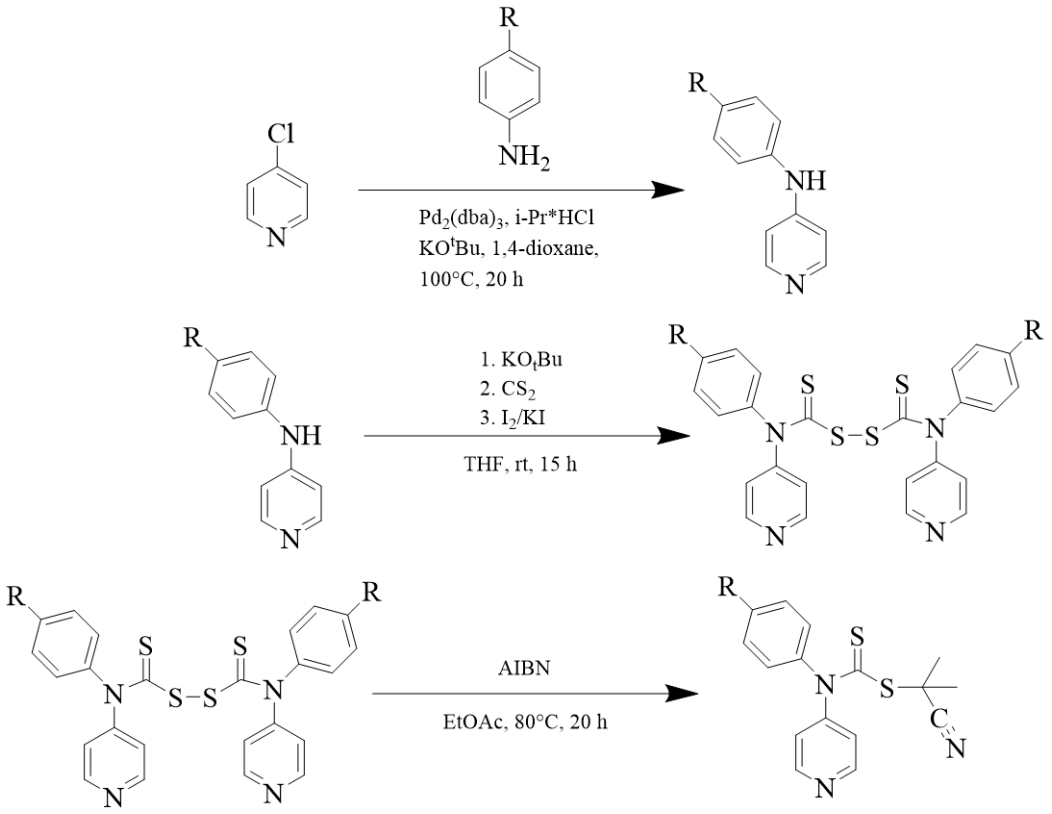


Рис. 1. *Схема синтеза агентов ОПЦ. R = H, OCH_3*

токсифенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата (ЦМПК-М) и исследование их влияния на радикальную полимеризацию стирола, винилацетата, метилакрилата и метилметакрилата.

Полимеризацию проводили при T = 80 °C в бензоле. Концентрация мономеров – 80 % об. Концентрация инициатора – 0,001 моль/л. Полимеризацию проводили в запаянных дегазированных ампулах. Конверсию полимера определяли гравиметрическим методом. Молекулярно-массовые характеристики определялись методом гель-проникающей хроматографии.

Агент ОПЦ ЦМПК проявляет большую активность в полимеризации стирола и метилакрилата, существенно снижает дисперсность получаемых полимеров и обеспечивает контролируемое протекание процесса. Протонированная форма агента обеспечивает меньшие значения дисперсности. Полимеризация винилацетата ингибируется в присутствии ЦМПК в концентрациях более 5 ммоль/л, протонированная форма агента усиливает этот эффект. Дисперсность мала на ранних конверсиях, но сильно увеличивается с конверсией. В полимеризации метилметакрилата ЦМПК проявляет слабую активность, процесс не является контролируемым.

Агент ОПЦ ЦМПК-М также обеспечил контролируемый характер полимеризации стирола, что подтверждается линейным ростом молекулярной массы с конверсией и узким молекулярно-массовым распределением. Протонированная форма, как и в случае агента ЦМПК, позволяет получить полистирол с меньшими значениями дисперсности, чем нейтральная форма.

Список литературы

1. *E. V. Chernikova, E. V. Sivtsov // Polymer Science, Series B., 2017. – V. 59. – № 2. – P. 117–146.*
2. *George Opiyo, Jianyong Jin // European Polymer Journal, 2021. – V. 159. – № 5. – 110713.*
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.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЕНОПЛАСТОВ ТИПА «ПОЛИУРЕТАН-КМУНТ»

Р. Р. Власов, Д. И. Рябова
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

Сложно представить область жизнедеятельности человека, в которой ещё не были использованы полимеры и материалы из них изготовленные. Известно, что одним из наиболее востребованных полимерных материалов является полиуретан, используемых при производстве изоляционных конструкций для стен и кровли, холодильных установок и волокон, а также конструкционных пенопластов для автомобилестроения и т. д. [1].

Рынок полимеров активно растёт, многократно увеличивая свои объёмы, как следствие растут и требования к заданным характеристикам получаемых материалов. Известным способом получения образцов с улучшенными физико-механическими, а также термическими параметрами является введение в полимерную матрицу армирующего наноразмерного наполнителя, т. е. создание композиционных материалов.

Однако подобные наночастицы имеют сильную тенденцию к образованию агломератов, что приводит к проблеме их равномерного распределения в матрице полимера, для решения которой с целью лучшего диспергирования, а также формирования ковалентных связей между матрицей и наночастицей и проводится функционализация наночастиц [2, 3]. В качестве подобного наполнителя в данной работе были использованы многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные карбоксильными группами.

В рамках данной работы были получены образцы жёстких композиционных пенопластов, модифицированных карбоксилированными МУНТ. С помощью оптической микроскопии были определены коэффициенты анизотропии образцов и показана равномерность распределения используемого наноразмерного наполнителя, что оказывает существенное влияние на средний размер ячеек пен и приводит к их уменьшению, тем самым увеличивая плотность ячеек.

На основании данных, полученных при испытаниях образцов пенопластов на сжатие, было сделано заключение, что именно улучшение морфологии ячеистой структуры и оказывает значительное влияние на стойкость образцов к сжатию, т. е. способствует увеличению их прочности.

Измерения кажущейся плотности полученных композиционных пенопластов показали её незначительное уменьшение по сравнению с исходным материалом, что говорит о больших перспективах дальнейшего использования подобных композитов.

Таким образом, физико-механические характеристики нанокомпозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных карбоксилированными многослойными углеродными нанотрубками напрямую зависят от размера ячеек образца и равномерности распределения наноразмерного наполнителя в нём, что позволяет получать полиуретановые пенопласты со значительно усовершенствованными характеристиками.

Список литературы

1. *Mark F. Sonnenschein. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends. First Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2015. –572 p.*
2. *Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. Compos A., 2010; 41 (10): 1345–67.*
3. *Blond, D. Barron, V. Ruether, M. Ryan, et al.// Advanced Funct. Mater., 2006. – V. 16. – № 12. – P. 1608–1614.*

ОБРАТИМОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА

А. А. Ворошнина, А. А. Политов, Д. В. Масленников

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, anderson.vorosh@gmail.com

Модификация структуры природных биополимеров даёт возможность варьировать их физико-химические свойства, благодаря чему, эти материалы находят широкое применение в различных отраслях. Например, структурно модифицированный крахмал с высокой степенью кристалличности используется в ветеринарии и нутрициологии в качестве пребиотика, поддерживающего иммунитет кишечного тракта и противовоспалительную защиту организма. Напротив, аморфизация структуры крахмала приводит к повышению его доступности для амилолитических ферментов и снижению температуры желатинизации, что важно для пищевой промышленности.

В настоящее время существует множество подходов химической и физической модификации структуры крахмалов. Наиболее эффективными и неразрушающими способами изменения кристаллической структуры принято считать «тепловлажностную обработку» heat moisture treatment (HMT) и «сухую термообработку» dry heat treatment (DHT). HMT – гидротермальная обработка, при которой крахмал помещается в герметичный сосуд и потери влаги в процессе обработки не происходит. Такой метод модификации реализуется на крахмалах с низким содержанием влаги (10–30 %) при высоких температурах (100–200 °C), время выдержки составляет от 15 минут до 16 часов. DHT реализуется при температурах выше 130 °C, влажности образцов < 10 % и времени воздействия около 15 минут, но также влияет на структуру крахмала. Предполагается, что удаление молекул воды из кристаллической структуры с последующей гидратацией приводит к перестройке и более плотной упаковке полимерных цепей. С помощью методов ТГ и ДСК, нами было показано, что DHT до 224 °C не приводит к необратимой аморфизации картофельного крахмала, так как не происходит потери массы, изменения состава крахмала и других термоактивируемых процессов, вызываемых разрушением структуры. На основе этих данных, была выбрана температура DHT – 200 °C.

В настоящей работе, картофельный крахмал, обработанный методом DHT, был выдержан при 100 % относительной влажности, температуре 30 °C, в течение нескольких суток, после чего степень кристалличности увеличилась от 40 до 59 %. Также было установлено, что термическая обработка сопровождалась увеличением плотности от 1,494 ± 0,002 до 1,511 ± 0,001 г/см^3. Проведено исследование резистентности образцов крахмала, полученных данным методом к основным амилолитическим ферментам ЖКТ – панкреатической α-амилазе и амилоглюкозидазе.

Стоит отметить, что для корректности исследований кристалличности, все образцы были приведены к одинаковой относительной влажности (20–23 %). Buleon и соавторы [1] одними из первых экспериментально показали необходимость контроля влажности во время структурных исследований крахмалов. Авторы предполагают, что повышение интенсивности основных рефлексов на дифрактограмме, а, соответственно, и увеличение степени кристалличности, происходит из-за увеличения процентного содержания адсорбированной воды. Но адсорбированные на поверхности молекулы не могут оказывать влияние на кристаллическую структуру, следовательно вода распределяется в объёме крахмальной гранулы. В работе [2] предполагается, что вода в крахмале находится в трёх состояниях: 1) химически связанная с кристаллической структурой в стехиометрическом соотношении, таким образом, что на одну молекулу воды приходится одна ангидроглюкозная единица, 2) связанная посредством Ван-дер-Вальсовых сил, 3) в промежуточном состоянии.

Показанное в данной работе влияние термической обработки на структуру картофельного крахмала позволяет контролировать его физико-химические свойства, резистентность к ферментативному гидролизу, а также позволяет увеличить выход кристаллических наночастиц крахмала в процессе гидролиза.

Список литературы

1. *A. Buléon, H. Bizot, M. M. Delage, and J. L. Multno // Starch – Stärke, 1982. – Vol. 34. – № 11. – P. 361–366.*
2. *G. Zografi and M. J. Kontny // Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists, 1986. – Vol. 3. – № 4. – P. 187–194.*

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А. С. Гага, А. А. Собянин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asg48@tpu.ru

Водорастворимые полимеры на основе акриламидов обладают уникальным комплексом полезных свойств и широко используются в различных областях химической промышленности. Преимуществом именно полиакриаламидных производных является высокая гидрофильность полимера и доступность исходного акриламида (**АА**), а также возможность синтезировать на его основе полимеры с заданными свойствами и значениями молекулярной массой [1].

Одним из направлений расширения ассортимента полимеров на основе АА является использование природных оксикислот в качестве реагентов для синтеза новых мономеров, а также в качестве сомономеров в радикальной полимеризации акриламида и его производных [2]. Такие соединения могут найти свое применение не только в химической и нефтедобывающей отрасли, но и в медицине, биотехнологии и даже электронике [3].

Поэтому целью настоящей работы является подбор оптимальных условий синтеза сомономера на основе акриламида и молочной кислоты (**МК**), а также акриламида и олигомера молочной кислоты.

Синтез мономеров проводился в водной среде, в присутствии ингибитора при температуре 45–60 °С, в течение 3–6 ч, при постоянном перемешивании [3]. Образующуюся в процессе синтеза воду, отгоняли с помощью вакумного насоса. Все реагенты очищали в соответствие с общепринятыми методиками. Полученные продукты выделяли из реакционной массы избытком этанола и ацетона, после проведения стадии экстрагирования непрореагировавших исходных компонентов хлорорганическими растворителями. За ходом процесса следили, проводя качественный анализ реакционной массы на содержание исходных реагентов и продуктов реакции, методом тонкослойной хроматографии (**ТСХ**) на силикагеле, используя в качестве элюента смесь трихлорметана и ацетонитрила в соотношение 1 : 1. Идентификацию образцов проводили методом ИК-спектроскопии в диапазоне длин волн 500–4000 $см^{-1}$.

В результате проведенных экспериментов был получен продукт с выходом около 75 %. По данным ТСХ было зафиксировано присутствие нового мономера – акриламид N-метилен-молочная кислота (**АА-N-ММК**) – уже через 20 минут от начала реакции. По истечению 3-х часов присутствие исходных реагентов (АА и МК) не наблюдалось. Однако, полученный продукт на данном этапе представлял собой жидкость слегка желтоватого цвета. После попытки отгона образовавшейся в процессе синтеза воды, реакционная масса стала светло-коричневого цвета и затвердела при остывании. Это может говорить о том, что попутно с сомономером образовались более высокомолекулярные соединения (возможно, олигомеры АА-N-ММК).

Анализ ИК-спектров показал, что в структуре полученного мономера присутствуют функциональные группы, которые описываются одними и теми же полосами поглощения, как для акриламида – полоса поглощения в области 3400–3420 $см^{-1}$ характерная для первичных групп –NH, так и для молочной кислоты – поглощение в области 3400–3550 $см^{-1}$ – валентные колебания группы –OH. Максимумы поглощения в области 1600–1750 $см^{-1}$ описывают колебания карбонильной группы оксикарбоновой кислоты, а вблизи 1500 $см^{-1}$ – деформационные колебания –NH-группы. Следует также отметить максимумы в области 1600 и 1700 $см^{-1}$, советующие двойной связи и валентным колебаниям

–CONH-группы. Пик ассоциированной группы $–NH_2$ отсутствует, следовательно, это говорит об образовании вторичного амида и позволяет сделать вывод о том, что синтезированный продукт – это мономер акриламида с молочной кислотой следующего строения.

Таким образом, выбранный способ синтеза (при продолжительности процесса 3 ч, температуре 50 °С и небольшом вакууме) показывает высокую перспективность получения водорастворимых модификаций полиакриламида, а именно мономера акриламида и молочной кислоты, который в дальнейшем может быть использован для получения полимера.

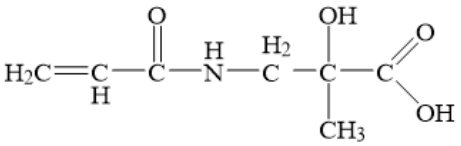


Схема 1.

Список литературы

1. *Куренков В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал, 1997. – Т. 5. – С. 48–53.*
2. *Синтез полимерных производных молочной кислоты химическими превращениями полиакриламида // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Хазраткулова С. М. [и др.], 2020. – 12 (78).*
3. *Т. А. Байбурдов, А. Б. Шиповская. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида. Изд-во: ФГБОУ ВО «СГУ им. Н. Г. Чернышевского», 2014. – С. 67.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А. С. Гаркуль, А. А. Барабанов, М. А. Мацько, В. А. Захаров
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. А. Барабанов

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д. 5, a_garkul@catalysis.ru

Сополимеры составляют значительную долю марочного ассортимента полиолефинов. Сополимеризация этилена с α-олефинами на титан-магниевых катализаторах хорошо изучена. В частности, имеются детальные данные о составе получаемых сополимеров, относительных константах сополимеризации этилена и сомономеров, данные о композиционной неоднородности получаемых сополимеров, а также анализируются зависимости этих данных от состава реакционной среды, катализатора и условий полимеризации [1]. В отличии от сополимеризации этилена с пропиленом, данных о сополимеризации пропилена с этиленом значительно меньше. Эти данные полезны при разработке и выборе катализаторов для сополимеров с требуемыми составом и свойствами.

Целью настоящей работы является получение кинетических данных о константах сополимеризации и молекулярной структуре сополимеров при статистической сополимеризации пропилена с этиленом на титан-магниевых каталитических системах.

В настоящей работе была изучена сополимеризация пропилена с этиленом на катализаторах, различающихся морфологией, составом и пористой структурой. Получены данные о константах сополимеризации r_1 и r_2, характеризующих сополимеризующую способность катализатора. Установлена связь сополимеризующей способности катализатора с его пористостью и размером частиц. Найдено, что катализатор с наименьшим размером частиц имеет наибольшую величину r_1. Показано, что сополимеризующая способность существенно увеличивается в отсутствие внешнего донора (силана). Определены величины r_1 и r_2, для катализаторов, содержащих различные электронодонорные сте-

реорегулирующие соединения: дибутилфталат, 1,3-диэфир, сукцинат. Путем фракционирования полимеров методом TREF получены данные о неоднородности активных центров исследованных катализаторов по сополимеризующей способности.

Список литературы

1. *Novokshonova L. A., Zakharov V. A. Kinetics of Olefin Polymerization and Active Sites of Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts // Advances in Polymer Science, 2013. – № 257. – P. 99–134.*

ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИЛАКТИДА

В. В. Гейнц
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vvg31@tpu.ru

С каждым годом растет интерес к полимерным материалам стремительными темпами. Полимеры используются во многих отраслях промышленности, от упаковки до машиностроения. Однако наряду с растущим всемирным интересом существует и глобальная проблема, накопления отходов полимеров.

Большинство отходов полимеров не разлагаются и при длительном захоронении могут загрязнять окружающую среду. Чтобы решить данную проблему, необходимо увеличивать объемы производства биоразлагемых полимеров. В настоящее время растет спрос на полимолочную кислоту как один из таких полимеров [1].

Полимолочная кислота (**ПМК**), полилактид (**ПЛА**) – это тип биоразлагаемого, биосовместимого, термопластичного алифатического полиэфира. Данный полимер относиться к частично кристаллическому материалу, поэтому продукты из полимолочной кислоты могут быть прозрачными (аморфная форма) или непрозрачными (кристаллическая форма).

ПМК/ПЛА получают из молочной кислоты или лактида, производного молочной кислоты [2]. Сама молочная кислота синтезируется из таких, ежегодно возобновляемых растительных ресурсов, как кукуруза и сахарный тростник [3]. Лактид представляет собой циклический димер молочной кислоты и является промежуточным продуктом при синтезе полимеров и сополимеров на основе молочной кислоты.

Целью настоящей работы является проведение каталитического синтез лактида из некондиционных полимеров на основе ПМК/ПЛА, исследование его структуры и чистоты.

В качестве объектов исследования выступают: полимер, используемый для изготовления изделий – ПЛА1, и изделие из полимера ПЛА1, полученное методом экструдирования – ПЛА2.

Каталитический синтез лактида из некондиционных полимеров проводят в несколько стадий: 1) деполимеризацию проводят на лабораторной установке в присутствии катализатора ZnO (1 % масс.), при температуре 180–230 °С и давлении 10 мБар; 2) образовавшийся лактид-сырец подвергается перекристаллизации в этилацетате при соотношении 1 : 1. Смесь нагревают до растворения лактида-сырца в течение 30 минут. После, охлаждают до комнатной температуры и помещают на холод до выпадения кристаллов, затем отделяют маточный раствор от продукта фильтрованием с помощью вакуума.

Так как полученный лактид может существовать в виде трёх оптических изомеров, то идентифицировать *L*-, *D*- и *L*,*D*-формы можно по температуре плавления. Кроме того, после проведения эксперимента, каждый полученный образец анализируют с помощью ИК-спектроскопии.

Проведенные эксперименты показали, что при термической деполимеризации ПЛА1 выход лактида-сырца и чистого лактида составил 87,77 и 40,75 % соответственно, а из ПЛА2 – 69,09 и 37,70 % соответственно. Результаты показывают, что полимер, который подвергся термической переработки (ПЛА2) дает меньший выход мономера из-за химических и физических изменений, которые произошли в полимере под воздействием высоких температур.

Данные ИК-спектроскопии показывают наличие одних и тех же функциональных групп в

продуктах, полученных при переработке обоих образцов полимеров (ПЛА1 и ПЛА2): валентные колебания –С=О и –С–О, деформационные колебания $–CH_3$, Н–С–Н.

Значения температур плавления указывают на то, что в полученных образцах присутствуют примеси разных изомеров, включая мезо-лактид, содержание которого при деструкции ПЛА2 гораздо больше, т. к. температура плавления лактида, полученного из ПЛА2 ниже справочных данных (< 95–96 °С). В составе продуктов деструкции ПЛА1, кроме индивидуальных изомеров, содержится *L*,*D*-изомер лактида, поэтому температура плавления лактида, полученного из ПЛА1 выше 100 °С.

Таким образом, переработка некондиционных полимерных отходов позволяет получить мономер-лактид и тем самым сократить затраты на его производство по стандартной схеме через молочную кислоту.

Список литературы

1. *Волостнова О. И., Исмаилова Р. Н., Селиванов А. В. Биоразлагаемые пластики-будущее упаковки // Вестник Казанского технологического университета, 2010. – № 8. – С. 478–480.*
2. *Nishida H. Method for recovering lactide from polylactic acid or de-rivative thereof / H. Nishida, Y. Fan, Y. Shirai // Pat. US 7557224. – 7.07.2009.*
3. *Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Глоба А. И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов: учебно-методическое пособие для студентов вузов по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс», 2014.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ МОЩНОСТИ УЗЛА СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА НА ФЕНОЛ И АЦЕТОН

Д. А. Егоров
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с., доцент С. В. Попов

Самарский государственный технический университет в г. Новокуйбышевске
446200 Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова 5, chemicaluniversity@mail.ru

В мире ежегодно синтезируется до 7 млн тонн фенола и 6,5 млн тонн ацетона, из которых 96 % фенола и 93 % ацетона производится кумольным методом. Этот процесс осуществляется в три этапа: бензол алкилируется пропиленом или на гомогенном комплексе катализаторов на основе хлористого алюминия в России, или на гетерогенном катализаторе за рубежом. Полученный кумол окисляется до гидропероксида кумола (ГПК) технического качества, содержащего диметилфенилкарбинол (ДМФК), который на третьей стадии разлагается серной кислотой на фенол и ацетон, α-метилстирол [1].

Ключевой стадией кумольного способа получения фенола и ацетона является стадия разложения технического гидропероксида кумола (ГПК), под действием серной кислоты. Данный процесс определяет общую селективность производства фенола и ацетона – расход кумола на 1 тонну фенола [1].

В связи с этим была выявлена необходимость произвести исследование возможности увеличения мощности действующей промышленной установки получения фенола и ацетона на АО «ННК».

Для исследования используется моделирующая система Honeywell UniSim Design [2]. Моделируется каскад ректификационных колонн, предназначенных для получения товарного фенола и ацетона, представленных на рисунке 1. В результате вычислительного эксперимента были подобраны оптимальные технологические параметры и выявлено, что для получения фенола и ацетона, удовлетворяющих параметрам постоянного технологического регламента производства фенола-ацетона мощностью 180 тыс. тонн/год необходимо произвести модернизацию колонн ректификации, а именно увеличение геометрических размеров [3].

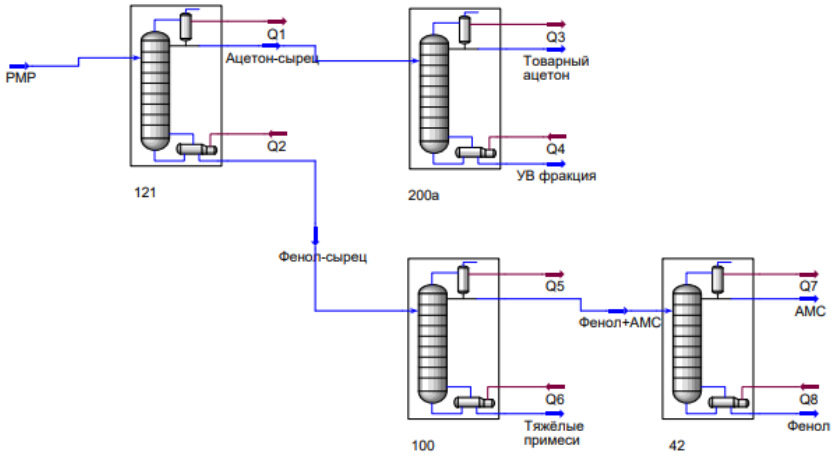


Рис. 1. *Схема разделения РМР ГП ИПБ (распечатка в среде UniSim Design)*

Таблица 1. Размеры технологического оборудования

Колонны	Действующие	Рассчитанные
121	D = 1,8 м; L = 23,2 м	D = 3,048 м; L = 27,43 м
200a	D = 2,6 м; L = 38 м	D = 2,591 м; L = 14,63 м
100	D = 1,8 м; L = 18,8 м	D = 3,505 м; L = 31,05 м
42	D = 2 м; L = 30,6 м	D = 5,48 м; L = 24,38 м

Исходя из выбранных параметров получены геометрические размеры технологического оборудования представлены в таблице 1.

В ходе моделирования узла разделения РМР на товарные и побочные продукты было выявлено, что невозможно достичь заданной мощности, по причине разницы геометрических размеров действующего оборудования и размеров, рассчитанных моделирующей средой *UniSim Design*.

Список литературы

1. *Закошанский В. М. Альтернативные технологии получения фенола // Российский химический журнал, 2008. – Т. 52. – № 4. – 53–71 с. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11570582.*
2. *Дахнави Э. М., Харлампиди Х. Э. Перспективы развития кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола // Вестник Казанского технологического университета, 2010. – № 4. – С. 277–289. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13789171.*
3. *Honeywell Unisim Design. User Guide, 2013.*
4. *Постоянный технологический регламент АО «ННК» производства фенола-ацетона Цех № 10 отделение 1002.*

ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ИЗ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Т. Н. Екимова, М. А. Вохмянин, К. В. Князев
Научный руководитель – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой Химии и технологии переработки полимеров Вятского государственного университета Р. Л. Веснин

Вятский государственный университет
610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, д. 36, ma_vohmyanin@vyatsu.ru

В настоящее время популярность пластиковых бутылок настолько велика, что сейчас невозможно представить нашу жизнь без них. Использованные бутылки, как правило, выбрасываются, что влечет за собой нанесение вреда окружающей среде, либо перерабатываются механически, но в незначительной степени. Существует метод утилизации ПЭТ–бутылок, направленный на извлечение полезных компонентов и их дальнейшее использование в получении новых материалов. Результатом химической переработки ПЭТ могут являться соединения, используемые для получения новых пенополиуретанов.

Пенополиуретаны высоко востребованы в строительстве, так как они обладают низким значением плотности и отличными теплоизоляционными свойствами, что позволяет затратить меньшее количество материала по сравнению с аналогами.

Получение пенополиуретанов основано на взаимодействии полиольного компонента и изоцианата с последующим вспениванием смеси [1].

В преставленной работе в качестве полиола использовался олигоэфирамид, полученный при переработке отходов ПЭТ, а в качестве изоцианата – метилендифенилдиизоцианат.

Для получения полиола полиэтилентерефталат подвергается аминолизу – химической деструкции, протекающей под действием аминов. В результате реакции ПЭТ образуется белое кристаллическое низкомолекулярное соединения – диамид терефталевой кислоты (N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталдиамид), который в дальнейшем выступает в качестве мономера в реакции гомополиконденсации с образованием олигоэфирамида [2].

В дальнейшем олигоэфирамид использовался в качестве полиола при получении пенополиуретанов. У полученных образцов вспененных полиуретанов определялся коэффициент теплопроводности, термическое сопротивление и плотность материала. Результаты представлены в таблице 1.

При использовании нового полиола в получении вспененных полиуретанов наблюдалось бурное вспенивания в течение короткого промежутка времени. Время начала вспенивания не более 20 с.

Образцы получились эластичные, то есть способные полностью восстанавливать форму после сжатия материала.

Определив кажущуюся плотность образцов, было выяснено, что полученный материал является достаточно легким, что соответствует требованиям для данного типа строительного материала.

Значения теплопроводности ниже или близки к значению среднего коэффициента теплопроводности пенополиуретана, равного 0,028 Вт/(м·К), а это значит, что полученные образцы обладают отличными теплоизоляционными свойствами.

Благодаря своим свойствам полученные вспененные полиуретаны могут быть использованы в строительстве для изготовления теплоизоляционных материалов для внутренней отделки помещения. Они позволят расширить ассортимент существующих пенополиуретанов на рынке, уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду и уменьшить потребление дорогого полиольного компонента.

Таблица 1. Результаты эксперимента

Параметры	Образцы					
	С10	С11	С12	С16	С17	С18
Плотность ρ, г/см^3	0,2588	0,2015	0,1589	0,3195	0,3217	0,3245
Тепловое сопротивление, R_t, К/Вт	1,95	1,85	1,98	1,75	1,88	1,78
Коэффициент теплопроводности λ, Вт/(м·К)	0,0213	0,0194	0,0287	0,0149	0,0170	0,0234

Список литературы

1. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. С. Химия полиуретанов. Пер. с англ. / Под ред. Х. М. Энтелиса. – М., Химия, 1968. – 470 с.*
2. *Вохмянин М. А. Дисс. Эластомерные композиции с новыми ингредиентами на основе продуктов аминолитической деструкции полиэтилентерефталата. канд. техн. наук. – Киров: Вятский государственный университет, 2022. – 120 с.*

МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ С ПОЛИМЕРАМИ РЯДА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

К. А. Жидоморова[1], Е. В. Сивцов[1], А. В. Еремин[2]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. ИВС НИЦ КИ А. В. Еремин

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект 28

[2]Институт высокомолекулярных соединений НИЦ КИ 199904, Россия, Санкт-Петербург, Большой проспект Васильевского острова 31, zhidomorovak@gmail.com

Металл-полимерные комплексы (МПК) *f*-элементов и, в частности, европия в настоящее время вызывают значительный интерес, обусловленный разнообразием как их состава, так и строения, необычными свойствами и поведением в биосистемах. МПК широко востребованы в биологических исследованиях и медицине для задач доставки и стабилизации фармпрепаратов, биовизуализации, магнитно-резонансной терапии, томографии и магнитной гипертермии.

В настоящей работе мы представляем синтез металлинклюзированных МПК европия, содержащих металлоцентры $\{Eu(k^2\text{-N,N`-Phen})_2(OH_2)_x(OH)\}^{2+}$ (Phen – 1,10-фенантролин) с полимерами производными поли-*N*-винилпирролидона (ПВП), содержащими карбоксилатные координационные сайты: сополимером *N*-винилпирролидона с кротоновой кислотой (**1**), гидролизованными формами ПВП (**2**) и сополимером *N*-винилпирролидона с N-виниламидоянтарной кислотой (**3**) (рис. 1). Полученные исходные полимеры и МПК охарактеризованы методами эксклюзионной хроматографии, люминесцентной, электронной спектроскопии, элементным анализом.

Комплекс-прекурсор $[Eu(Phen)_2(OH_2)_2(Br)](Br)_2$ получен по методике, описанной в [1]. Основную форму комплекса получали реакцией ионного обмена раствора комплекса со свежеприготовленным гидратированным оксидом сере-

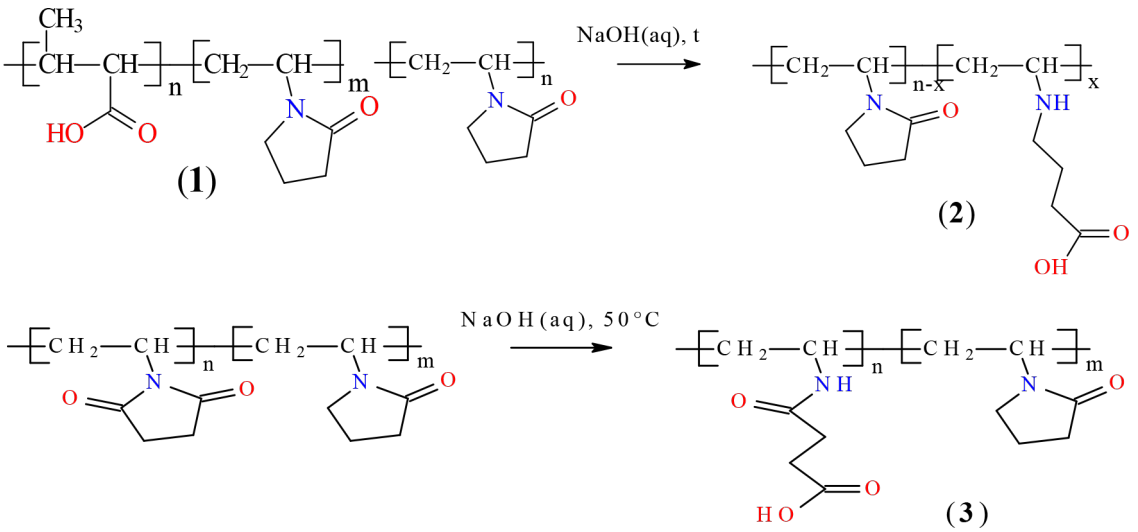


Рис. 1. *Сополимер N-винилпирролидона и кротоновой кислоты (1), схемы гидролиза ПВП с получением частично гидролизованного полимераналога (2) и сополимера N-винилпирролидона с N-винилсукцинимидом с получением сополимера N-винилпирролидона с N-виниламидоянтарной кислотой (3)*

бра (I). Сополимеры **1** и **3** был синтезированы по методикам [2, 3], частичный гидролиз ПВП проводили согласно [4]. Количество карбоксильных групп в **1–3** определяли кондуктометрическим титрованием образцов после диализной очистки растворов полимеров и вакуумно-сублимационной сушки. МПК с $\{Eu(Phen)_2(OH_2)_x(OH)\}(OH)_2$ получали взаимодействием раствора комплекса с растворами полимеров, содержащих соответствующее количество карбоксильных групп, сухие образцы МПК получали методом вакуумно-сублимационной сушки.

Отмечено сильное изменение картины поглощения в электронных спектрах при переходе от основной формы комплекса $\{Eu(Phen)_2(OH_2)_x(OH)\}(OH)_2$ к МПК, вероятно, обусловленное процессом координации и вхождением карбоксильных групп полимеров во внутреннюю координационную сферу европия. У всех полученных МПК наблюдается высокоинтенсивная люминесценция.

Список литературы

1. *Bansal B. M., Damien D., Koehly G. // Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969. – Vol. 5. – № 7. – P. 509–514.*
2. *Ушаков С. Н., Кропачев В. А., Трухманова Л. Б., Груз Р. И., Маркелова Т. М. // Высокомолекулярные соединения, 1967. – Т. 9 (А). – № 8. – С. 1807–1813.*
3. *Черникова Е. В., Терпугова П. С., Филиппов А. Н., Гарина Е. С., Голубев В. Б., Гостев А. И., Сивцов Е. В. // Журн. приклад. химии, 2009. – Т. 82. – № 10. – С. 1730–1737.*
4. *Conix A., Smets G. // Journal of Polymer Science, 1955. – Vol. 15. – № 79. – P. 221–229.*

ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОБОЛОЧЕК ТРУБ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А. Е. Зверев, А. В. Марков, Е. В. Калугина
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. В. Марков

МИРЭА Российский технологический университет
119454, г. Москва, проспект Вернадского, дом 78, mirea@mirea.ru

Саженаполненные полимерные композиционные материалы (ПКМ) используют для антистатической защиты изделий, что особенно актуально при промышленном производстве полимерных трубопроводов, где для снижения риска поражения статическим электричеством применяют многослойные трубы, оболочка которых содержит токопроводящий наполнитель [1].

Наибольшее распространение в промышленности получили электропроводящие ПКМ на основе технического углерода (ТУ), преимущественно печных марок [1–4]. Благодаря разветвленной структуре его частиц в объеме ПКМ образуется протяженная и непрерывная электропроводящая сеть [2–4]. Однако для получения материала с требуемым комплексом электрофизических характеристик необходимо высокое содержание ТУ (20–35 масс. %), что с одной стороны повышает предел прочности изделий, но с другой значительно уменьшает их относительное удлинение при растяжении. Кроме того, недостатком ТУ является склонность к адсорбции влаги, что затрудняет его введение и диспергирование в расплаве полимера [4]. Таким образом для решения задач антистатической защиты актуальным вопросом является поиск более совершенного токопроводящего наполнителя.

В конце XX в, благодаря активным исследованиям фуллеренов, был разработан принципиально новый материал – углеродные нанотрубки (УНТ). Особенностью УНТ является способность достигать композиционными материалами на их основе высоких значений проводимости электрического тока и физико-механических характеристик при относительно низком наполнении. Кроме того, УНТ, в отличие от ТУ, обладают фибриллярной структурой, благодаря которой облегчается процесс образования электропроводящей сетки в объеме ПКМ [1].

УНТ представляют собой прекрасную альтернативу ТУ, однако относительно саженаполненных композитов, ПКМ на основе нанотрубок недостаточно изучены. Таким образом представляет интерес исследование влияния УНТ на электрофизические и физико-механические

характеристики композиционных материалов для решения задач антистатической защиты полимерных трубопроводов.

В качестве объекта исследования выбрали композицию на основе антипирированного полиэтилена (ПЭ) марки Армлен ПЭ-1АПК и концентрата углеродных нанотрубок. Компаундирование материалов осуществили на двухшнековом экструдере при температуре 220 °С. Скорость вращения шнеков и дозатора соответственно 200 и 10 об/мин. В результате получили 9 образцов материалов содержащие от 0 до 50 масс. % электропроводящего концентрата. Определение удельного объемного сопротивления ρ_v полученных ПКМ провели на стандартных образцах-пластинах в соответствии с ГОСТ 20214.74. Определение физико-механических характеристик при растяжении провели на стандартных образцах лопаток тип 1 на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050 в соответствии с ГОСТ 34370-2017 (ISO 527-1:2012).

Анализ результатов исследования позволил установить, что введение в антипирированный ПЭ марки Армлен ПЭ-1АПК 5 масс. % концентрата УНТ приводит к уменьшению показателя ρ_v с $1{,}0 \cdot 10^{15}$ до $1{,}3 \cdot 10^{5}$ Ом·см. С увеличением содержания концентрата от 5 до 10 масс. % показатель ρ_v уменьшается от $1{,}3 \cdot 10^{5}$ Ом·см до $1{,}6 \cdot 10^{2}$ Ом·см. Дальнейшее введение концентрата не оказывает значительного влияния на электропроводность композиций. Значение показателя ρ_v для образца, содержащего 50 масс. % концентрата составило лишь $2{,}2 \cdot 10^{1}$ Ом·см. Результаты физико-механических испытаний позволили установить, что прочность при разрыве σрр исследуемых образцов возрастает с увеличением содержания концентрата. Установлено, что при введении 50 масс. % концентрата в ПЭ марки ПЭ-1АПК происходит увеличение показателя σрр с 19,2 до 29,4 МПа.

По результатам экспериментов установлено, что УНТ в количестве менее 0,6 масс. % придают композиции необходимый комплекс электрофизических и прочностных характеристик. Это показывает, что нанотрубки являются прекрасной альтернативой ТУ. УНТ лишены большинства недостатков присущих ТУ, однако вопрос повышения эластичности электропроводящих ПКМ остается нерешенным и требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Рагушина М. Д. и др. // Пластические массы, 2021. – № 3–4. С. 6–9.*
2. *Марков А. В., Чижов А. С., Марков В. А. // Пластические массы, 2021. – № 5–6. – С. 18–23.*
3. *Марков А. В., Гущин В. А., Марков В. А. // Пластические массы, 2019. – № 1–2. С. 44–47.*
4. *Салахов И. И. и др. // Пластические массы, 2017. – № 11–12. С. 30–35.*

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ КСАНТАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ю. Н. Зиновьева[1], Я. Д. Бережная[2]

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. С. Казаченко[1,2]

[1]Сибирский Федеральный Университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

[2]Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, ул. Академгородок, 50/24, missiulia201299@icloud.com

Ксантан является одним из ценных полисахаридов с перспективным набором полезных свойств. В настоящее время активно используется в пищевой, косметической, медицинской промышленности. Модификация ксантана сульфатными группами приводит к увеличению его растворимости и появлению антикоагулянтной активности [1].

Современные методы сульфатирования ксантана основаны на использовании токсичных и коррозионно-агрессивных реагентов [1]. В данной работе мы предложили использовать экологически безопасную сульфаминовую кислоту в качестве сульфатирующего агента в присутствии активаторов на основе мочевины для получения сульфатированного ксантана.

Таблица 1. Влияние активатора реакции сульфатирования ксантана сульфаминовой кислотой на содержание серы в продукте (температура 90 °С, время 3 ч)

№	Активатор	Содержание серы, мас. %
1	Без активатора	3,2
2	Мочевина	13,5
3	Метил мочевина	8,7
4	Этил мочевина	7,9
5	Гидрокси-этил мочевина	7,3

В качестве активаторов процесса исследованы различные N-замещенные мочевины. Установлено, что наибольшей активирующей способностью обладает мочевина (таблица 1).

Введение сульфатной группы в молекулу ксантана подтверждено данными ИК-спектроскопии (Рисунок 1).

Так, появляются полосы поглощения при 1247 и 801 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям сульфатной группы. В ИК-спектре сульфатированного ксантана по сравнению с исходным ксантаном отсутствует полоса поглощения при 1735 см$^{-1}$, а наблюдается заметное уменьшение полосы при 1624 см$^{-1}$, соответствующей колебаниям карбонильной группа.

Согласно данным гель-проникающей хроматографии (Рисунок 2), введение сульфатной группы в молекулу ксантана приводит к уменьшению молекулярной массы полисахарида ввиду побочных реакций гидролиза гликозидных связей.

В данной работе мы предложили новый метод синтеза ксантанового полисахарида с использованием сульфаминовой кислоты. Нами исследованы производные мочевины, активирующие процесс сульфатирования ксантана сульфаминовой кислотой. Установлено, что с увеличением длины цепи заместителя в активаторе на основе мочевины снижается сульфатирующая способность сульфаминовой кислоты. Показано, что наибольшей активирующей активностью обладает мочевина в реакции сульфатирования ксантана с сульфаминовой кислотой. В сульфате ксантана в спектре FTIR появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям сульфатной группы. По данным гельпроникающей хроматографии наблюдается снижение молекулярной массы в результате сульфатирования, что также свидетельствует о побочных реакциях гидролиза.

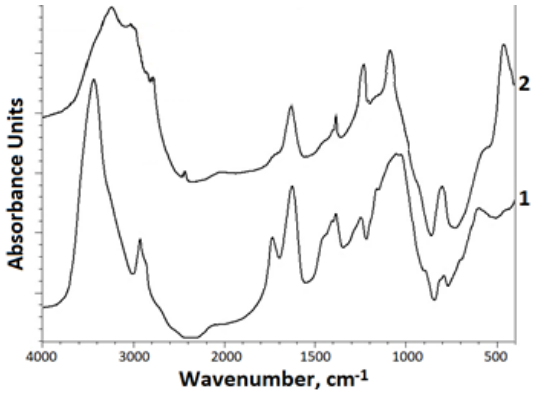


Рис. 1. *ИК-спектр: 1 – исходный ксантан, 2 – сульфатированный ксантан*

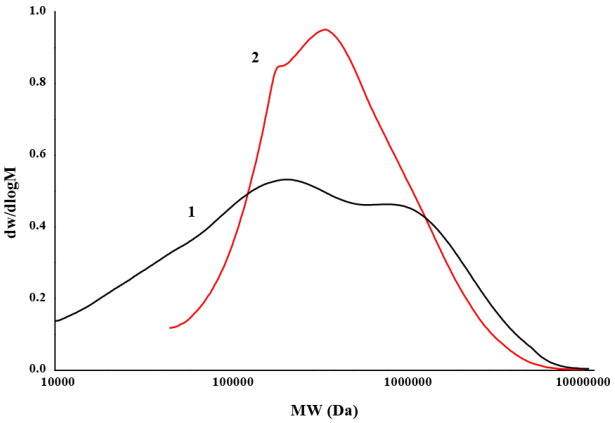


Рис. 2. *Молекулярно-массовое распределение: 1 – исходный ксантан, 2 – сульфатированный ксантан*

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки науки и технологий (Красноярский краевой фонд науки), грант № 2022102508951. Данное исследование выполнено в рамках государственного задания № 11. 0287-2021-0017 для Института химии и химической технологии СО РАН, на оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. *Rafigh S. M.; Rahimpour Soleymani A.; Heydarinasab A., Sulfated xanthan: synthesis, characterization and biological evaluation. Polymer Bulletin, 2021. – 78 (9). – 4899–4918. – doi: 10.1007/s00289-020-03344-8.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ БИФЕНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

К. В. Зуев, А. Ф. Ващенко
Научный руководитель – чл.-корр. РАН, профессор В. Г. Куличихин
ФГБ УН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29; zuev@ips.ac.ru, klch@ips.ac.ru

Полимеры, относящиеся к классу (со)полиэфиров, заслуженно занимают лидирующие позиции на рынке термопластов. Это объясняется достаточно простой и хорошо изученной технологией получения полиэфиров, их высокими механическими и барьерными свойствами, возможностью получения всех видов изделий – объёмных, волоконных, плёночных, а также легко реализуемой схемой утилизации и регенерации. Наиболее ценным алкилен-ароматическим полиэфиром является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), широко используемый в текстильной промышленности и для получения упаковочных материалов. Улучшение термических и механических свойств таких полиэфиров достигается за счёт введения в структуру их основной цепи жёстких и термостабильных ароматических фрагментов (гидроксибензойные и гидроксинафтойные кислоты, бифенолы, гидрохиноны и др.).

В последние несколько лет в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН были выполнены работы по получению новых сополиэфиров на основе ранее не исследованных бифункциональных бифенильных сомономеров – 4’-/3’-гидроксибифенил-4-карбоновых кислот (4ГБКК и 3ГБКК). Для этого были применены традиционные методы синтеза: 1) поликонденсация в расплаве *бис*(2-гидроксиэтил)терефталата (БГЭТ – основной мономер ПЭТФ) и ацетокси-производного ГБКК; 2) ацидолизная переэтерификация ПЭТФ с ацетокси-производным ГБКК. Таким образом были получены сополиэфиры этилентерефталата и ГБКК с мольным содержанием бифенильных фрагментов от 10 до 80 % [1–2]. Было показано, что с увеличением содержания ГБКК заметно улучшается термостабильность сополиэфиров: увеличиваются температура стеклования (84 °С – для ПЭТФ, 90–105 °С – для сополимеров) и температура потери 50 % массы при термодеструкции (440 °С – для ПЭТФ, 500–550 °С – для сополимеров). Кроме этого была обнаружена возможность термотропного перехода в жидкокристаллическое состояние для сополиэфиров, содержащих свыше 40 мол. % звеньев ГБКК. Нематическая фаза для расплавов таких полимеров наблюдается во всём диапазоне температур вплоть до начала термодеструкции (свыше 400 °С), при комнатной температуре ЖК фаза сохраняется в «застеклованном» состоянии. Проявление мезоморфизма закономерно приводит к резкому изменению реологического поведения и увеличению прочностных характеристик изделий, полученных литьем под давлением (прочности при разрыве для сополиэфиров ПЭТФ-ГБКК увеличивается до 1,5–2 раз относительно ПЭТФ и находится на уровне промышленных ЖК термопластов).

К настоящему времени логическим продолжением данной работы стал отказ от использования этилентерефталата и переход от алкилен-ароматических к полностью ароматическим сополиэфирам на основе 4/3-гидроксибензойной кислот (4ГБК и 3ГБК) и 4’-/3’-гидроксибифенил-4-карбоновых кислот (4ГБКК и 3ГБКК). Все полученные двойные (4ГБК/4ГБКК) и тройные (4ГБК/3ГБК/4ГБКК) сополиэфиры имеют увеличенную термостойкость (температура стеклования до 140 °С) и заметно более высокие механические характеристики по сравнению с алкилен-ароматическими сополимерами ПЭТФ-ГБКК, особенно в тонких плёнках (прочность на разрыв – на уровне ЖК термопласта Vectra A-950) [3]. Некоторые из сополиэфиров также проявляют мезоморфизм с сохранением нематической ЖК фазы до 400 °С.

Для полностью ароматических двойных сополиэфиров 3ГБК/3ГБКК, т. е. целиком построенных из жёстких «изогнутых» сомономеров, наблюдаются наиболее высокие температуры стеклования (160–190 °С) при полностью аморфной структуре. При этом, несмотря на явную анизотропию расплавов сополиэфиров данной серии (по данным реологических и оптических исследований), возможность перехода к ЖК состоянию пока не нашла подтверждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00257 (https://rscf.ru/project/22-73-00257/).

Список литературы

1. *Mikhaylov P. A., Zuev K. V., Filatova M. P., Strelets B. Kh., Kulichikhin V. G. // Polymers, 2021. – V. 13. – P. 1720-1–17.*
2. *Михайлов П. А., Калита А. Г., Зуев К. В., Крамарев Д. В., Ушакова О. Б., Куличихин В. Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б., 2021. – Т. 63. – № 6. – С. 427–436.*
3. *Михайлов П. А., Калита А. Г., Куличихин В. Г. // Высоко-молекулярные соединения. Серия Б., 2022. – Т. 64. – № 4. – С. 258–267.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ПЕРФТОРПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

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 в основном применяется для производства пестицидов, синтетических смол, огнестойких добавок и также нашел широкое применение для производства тройных этиленпропиленовых каучуков [1, 2]. Но основным его применение состоит в получении полимеров. ДЦПД способен к полимеризации благодаря активным центрам присоединения разных радикалов.

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – это пространственно сшитый полимер, получаемый по реакции метатезисной полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД) с раскрытием цикла в присутствии металлокомплексных катализаторов.

ПДЦПД обладает уникальной жесткостью, ударной прочностью, низкой плотностью, коррозийная стойкость и внешний вид позволяет использовать в широком диапазоне областей промышленности. Диапазон температур применения: от минус 40 °С до 110 °С. Обладая высокой устойчивость к воздействию агрессивных сред дает возможность применение во всем интервале рабочих температур. Полимеры ДЦПД характеризуются отличными электроизоляционными свойствами [2, 3].

Полимеры модифицированные фторорганическими соединений обладают высокой нагреваемостью, химической стойкостью, отличными электрическими и антифрикционными свойствами, легкостью, отсутствием влагопроницаемости. Использование ряда фторполимеров в высоковольной изоляции обусловлено их высокой механической прочность, электроизоляционным свойствам и теплостойкость. Химическая инертность и стойкость к старению обусловила их применение в химической и строительной промышленности [3, 4].

В данной работе применяли ДЦПД из Китая с чистотой 95 %. Так как полимеры и сополимеры на основе ДЦПД должны обладать высокой ударной прочностью и теплостойкостью нужно, чтобы мономер имел высокую чистоту. Очистку от имеющихся примесей проводили с помощью кипячения над металлическим натрием, взятым 1 % по массе и в течение 6 часов при температуре 110 °С и при атмосферном давлении. Чистоту полученного ДЦПД проверили с помощью ГХМС-анализа.

Целью работы является исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена с перфторпеларгоновой кислотой, влияния температуры, растворителя на процесс синтеза.

Синтез проводили в колбе, снабженной мешалкой, при медленном прикапывании перфторпеларгоновой кислоты к реакционной смеси в соотношении кислота : ДЦПД = 1 : 1 [5]. После завершения процесса реакционную массу нейтрализовали до pH = 6–7.

Продукт представляет собой жидкость темно-коричневого цвета. Полученное вещество является – гептадекафторгрицикло[5.2.102.6]децен-8 карбоксилатом.

Результаты синтеза подтверждены ТСХ, ГХМС–анализом и ИК-спектроскопией.

Список литературы

1. *Дьячковский Ф. С. Высокомолекулярные соединения / Ф. С. Дьячковский [и др.], 1969. – Т. А9. – № 3. – 543–547с.*
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.*
4. *Кислота перфторпеларгоновая [Электронный ресурс] // ГалоПолимер – 2013. Режим доступа: 211f60e7a68e1cc7eeeba22337372 5c1.pdf (halopolymer.ru) (дата обращения 16.02.2023)/.*
5. *Васильева К. А. Исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена с перфторированными соединениями. В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. Г. Стромберга. – Томск, 2020. – 560–561 с.*

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА НА ОСНОВЕ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ *втор*-БУТИЛБЕНЗОЛА

В. С. Кабанова, Е. И. Баёв, А. А. Смурова, Е. Р. Швайковская
Научные руководители – д.х.н., профессор Е. А. Курганова; к.х.н., доцент А. С. Фролов

Ярославский государственный технический университет
150023, г. Ярославль, Московский пр-т, 88, viktoriya.kabanova.1999@mail.ru

Во всем мире метилэтилкетон является коммерчески важным промышленным растворителем для многих веществ, особенно для смолистых материалов. Более 60 % реализуемого в мире метилэтилкетона используется в производстве красок и покрытий. Вторую по величине долю рынка этого продукта составляются клеи [1].

Известные в настоящее время технологии синтеза метилэтилкетона заключаются в каталитическом окислении или дегидрировании втор-бутилового спирта, полученного гидратацией бутиленовых фракций [2]. Данные процессы характеризуются низкими селективностью и выходом целевого продукта, высокой стоимостью и низкой стабильностью используемых катализаторов.

Устранить указанные недостатки позволяет гидропероксидный способ получения метилэтилкетона, позволяющий наряду с данным продуктом получать не менее ценный фенол. Предлагаемый метод включает в себя следующие стадии: синтез *втор*-бутилбензола, его аэробное окисление до третичного гидропероксида *втор*-бутилбензола, подвергаемого на заключительной стадии кислотному разложению в целевые продукты – фенол и метилэтилкетон. Схему процесса можно представить следующим образом (схема 1).

Предлагаемый метод в некотором плане аналогичен «Кумольной» технологии получения фенола и ацетона, основной недостаток которой заключается в образовании ацетона, не находящего эквивалентного фенолу рынка сбыта. В этой связи, методологию исследования составили положения о способах получения промежуточных и целевых продуктов «кумольной» технологии.

Первая стадия гидропероксидного метода получения метилэтикетона совместно с фенолом представляет собой синтез *втор*-бутилбензола реакцией алкилирования бензола *н*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты. Оптимальными условиями проведения данного процесса являются: соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота 3 : 1 : 3, температура 70 °С , продолжительность реакции 4 часа. В данных условиях удается получить *втор*-бутилбензол с выходом выше 95 %. Продукт был выделен из реакционной массы ме-

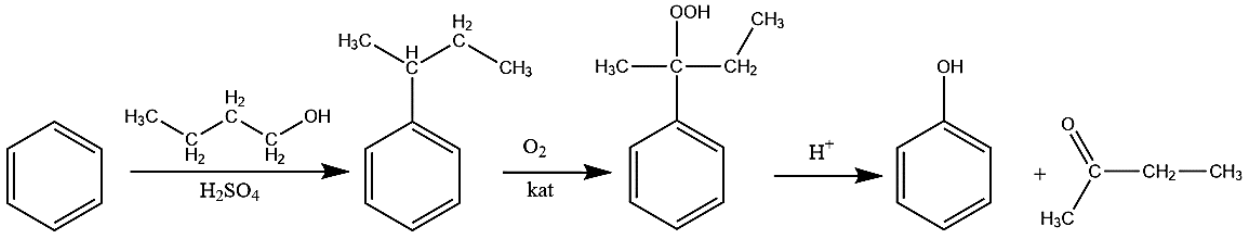


Схема 1.

тодом вакуумной ректификации при температуре 85–87 °С и давлении 0,9–0,92 атм. Структура полученного соединения подтверждена методами ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии.

Ключевой стадией гидропероксидного метода получения метилэтилкетона является жидкофазное окисление *втор*-бутилбензола. В ходе работы изучены закономерности этого процесса в присутствии гидропероксидных инициаторов. С целью улучшения технологических показателей процесса окисления *втор*-бутилбензола были применены каталитические системы на основе *N*-гидроксифталимида и его производных. Результаты исследований показали, что применение таких соединений в качестве катализаторов окисления алкильных производных ароматических углеводородов позволяет существенно интенсифицировать данный процесс.

В ходе работы изучены закономерности реакции кислотного разложения полученного гидропероксида *втор*-бутилбензола: исследовано влияние таких технологических параметров, как температура, начальная концентрация гидропероксида и концентрация катализатора. Полученные закономерности позволили не только определить наиболее благоприятные условия селективного проведения процесса, но и построить математическую (кинетическую) модель, адекватно описывающую изучаемый процесс.

Результаты проведенных исследований подтверждают технологическую эффективность предлагаемого гидропероксидного метода получения фенола и метилэтилкетона по сравнению с раздельными производствами этих соединений.

Список литературы

1. *Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. – Москва: Химия, 1973. – 444 с.*
2. *Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко. Совместное получение фенола и ацетона. – Москва: Госхимиздат, 1963. – 200 с.*

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ КАК НАПОЛНИТЕЛИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Ю. В. Капитонова, П. Н. Тарасова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»
677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, rector@s-vfu.ru

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является широко распространенным полимером, применяемым в самых различных областях благодаря способности сохранять эксплуатационные свойства в широком температурном диапазоне и отличной химической стойкости [1]. Одним из существенных недостатков является низкая износостойкость ПТФЭ, которую традиционно повышают с помощью наполнителей. В роли таких наполнителей часто используют кокс, терморасширенный графит, бронзу, оксиды и нитриды металлов и др. [2].

Слоистые силикаты показали себя эффективными модификаторами для различных термопластичных полимеров, таких как полиамид, нейлон, полиэтилен, полипропилен и т. д. [3]. Также слоистые силикаты показали себя как эффективные модификаторы политетрафторэти-

лена для разработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) на его основе, поскольку способствуют улучшению износостойкости материала, выдерживают температуру переработки ПТФЭ, имеют высокую удельную поверхность и невысокую стоимость. Анализ исследований, посвященных области разработки триботехнических ПКМ на основе политетрафторэтилена [4, 5] свидетельствует о малой изученности закономерностей изнашивания ПКМ, содержащих слоистые силикаты. Таким образом, цель работы состоит в том, чтобы исследовать влияние наполнителей – слоистых силикатов на износостойкость и свойства ПТФЭ, изучить поведение ПКМ на основе ПТФЭ/слоистый силикат при изнашивании и установить факторы, влияющие на механизм изнашивания.

Объектами исследования выбраны ПКМ на основе ПТФЭ марки ПН-90, которые содержат в качестве наполнителей природные слоистые силикаты – серпентин и флогопит. В работе приведены результаты триботехнических испытаний материалов. Для изучения механизма изнашивания композиционных материалов были проведены исследования морфологии поверхности трения композитов следующими методами: растровой электронной микроскопии (РЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

Показано, что введение слоистых силикатов в ПТФЭ приводит к повышению износостойкости до 1100 раз. В процессе трения композиционных материалов на основе ПТФЭ протекают многочисленные процессы трибодеструкции, трибоокисления, сопровождаемые изменениями химического и фазового состава поверхностного слоя, которые вызывают изменения триботехнических свойств материала.

Методом РЭМ установлено, что основной причиной повышения износостойкости композитов, содержащих слоистые силикаты, является образование на границе трения защитного слоя вторичной структуры, выполняющий роль твердой смазки. Структура данного слоя отличается от структуры в объеме самого композита. Показано, что защитный слой состоит из частиц износа, образующихся при трении и частиц наполнителей. Исследования методами ИК-спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и РФС подтверждают протекание трибоокислительных процессов, протекающих в зоне трения ПКМ-контртело. Формирование вторичного защитного слоя представляет собой сложный процесс, который включает в себя химическое взаимодействие полимерного композита с частицами наполнителей, окружающей средой и поверхностью металла контртела.

Таким образом показано, что слоистые силикаты являются перспективными модификаторами для наполнения ПТФЭ и приводят к существенному улучшению триботехнических показателей материала.

Список литературы

1. *Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. – Ленинград: Химия, 1978. – 232 с.*
2. *Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена: структурная модификация. – Москва: Машиностроение, 2005. – 239 с.*
3. *Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокомпозиты. – Москва: Техносфера, 2011. – 688 с.*
4. *Bahadur S., Tabor D. The Wear of Filled Polytetrafluoroethylene // Wear., 1984. – V. 98. – 1–13 pp.*
5. *Tanaka K., Kawakami S. Effect of Various Fillers on the Friction and Wear of Polytetrafluoroethylene-Based Composites // Wear., 1982. – V. 79. – 221–234 pp.*

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА

Н. А. Князева
Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) И. Д. Гришин

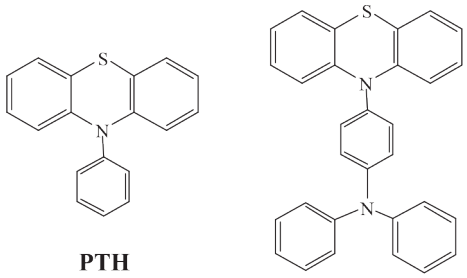
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
603022, Россия, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23 knyaseva2012@yandex.ru

Одной из наиболее перспективных методологий получения макромолекул заданного состава, структуры и молекулярно-массового распределения является контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома под действием света с использованием органических катализаторов, известная в зарубежной литературе как Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF ATRP).

Среди большого многообразия катализаторов данного процесса, синтезированных к настоящему времени, выделяются арильные производные фенотиазина благодаря высокой эффективности в условиях фотокатализируемой радикальной полимеризации. Данная работа посвящена изучению процессов полимеризации этилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата по механизму MF ATRP под действием систем на основе таких катализаторов как 10-фенилфенотиазина (**PTH**) и 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина (**PDPA**).

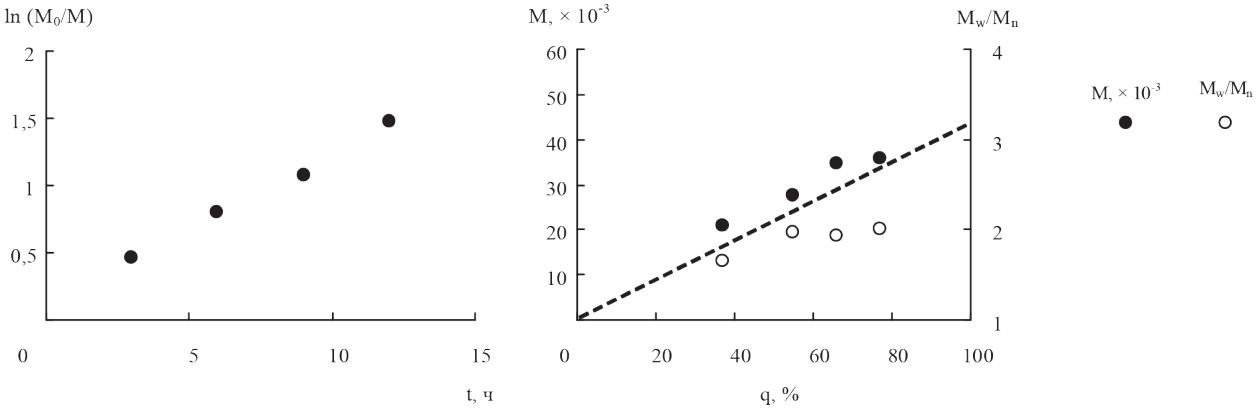
Процесс полимеризации протекал в дегазированных ампулах при комнатной температуре в течение 3–12 часов. Облучение осуществлялось светодиодным источником с длиной волны 365 нм с интенсивностью излучения 2,4 мВт/см^2. В качестве растворителя процесса использовался N,N-диметилформамид, а роль инициатора выполнял этилен-*бис*-(2-бромоизобутират) (2F-BiB), содержащий два активных центра.

Полимеризация этилметакрилата в присутствии **PTH** характеризовалась линейным ростом молекулярной массы с увеличением конверсии, причем экспериментально полученные массы соответствовали теоретически рассчитанным, что свидетельствует о высокой эффективности инициирования и хорошей степени контроля над процессом. Линейный характер полулогарифмической зависимости доказывает постоянное



PTH **PDPA**

Схема 1.



А Б

Рис. 1. *Кинетические зависимости (А) и зависимости молекулярной массы и коэффициента полидисперсности от конверсии (Б) при полимеризации этилметакрилата в присутствии* ***PTH*** *и 2F-BiB, [мономер] : [2F-BiB] : [****PTH****]= 400 : 1 : 0,4*

число активных центров на протяжении всего процесса (рис. 1). При этом с помощью метода времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии было показано, что на концах спящих полимерных цепей присутствуют атомы галогена. Это подтверждает протекание процесса по рассматриваемому механизму. *Трет*-бутилметакрилат также успешно полимеризуется в контролируемом режиме в случае использования **PTH** в качестве фотокатализатора. Было показано, что полимеризация рассматриваемых мономеров, протекающая при использовании системы на основе другого катализатора – **PDPA** – также реализуется согласно механизму MF ATRP [1]. Проведение полимеризации метакриловых мономеров в присутствии хлорсодержащих инициаторов в указанных условиях снижает степень контроля над процессом, что приводит к нелинейному росту молекулярной массы и получению образцов с высокими коэффициентами полидисперсности.

Работа выполнена при финансовой поддержки Министерства образования и науки РФ (программа «Приоритет – 2030»).

Список литературы

1. *Князева Н. А., Гришин И. Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б., 2022. – Т. 64. – № 5. – С. 313–321.*

СИНТЕЗ ПОЛИСУЛЬФОНОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Н. А. Кожемякин
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nak60@tpu.ru

На данный момент нельзя назвать сферу, где не использовались бы полимерные материалы. Полимеры и материалы на их основе широко изучаются, однако существует ряд проблем, который окружает нас и по сей день. Материалы на основе полимеров при переработке теряют часть своих свойств. Ярким примером служит сфера аддитивных технологий, где необходимы в качестве сырья те полимерные материалы, которые способны сохранять свои физико-механические и химические свойства, а также эксплуатационные свойства на высоком уровне после переработки их с использованием 3D-печати. Именно поэтому актуальной задачей в данной сфере является синтез полимеров, комплекс свойств которых будет позволять использовать полимер в сфере аддитивных технологий. Одним из таких полимеров является полиэфирсульфон, непрекращающийся интерес к которому обусловлен широкими возможностями и широким спектром применения [1].

Ароматические полиэфирсульфоны ярко выделяются на фоне полимеров за счет своих свойств, которые определяют область применения полимера. Высокая прочность на разрыв, высокая эластичность, высокая термическая стойкость, а также химическая стойкость к агрессивным средам обуславливают огромный спектр применения полимера [2]. Они могут использоваться в медицинской промышленности для изготовления медицинских имплантатов, так как полимерный материал не является токсичным. Благодаря высокой изоляционной способности полимер нашёл своё применение в огромном ряду областей электротехники. Высокая термостойкость позволяет использовать полимерный материал из полиэфирсульфона в местах, где наблюдаются высокие или низкие температуры.

Однако свойства полиэфирсульфонов зависят от каждого фактора в процессе его синтеза. Выбор растворителя, структура исходных мономеров и их соотношение, параметры процесса – всё это оказывает влияние на характеристики получаемого материала, что в дальнейшем отражается на его эксплуатационных свойствах.

Среди известных методов получения ароматических полисульфонов наибольшее распространение получил метод ароматической нуклеофильной поликонденсации, в основе которого лежит механизм нуклеофильного замещения. В данном методе используются апротонные бипо-

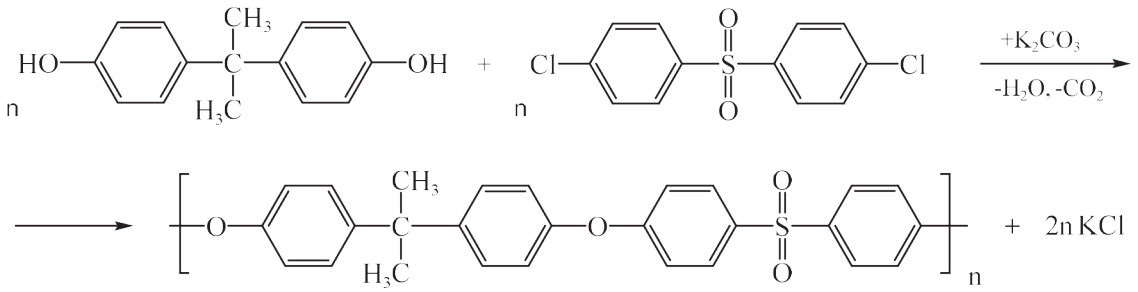


Схема 1.

лярные растворители, среди которых чаще всего используют диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, а также сульфоны с алкил- и арил-радикалами. Поташ или едкий натр в данном процессе используют для получения щелочных солей бисфенолов. Температура реакции находится в пределах 160–320 °С, так как на этот параметр влияют реакционная способность мономера и выбранный растворитель [3]. Сама реакция протекает по следующей схеме 1.

Целью работы было получение полиэфирсульфона, изучение свойств полученного полимера и возможности его применения в различных областях, преимущественно в аддитивных технологиях. Также необходимо изучить зависимость свойств от растворителя и соотношения мономеров.

Исходными мономерами выступали 4,4-дихлордифинилсульфон и бисфенол А, соотношение которых составляло 1 : 1. В качестве азеотропообразователя был использован толуол. В качестве щелочного агента был использован карбонат калия. Первой стадией являлась отгонка воды, температура которой составляла 120–140 °С. Следующая стадия увеличения вязкости происходит при температуре 160 °С в течение 6 часов. Полученный полимер методом распыления высаживали в дистиллированную воду, после чего сушили при 90 °С 2 часа, при 150 °С – 3 часа, при 180 °С – 4 часа.

Для изучения и подтверждения структуры полимера была проведена ИК-спектроскопия, в ходе которой были получении и изучении ИК-спектры. Подтверждено присутствие скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей, асимметричные и симметричные колебания группы SO_2. Также присутствует ассиметричное растяжение колебания группы С–О, соответствующая интенсивной полосе 1235 $см^{-1}$.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение закономерностей синтеза, выявление зависимостей свойств полимера от растворителя и соотношения мономеров, а также использование полимера в сфере аддитивных технологий. В дальнейшем возможно изучение методики внедрение кардовых фрагментов для улучшения свойств полимера.

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.*

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛОЖЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А. Р. Койшугулова
Научный руководитель – к.х.н, ассоц. профессор А. Т. Кажмуратова

Карагандинский университет имени Е. А. Букетова
100028, Республика Казахстан, г. Караганда, ruslanovnaaij@gmail.com

В настоящее время перспективными материалами для практического применения являются гидрогели на основе полимеров, в том числе гидрогели полиэфирных смол. Они обладают некоторыми уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая чувствительность к изменениям окружающей среды и изменчивость формы [1]. В большинстве стран ежегодно увеличивается объем производимых ненасыщенных полиэфиров и материалов на их основе. Это обусловлено наличием широкой сырьевой базы и простотой переработки полиэфиров в изделия, а также возможностью получения на их основе большого количества материалов с различными ценными свойствами [2].

Термический анализ распространен при изучении термической стабильности веществ. Изучение кинетических параметров важно с точки зрения разработки процесса для получения продукта с четко определенными свойствами. Кроме того, информация, полученная в результате кинетических исследований, полезна при определении оптимальных условий процесса деградации, а именно периода отжига, максимальной температуры и режима нагрева сополимера [3].

В связи с этим целью исследования является проведение процесса термической деструкции синтезированного полиэтиленгликоль фумарата с метакриловой кислотой, а также определение основных параметров процесса термической деструкции.

В данной работе изучены термические характеристики сополимера полиэтиленгликоль-фумарата с метакриловой кислотой при четырех различных скоростях нагрева в атмосфере азота и двух различных комбинациях полиэфирной смолы в составе. Проведен кинетический анализ процесса термической деградации. Анализ был рассчитан с использованием трех кинетических методов, а именно Флинн-Уолл-Озава, Киссинджер-Акахира-Суносе и Фридман. Кривые термогравиметрического анализа показали различия процесса термического разложения сополимеров при различных мольных соотношениях. Установлено, что кинетические данные зависят от состава исследуемых сополимеров. Полученные данные показали хорошую сходимость при разных скоростях нагрева. Также были рассчитаны термодинамические характеристики, а именно изменения энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии активации (ΔS). Используя эффект компенсации Ахара-Бриндли-Шарпа были найдены инвариантные кинетические параметры процесса разложения. Определена модель реакции и предэкспоненциальный множитель, путем использования эффекта компенсации. Установлена основная стадия распада сополимера, протекающая в узком интервале температур, что подтверждается пиком на дифференциальной кривой. На первом этапе происходит небольшая потеря массы с выделением легких летучих соединений, которая наблюдалась в диапазоне температур от 30 до 150 °C. Вторая ступень проходит при температуре от 150 до 300 °C, а потеря массы составляет ≈ 10 % от общей массы вещества. Третья стадия разложения является основной, потому что происходит основная потеря образца и начинается при 300 °C и заканчивается при 500 °C. Масса остатка вещества составила ~15 %. видно, что температура пиков ДТГ связана со скоростью нагрева: с увеличением скорости нагрева увеличивается температура в максимуме ДТГ, а также температуры начало и конца процесса смещены в сторону более высоких значений.

В заключение, в данной работе проведен процесс термической деструкции метакриловой кислотой фумарата полиэленгликоля различного состава и определены основные параметры процесса термической деструкции. Таким образом, в работе представлен анализ деградации сополмера п-ЭГФ:МАК с использованием наиболее популярных кинетических методов расчета.

Список литературы

1. *Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.*
2. *Li L. Synthesis and swelling behavior of a fully degradable physical cross-linked high strength hydrogel. Polymer Testing, Volume 94, 2021.*
3. *Xiao C., Zhou, G. Synthesis and properties of degradable poly(vinyl alcohol) hydrogel. Polymer Degradation and Stability, Volume 81, Issue 2, 2003. – P. 297–301.*

КОМПОЗИТНЫЕ И СУПЕРИНЖЕНЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЛАБОРАТОРНЫХ РЕАКТОРОВ

В. А. Корабельникова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников
Научный руководитель – д.х.н., академик В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, korabelnikova@ioc.ac.ru

В настоящее время аддитивные технологии представляют собой полноценный промышленный метод производства конечных функциональных изделий. Применение 3D-печати методом наплавления термопластичных полимеров (FFF) в науке и промышленности приводит к внедрению в производственную практику высокоэффективных термопластов. Именно с разработкой новых материалов связано дальнейшее развитие FFF-технологии. Термопластичные материалы должны сочетать в себе высокие эксплуатационные характеристики для возможности применения в химии. В частности, для химических приложений FFF-материалы должны обладать химической устойчивостью в сочетании с высокой теплостойкостью.

Одним из наиболее интересных и перспективных направлений применения 3D-печати в химии является создание новых типов компактных химических реакторов для лабораторного применения [1–3]. Следует отметить, что производство химических реакторов, особенно модульных систем со сложной внутренней структурой, классическими методами сопряжено со значительными затратами времени, не всегда возможно из-за технических ограничений классических методов производства, и в большинстве случаев значительно дороже при изготовлении одного экземпляра изделия. Аддитивные методы и особенно метод FFF позволяют организовать быстрое производство сложных изделий непосредственно в лаборатории и открывают новые перспективы по оптимизации условий химического синтеза, отработке конструкции самих химических реакторов для дальнейшего масштабирования, отработке новых режимов проведения химического синтеза.

В данной работе предложены компактные и эффективные проточные химические реакторы для проведения тонкого органического синтеза. Конструкция реактора включает внутренний U-образный канал, по которому продвигается реакционная смесь через слой каталитической массы. Такие реакторы можно использовать, как в одностадийных синтезах, так и в многостадийных процессах, с использованием нескольких реакторов в составе модульных систем. Реакторы были изготовлены из композитных термопластичных материалов – полиамида-6, наполненного углеволокном (PA6-CF) и полипропилена, наполненного стекловолокном (PP-GF30). В качестве модельной реакции для демонстрации возможностей таких FFF-реакторов была выбран процесс каталитического трансферного гидрирования дифенилацетилена.

В проточный реактор реагенты подавались в жидком состоянии с помощью шприцевого насоса и проходили через каталитическую массу, заранее помещенную в объём реактора и нагретую до температуры около 90 °C. Размеры и форма реактора были выбраны таким образом, чтобы нагрев реакционной массы внутри реактора можно было осуществлять с помощью стандартного металлического нагревательного блока. Благодаря использованию металлического нагревательного блока температура смеси внутри проточного реактора оказалась достаточно высокой даже в проточном режиме.

В работе была проведена оптимизация условий процесса: скорости потока, времени контак-

Таблица 1. Оптимизация параметров процесса каталитического гидрирования дифенилацетилена в проточном режиме с использованием FFF-реакторов

	Материал реактора	Материал капилляра	Время реакции, мин.	T, °C	Скорость потока, мл/ч	Кол-во стадий	Конверсия по NMR 1H, %
1	PP-GF30	стекло	5	90	3	1	38
2	PP-GF30	стекло	3	90	12	1	55
3	PA6-CF	стекло	3	90	12	1	54
4	PA6-CF	стекло	2	90	24	1	64
5	PA6-CF	металл	2	90	24	2	41; 44*
6	PA6-CF	металл	2	90	24	2	47; 52
7	PA6-CF	стекло	3	95	12	2	54; 58
8	PA6-CF	стекло	3	95	12	2	17; 76
9	PA6-CF	стекло	3	95	12	2	31,5; 88

** приведены значения конверсии после первой и второй стадий соответственно.*

та реакционной массы с каталитической смесью, температуры реакции, количества источника водорода – муравьиной кислоты (Таблица 1). На каждом этапе была определена конверсия исходного дифенилацетилена с помощью ЯМР ^{1}H. Реакторы показали высокую эффективность как в одностадийном процессе, так и в составе модульной системы, состоящей из двух идентичных реакторов.

Наибольшая конверсия (88 %) была достигнута в модульной системе, состоящей из двух FFF-реакторов, изготовленных из PA6-CF, при температуре реакции 95 °C и скорости потока 12 мл/ч.

Таким образом, в данной работе показана высокая эффективность полиамида-6 и полипропилена в качестве конструкционных материалов для изготовления компактных реакторов методом FFF.

Список литературы

1. *Erokhin K. S., Evgeniy G. Gordeev E. G., Samoylenko D. E., Konstantin S. Rodygin K. S., Ananikov V. P. // Int. J. Mol. Sci., 2021. – 22. – 9919.*
2. *Gordeev E. G., Erokhin K. S., Kobelev A. D., Burykina J. V., Novikov P. V., Ananikov V. P. // Sci. Rep., 2022. – 12. – 3780.*
3. *Гордеев Е. Г., Анаников В. П. // Успехи химии, 2020. – 89. – 1507–1561.*

АНТИСТАТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

В. В. Кревсун[1], А. В. Денисенко[2]

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vvk78@tpu.ru

[2]ООО «МК-Полимер»

636000, Россия, г. Северск, Автодорога, д. 2/3, корп. 91, denisenko@mk-polymer.ru

В различных областях техники высока потребность в полимерных композиционных материалах (ПКМ) функционального назначения, обладающих повышенной электро- и теплопроводностью. При этом стоит задача выбора состава композиций и технологии производства, позволяющих получить заданный набор характеристик материала. В качестве полимерной матрицы может использоваться полиуретан. Благодаря высокой износостойкости, стойкости к динамическим нагрузкам, прочности, эластичности, химической устойчивости, хорошим адгезионным свойствам и широкому интервалу рабочих температур, данный полимер находит применение в качестве уплотнительного и демпфирующего материала, применяется для

изготовления деталей, работающих в условиях повышенного износа, используется как основа лакокрасочных материалов, клеев, герметиков. Полиуретан является диэлектриком и характеризуется низким коэффициентом теплопроводности. Ввод в полимер электро- и теплопроводящих наполнителей позволит расширить сферы его применения.

Целью работы являлось получение функциональных полимерных композиций на основе полиуретана и углеродного наполнителя. В качестве исследуемых объектов были выбраны полиуретановый двухкомпонентный заливочный компаунд Силагерм 6050П и технический углерод электропроводной марки OMCARB CH85. Введение в полимерную матрицу технического углерода, помимо придания электропроводящих свойств, может, согласно [1], привести к повышению теплопроводности ПКМ.

Экспериментальная часть. Технический углерод небольшими порциями вводили в компонент А (полиол), смешение вели с помощью трехлопастной мешалки (частота вращения 1500 об/мин). После ввода всего количества наполнителя перемешивание осуществляли в течение 15 мин. Затем добавляли компонент Б (изоцианат) и продолжали смешение в течение 3 мин. Компоненты А и Б были взяты в соотношении 1 : 1 по массе. Полученную композицию подвергали вакуумной дегазации, после чего заливали в форму. Отверждение вели при температуре 20–25 °С. Содержание технического углерода составляло 5, 10, 15, 20 и 25 % от массы композита. Полученные образцы подвергали испытаниям в соответствии с ГОСТ Р 50499-93 и ГОСТ 270-75. В таблице 1 представлены полученные экспериментальные данные: удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v, прочность при растяжении $\sigma_р$ и относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$.

При приложении напряжения 1–30 В ток через образцы с содержанием технического углерода 0–20 % масс. не протекал. Электрическое сопротивление данных материалов, измеренное с помощью мегаомметра ЭС0202/2-Г при приложении высоких напряжений (500, 1000 и 2500 В), составляло $1 \cdot 10^{10}$ Ом и более, за исключением композита с содержанием наполнителя 20 % масс., в случае которого произошел пробой при 500 В. ПКМ с содержанием технического углерода 25 % масс. в соответствии со значением удельного объемного электрического сопротивления, измеренного по ГОСТ Р 50499-93 при напряжении 1 В (Таблица 1), позволяет отнести данный материал к антистатическим [2]. При этом следует отметить разброс значений в параллельных испытаниях, что свидетельствует о неоднородности структуры композита. Это же подтверждают и результаты физико-механических испытаний: значительное снижение прочности материала при содержании наполнителя 20 % масс. и более.

Выводы. Таким образом, введение в полиуретан технического углерода OMCARB CH85 в количестве, достигающем 25 % масс., позволяет получить материал с антистатическими свойствами, однако для обеспечения стабильности электрических характеристик и недопущения значительного ухудшения физико-механических свойств, вероятно, требуется усовершенствование технологии получения композита, позволяющее достичь лучшего распределения технического углерода в полимерной матрице.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов полученных ПКМ

Показатели	Количество наполнителя, % масс.					
	0	5	10	15	20	25
ρ_v, Ом·м (U = 1 В)	–	–	–	–	–	$1{,}89 \cdot 10^4$–$2{,}38 \cdot 10^6$
$\sigma_р$, МПа	6,3	6,5	6,7	7,0	0,7	разрушение при закреплении в зажимах
$\varepsilon_р$, %	625,0	603,3	526,7	406,1	41,9	

Список литературы

1. *Чупринова О. В., Степашкина А. С., Гущина Е. А. // «Орбита молодежи» и перспективы развития российской космонавтики, 2020. – С. 238–241.*
2. *Pang H., Xu L., Yan D.-X., Li Z.-M. // Progress in Polymer Science, 2014. – Vol. 39. – № 11. – P. 1908–1933.*

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И 5-НОНБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-ЭТИЛАЦЕТАТА

М. С. Кузнецов, А. А. Редикульцев
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

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – термореактивный полимер дициклопентадиена.

ПДЦПД получается в ходе метатезисной полимеризации дицилопентадиена с раскрытие ROMP-цикла, что способствует к различным модификациям процесса полимеризации и проведения сополимеризации для получения сополимеров с уникальными свойствами.

Свойства ПДЦПД сами по себе уникальны: стойкий к воде, ультрафиолету и химическим веществам, однако низкая плотность полимера. Полимер ударопрочен при различных температурах.

Улучшение свойств полидициклопентадиена и ликвидация его недостатков, путём сополимеризации дициклопентадиена с нонборненовыми структурами перспективная отрасль исследований.

Ожидается, что путём сополимеризации дициклопентадиена с нонборненовыми структурами путём метатезисной полимеризации будет улучшена устойчивость ПДЦПД к окислению кислородом воздуха и агрессивным средам и УФ облучению, нейтрализован резкий запах, а также повышена температура стеклования.

Целью данной работы является проведение реакции сополимеризации 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата с дициклопентадиеном в массе, определение, изучение структуры и свойств полученных сополимеров.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: синтез 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата и его дальнейшая очистка; подготовка исходных реагентов для сополимеризации; проведение реакции сополимеризации; проведение физико-механических исследований.

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].

Реакция сополимеризации проводилась в силиконовой форме для получения образца в виде лопатки. Образец данной формы подходит для различных исследований на физико-механические свойства.

Реакцию сополимеризации проводили следующим образом: требуемое количество дициклопентадиена доводили до жидкого состояния и в колбу с ДЦПД добавляли 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетат и вводили катализатор Ховейды-Граббса второго поколения. Реакционную массу перемешивали, нагревали до 60 °С и выдерживали при данной температуре 30 минут. После реакционную массу переливали из колбы в форму и помещали в печь, разогретую до 60 °С и постепенно увеличивали температуру вплоть до 120 °С. При достижении 120 °С выдерживали 120 минут. После доставали из печи и оставляли остывать на сутки. Полученные образцы отправляли на исследования физико-механических свойств [5].

Физико-механические свойства сополимеров изучали на испытательной машине GOTECH AI-7000M. Для каждого образца сополимеров измеряли модуль упругости и относительное удлинение при растяжении.

Список литературы

1. *The Kirk-Otmer encyclopaedia of chemical engineering. Jacqueline E. Kroschwitz, Arza Seidel (5th ed.). Hoboken, New Jersey, 2004. – ISBN 978-0-471-48494-3. OCLC 53178503.*
2. *Дерябина Г. И. Д 369 Сополимеризация: Учебное пособие. – Самара: «Самарский университет », 2012. – 48 с.*
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.*
5. *Кузнецов М. С. Получение сополимера на основе дициклопентадиена и 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата / М. С. Кузнецов ; науч. рук. Л. С. Сорока, А. А. Ляпков // 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, Томск, 16–19 мая 2022 г. : в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2022. – Т. 2. – С. 278–279.*

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО ОЛИГОФЕНИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ ВИНИЛПИРИДИНА

Д. В. Куприянова, В. Г. Харитонова
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. ИНЭОС РАН И. А. Хотина

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
125480, Россия г. Москва ул. Вилиса Лациса д. 23 к. 1 кв. 282, darya.kupriyanova677@gmail.com

Разветвленный олигофенилен с люминесцентными свойствами, был получен по реакции циклоконденсации мономера, содержащего в своем составе группы винилпиридина. Разветвляющий мономер (**1**) был получен по реакции Хека (схема 1) [1].

На следующем этапе была проведена циклотримеризация мономера 1 в толуоле, с целью получения звездообразного соединения (**2**) по схеме 2 [2–3].

^{1}H ЯМР спектр олигофенилена 2 представлен на рисунке 1.

Химический сдвиг в области 8,84–8,85 м. д. можно отнести к протонам пиридинового кольца. Химический сдвиг при 8,20–8,21 м. д. относится к сопряженной системе бифенила. Хими-

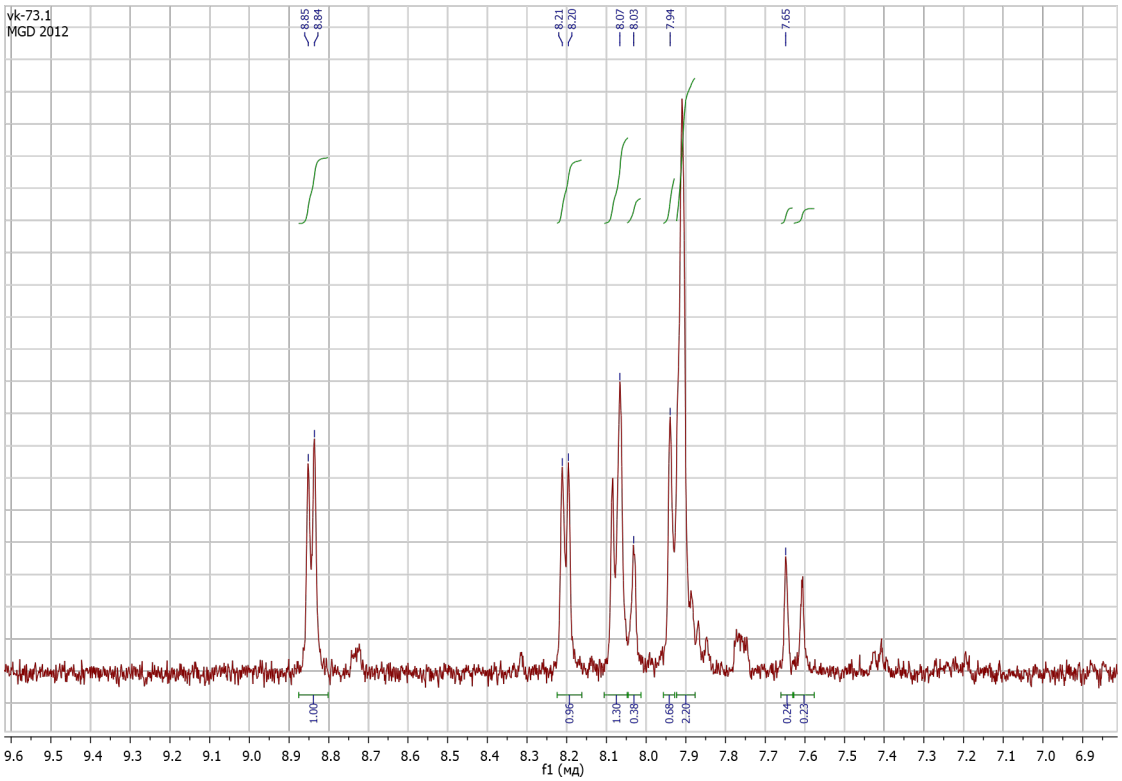


Рис. 1. *^{1}H ЯМР спектр олигофенилена (2)*

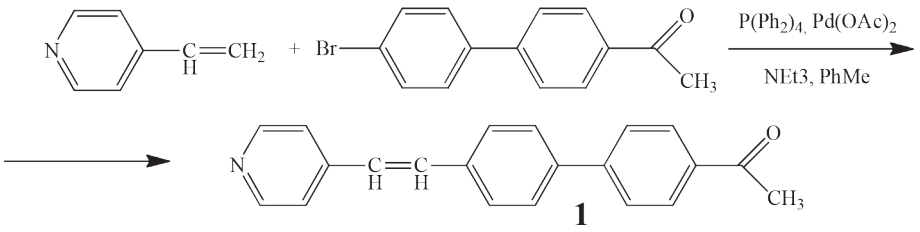


Схема 1. *Получение 1-(4'-(2-(пиридин-4-ил)винил)-[1,1'-бифенил-4-ил)этанона (**1**)*

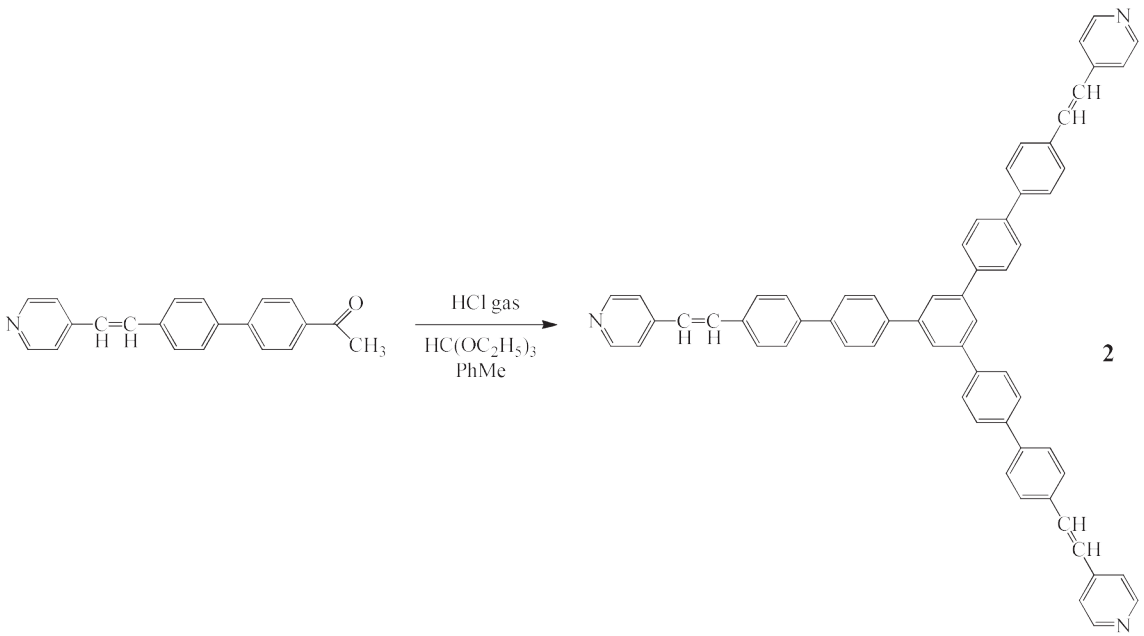


Схема 2. *Получение разветвленного олигофенилена (**2**)*

ческие сдвиги, относящиеся к изолированному атому водорода в 1,3,5-тризамещенном бензольном кольце, вероятно, сливаются с сигналами общей сопряженной системы боковых ветвей олигомера.

В дальнейшем планируется исследование данного звездообразного соединения методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и флюрометрии. Так как предполагается, что олигофенилен будет излучать свет в сине-фиолетовой области видимого спектра.

Область применения – оптоэлектроника.

Список литературы

1. *Heck R. F. // Organic Reactions, 2004. – V. 27. – P. 345–390.*
2. *Нурмухаметов Р. Н., Шаповалов А. В., Сергеев А. М., Ковалев А. И., Кушакова Н. С., Хотина И. А. // Журнал прикладной спектроскопии, 2011. – Т. 78. – № 3. – С. 369–377.*
3. *Xue Z., Finke A. D., Moore J. S. // Macromolecules, 2010. – V. 43. – № 22. – P. 9277–9282.*

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА КИСЛОРОДОМ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕНОК РЕАКТОРА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А. В. Лещик
Научный руководитель – д.х.н., главный научный сотрудник С. В. Кудряшов
ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055 Россия, г. Томск, пр-т. Академический 4, ms.leshzchik7@mail.ru

В предыдущей работе по окислению бензола воздухом в плазме барьерного разряда (БР) [1] продемонстрировано влияние температуры стенок реактора на конверсию и состав продуктов реакции (фенолы). Данная работа является продолжением исследования по изучению зависимости конверсии и селективности образования продуктов реакции окисления бензола от температуры стенок реактора. Теперь в качестве окисляющего газа выбрали кислород. Результаты исследования будут полезны при моделировании плазмохимических процессов с участием углеводородов, в том числе для разработки технологий конверсии углеводородсодержащего сырья с применением плазмохимии.

Температуру стенок реактора варьировали в диапазоне от 10 °С до 40 °С. Подробная схема установки представлена в работе [2].

Конверсия бензола при окислении кислородом рассчитана за один проход исходной смеси через газоразрядный промежуток реактора. При изменении температуры стенок реактора с 10 °С до 40 °С конверсия бензола возрастает с 0,2 % мас. до 0,4 % мас., что соответствует энергозатратам 45 и 27 кВт·ч/кг.

Установлено, что при окислении бензола кислородом содержание фенола и пирокатехина в смеси практически не изменяется. Увеличение температуры окисления бензола кислородом приводит к росту содержания гидрохинона в смеси продуктов реакции на 8 % мас. (рис. 1).

Показано, что контроль температуры стенок реактора при окислении бензола кислородом в плазме БР целесообразен для управления селективностью образования продуктов реакции.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWRN-2021-0003).

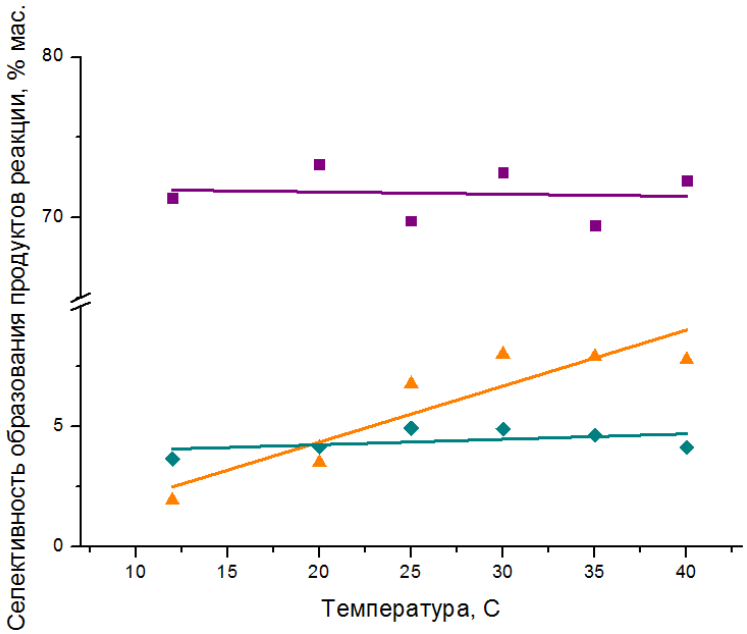


Рис. 1. *Зависимость содержания фенола, пирокатехина и гидрохинона в смеси продуктов окисления бензола от температуры реактора при его окислении кислородом в БР*

■ – содержание фенола в смеси продуктов реакции, ▲ – содержание гидрохинона в смеси продуктов реакции, ♦ - содержание пирокатехина в смеси продуктов реакции.

Список литературы

1. *А. В. Лещик, А. Н. Очередько, С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Т. В. Петренко // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2022. – № 27. – С. 54–62.*
2. *А. Н. Очередько, С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, А. В. Лещик // Химия высоких энергий, 2022. – Т. 56. – № 4. – С. 300–304.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 7-ТРИФТОРАЦЕТИЛ-БИЦИКЛО-[3,2,1]-ДЕК-1-ЕНА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

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

Дициклопентадиен, являющийся побочным продуктом нефтехимической промышленности, используется для получения полидициклопентадиена (ПДЦПД). ПДЦПД представляет собой полимер сетчатой структуры, получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла. Полидициклопентадиен – полимерный материал, обладающий высокой ударной прочностью, термостойкостью и высокой стойкостью к химически агрессивным средам [1]. Полимеры ДЦПД характеризуются отличными электроизоляционными свойствами. Использование в реакциях сополимеризации различных добавок позволяет улучшить физико - механические характеристики и расширить диапазон свойств [2, 3].

Сополимеры, полученные введением фторированных соединений, благодаря их повышенной прочности и низкому коэффициенту трения, а также устойчивостью к жестким условиям, используются в качестве конструкционного материала для изготовления различных деталей. Также сополимер может составить конкуренцию изделиям из металла, так как он легче, долговечнее, не поддается коррозии, а также позволит вовлечь в производство побочный продукт нефтехимической промышленности – дициклопентадиен [4].

Целью данной работы является исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена и трифторуксусной кислоты, очистка и анализ полученного продукта, осуществление сополимеризации мономера с дициклопентадиеном.

Работа осуществляется в несколько этапов. Изначально получают эфир на основе ДЦПД и трифторуксусной кислоты. Синтез проводится при температуре от 0 до 10 °С и постепенном

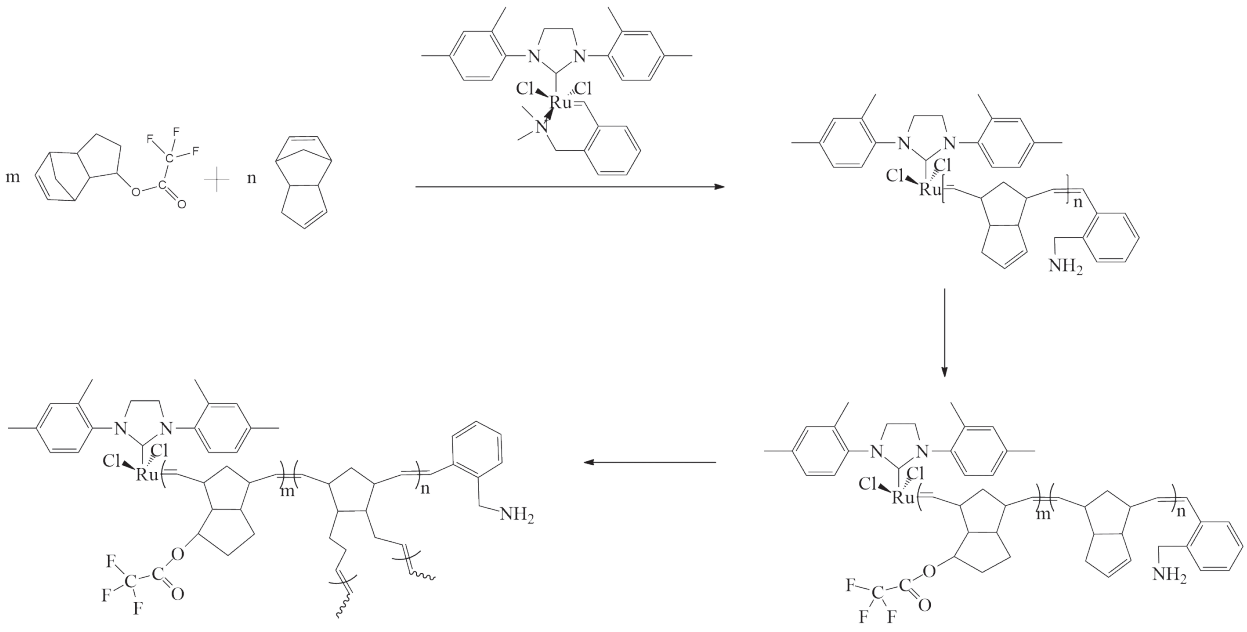


Рис. 1. *Предполагаемый реакции механизм прочностью сополимеризации*

дозировании кислоты в течение всего времени проведения процесса. Выход продукта составляет порядка 70 %. Исследование мономера проводилось методами ЯМР-^{1}H, ЯМР-^{19}F и ИК – спектроскопии.

Сополимеризация ДЦПД и полученного фтор-соединения протекает по механизму ROMP-полимеризации (метатезисная полимеризация с раскрытием цикла) в присутствии катализатора Ховейды-Граббса 2-го поколения. Катализаторы Граббса позволяют проводить реакции полимеризации в мягких условиях, их каталитическая активность не снижается под воздействием воздуха, влаги и при хранении на воздухе в течение нескольких недель не наблюдается разложения [5].

Предполагаемый механизм реакции представлен на рисунке 1.

В результате реакции получается термореактивный полимер. Был снят ИК-спектр полученного сополимера с целью исследования его свойств.

Список литературы

1. *Манзюк К. Е. Синтез перфторэфиров дициклопентадиена // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера. В 2 томах. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск.: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 261–262.*
2. *Зайкова А. Г. Изучение трибологических свойств сополимера дициклопентадиена и ди(1H, 1H, 7H-перфторгептил)малеата // Актуальные проблемы науки и полимерах, 2020. – С. 20.*
3. *Афанасьев В. В. Перспективные каталитические процессы метатезисной полимеризации дициклопентадиена для получения нового класса полимерных и полимер-композитных матер материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2019. – № 1. – С. 20–31.*
4. *Toyoko Imae. Fluorinated polymers // Volume 8, Issue 3, 2003. – P. 307–314.*
5. *Sanford M. S., Love J. A., Grubbs R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts // J. Am. Chem. Soc., 2001. – V. 123. – P. 6543–6554.*

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИНА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И ТИОЛОВ

З. А. Матвеев[1], Б. Ч. Холхоев[1], К. Н. Бардакова[2,3], А. Н. Никишина[1,4], Ю. М. Ефремов[3], П. С. Тимашев[2,3], В. Ф. Бурдуковский[1]

Научный руководитель – д.х.н., доцент В. Ф. Бурдуковский

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

[2]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
108840, Россия, Троицк, Москва, ул. Пионерская, 2

[3]Институт регенеративной медицины
Первый Московскийгосударственный медицинский университет
119991, Россия, Москва, ул. Трубецкая, 8–2

[4]Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова
670000, Россия, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Полибензимидазолы (ПБИ) являются важным классом гетероцепных полимеров, которые характеризуются высокой термостойкостью и механической прочностью. Вследствие повышенной жесткости и сильного межмолекулярного взаимодействия ПБИ свойственна низкая деформируемость в области температур размягчения и текучести, что вызывает трудности их переработки в изделия традиционными методами.

С этих позиций большой интерес представляют технологии 3D-печати, которые позволяют значительно ускорить и упростить процесс формирования структур со сложной геометрией. Наиболее привлекательной технологией 3D-печати является DLP (Direct Light Processing), ввиду высокой точности построения изделия и доступностью принтеров на рынке. Состав большинства коммерческих фотополимерных композиций для данной технологии печати основан на соединениях, содержащих (мет)акрилатные группы. Недостатками подобных композиций является чувствительность к присутствию влаги и кислорода воздуха, которые ингибируют процесс полимеризации. В последние годы все большее внимание привлекают фоточувствительные композиции, представляющие собой смеси полифункциональных енов и тиолов, способные образовывать сшитые трехмерные структуры за счет тиол-еновой полимеризации, которые лишены указанных недостатков.

Принимая во внимание все вышеизложенное, в данной работе было предложено использовать в качестве поли-функционального енового компонента фоточувствительных композиций N-аллил-функционализированного поли(2,2'-(п-оксидифенилен)-5,5'-дибензимидазол)а (АОПБИ). АОПБИ получали последовательным воздействием на поли(2,2’-(п-оксидифенилен)-5,5’-дибензимидазол) (ОПБИ) сначала NaH, а затем аллилбромидом. Подтверждение успешной химической модификации ОПБИ осуществляли методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре АОПБИ отсутствуют полосы поглощения при 3340 $см^{-1}$ и 3020 $см^{-1}$, которые соответствуют N-H группе, также происходит увеличение интенсивности пика поглощения связи C–N при 1400 $см^{-1}$. В ^1H ЯМР-спектре синтезированного АОПБИ присутствуют сигналы при ~ 4,95 ($–N–CH_2–$), ~ 5,20 и ~ 6,00 м. д. ($–CH=CH_2$), подтверждающие наличие аллильных групп, в то время как, резонанс NH-групп бензимидазольных циклов исходного ОПБИ отсутствует. Полученные данные позволяют утверждать, что замещение атома водорода в бензимидазольных циклах аллильными группами достигает 100 %.

Далее на основе синтезированного АОПБИ были получены тиол-еновые фотополимерные композиции. В качестве тиольных компонентов использовались тетракис(3-меркаптопропионат) пентаэритрит, этиленгликоль димеркаптоацетат и 1,3-димеркаптобензол. Помимо основных компонентов в состав фотополимерной композиции входили Irgacure 819 – фотоинициатор, обеспечивающий инициирование тиол-еновой полимеризации на длине волны DLP 3D-принтера (405 нм), и гидрохинон – ингибитор фотополимеризации, повышающий точность печати. В качестве растворителя использовался N-метил-2-пирролидон.

Из полученных фоточувствительных композиций могут быть сформированы изделия, соответствующие исходной компьютерной 3D-модели. Согласно данным ТГА, полученные материалы демонстрируют высокую термостойкость, которая составляет более 350 °C в зависимости от используемого тиольного компонента. Полученные напечатанные объекты демонстрируют высокую прочность на разрыв (80–165 МПа) и в некоторых случаях превосходят по данному показателю исходный ОПБИ. По данным ДМА температура стеклования сшитых полимеров находится в интервале от 140 °C до 220 °C. Из полученных данных можно заключить, что тиол-еновые материалы на основе АОПБИ демонстрируют высокие показатели механической прочности и термостойкости, что предполагает их использование в сфере 3D-печатных инженерных пластиков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10011.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАА С КАТИОННЫМ ПАВ ПО ИЗМЕНЕНИЮ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Д. А. Моисеенкова, П. К. Крисанова, К. А. Потешкина
Научный руководитель – д.т.н., профессор кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности Л. Ф. Давлетшина

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, com@gubkin.ru

Водные растворы полимеров нашли широкое применение в современном мире [1]. Одним из самых распространенных водорастворимых полимеров является анионный полиакриламид (ПАА). ПАА такого типа обладают способностью значительно увеличивать вязкость раствора при небольших концентрациях.

Известно, что на физико-химические свойства водных растворов ПАА могут влиять различные факторы. При исследовании систем на основе гидрофобно-модифицированного ПАА и ПАВ [2] наблюдается изменение как реологических свойств, так и межфазного натяжения растворов, что часто связывают с межмолекулярными взаимодействиями цепочек полимера и молекулами ПАВ и, как следствие, образованием их ассоциатов.

Важным параметром ПАА является время его растворения в воде. Было обнаружено, что введение в водный раствор анионного ПАА небольших количеств (0,01 % масс.) катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) способствует значительному ускорению (примерно в два раза) процесса растворения полимера.

В работе исследовался механизм взаимодействия КПАВ (лаурилтриметиламмонийбромида, 99,00 % масс.) и высокомолекулярного анионного ПАА по оценке изменения значения межфазного натяжения. Измерение проводилось методом висящей капли на границе с н-октаном на приборе Dataphysics OCA 15 Plus. Результаты представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

Из результатов видно, что при смешении ПАВ с раствором полимера межфазное натяжение уменьшается (таблица 1) в сравнении с водным раствором ПАВ той же концентрации (рисунок 1). Это можно объяснить совместной адсорбцией полимерной цепи и молекул ПАВ на межфазной границе в силу их возможного агрегирования между собой [3]. С увеличением концентрации ПАВ выше 0,1 % масс. наблюдается увеличение межфазного натяжения и помутнение раствора. При последующем увеличении концентрации ПАВ до 0,5 % масс. наблюдается

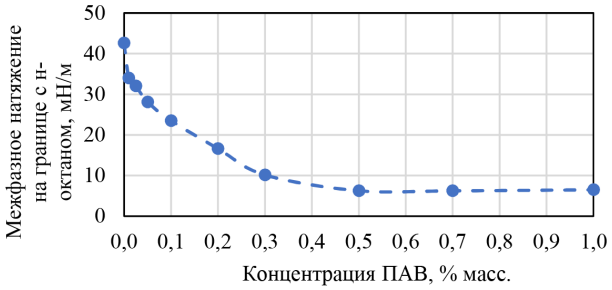
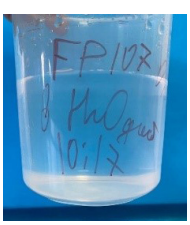
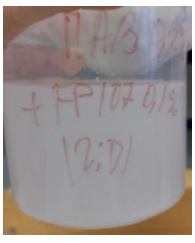


Рис. 1. *Зависимость межфазного натяжения водных растворов КПАВ на границе с н-октаном от концентрации*

Таблица 1. Внешний вид и межфазное натяжение водных растворов ПАА 0,1 % масс. с добавкой ПАВ в различных концентрациях

ПАВ, % масс.	0	0,01	0,1	0,2	0,5
Внешний вид					
	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор	Опалесцирующий	Мутный раствор	Осадок
σ (н-октан), мН/м	40,29	20,57	5,49	10,90	–

выпадение крупнодисперсного осадка, что подтверждает увеличение степени взаимодействия полимера с ПАВ.

Для более детального рассмотрения процесса ассоциации планируется изучение реологических свойств данных систем.

Список литературы

1. *Силин М. А. Химические реагенты и технологии для повышения нефтеотдачи пластов. – М: ИЦ РГУ нефти и газа, 2015. – 146 с.*
2. *Роговина Л. З., Васильев В. Г., Матвеенко В. Н., Чурочкина Н. А., Пряхина Т. А., Хохлов А. Р. // Высокомолекулярные соединения, 2007. – Т. 49. – № 12. – С. 2173–2181.*
3. *Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М: Лаборатория знаний, 2020. – 531 с.*

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

А. Д. Мочалов, А. Е. Галышева, Е. С. Елькин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, adm25@tpu.ru.

В условиях хранения, эксплуатации и переработки полимерные материалы и изделия из них подвергаются комбинированному воздействию таких факторов, как свет, тепло, кислород воздуха, перепады температур. Для увеличения срока службы в полимер вводят специальные добавки (стабилизаторы), замедляющие старение. Стабилизаторы на основе фенолов более доступные, дешевые, обладают малой токсичностью и высокой ингибирующей активностью по сравнению с другими добавками. Фенолы способны к разрыву O–H связи с образованием феноксильных радикалов, которые способны реагировать с активными свободными радикалами, благодаря чему многие фенолы являются эффективными ингибиторами радикальных процессов.

Цель данного исследования заключалась в анализе способов получения терпенофенолов для выбора наиболее эффективного метода.

Синтез терпенофенолов заключается в алкилировании фенолов различного строения. Терпенофенолы могут быть получены при взаимодействии фенолов с легкокипящей фракцией скипидара (температура кипения 155–162 °C), содержащей в основном a-, β-пинены, камфен. Алюминийсодержащие катализаторы, например, феноляты алюминия, обладают наибольшей селективностью орто-алкилирования фенольных соединений [1]. Также в качестве катализатора могут быть использованы минеральные кислоты, катиониты.

Реакции получения терпенофенолов представлены на рисунке 1.

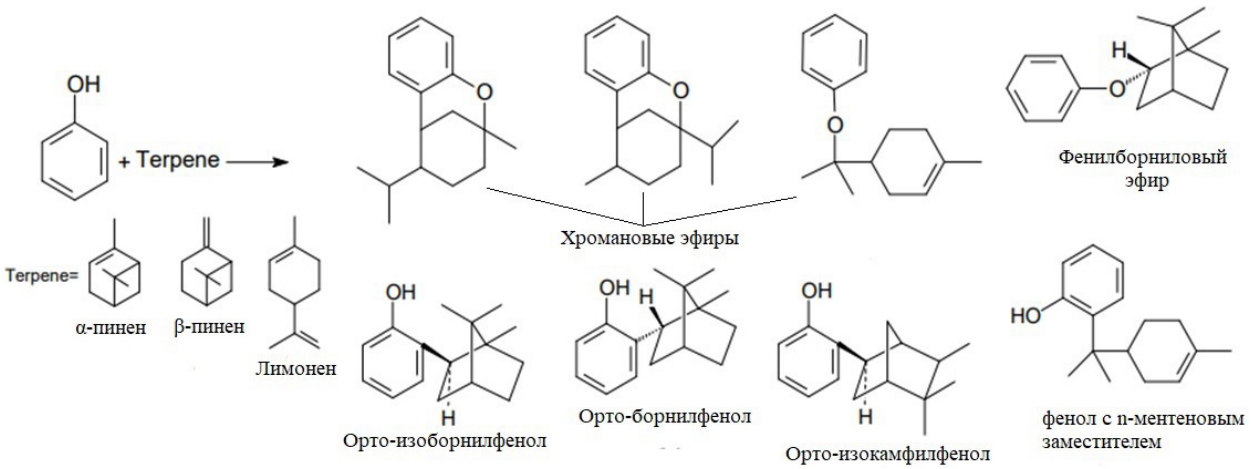


Рис. 1. *Получение терпенофенолов*

Терпеновые соединения отличаются склонностью к различным скелетным перегруппировкам. Применение терпенов в реакциях алкилирования позволяет получить большое количество терпенофенолов разного строения [2].

Изучив способы получения терпенофенолов [1–3] был проведен синтез с изменением методики в целях получения более эффективных пространственно затрудненных фенолов. Для получения дизамещенных терпенофенолов необходимо увеличивать количество легкокипящей фракции скипидара.

Далее реакционную массу охладили и провели анализ реакционной массы методом тонкослойной хроматографии. В качестве элюента использовали смесь бензол : ацетон (молярное соотношение 9 : 1). Хроматограммы проявляли в азотной и йодной камерах. Выяснили, что при УФ-излучении на хроматограмме не проявляются исходные реагенты и продукты реакции. По результатам анализа реакционной массы методом ТСХ установили, что реакция прошла не полностью.

Таким образом, проанализировав известные способы получения терпенофенолов, был выбран наиболее подходящий катализатор для синтеза терпенофенолов и подобраны условия тонкослойной хроматографии для контроля реакции.

Список литературы

1. *Патент № 99104480 Российская Федерация, МПК C07F 19/00 (2000.01), C07C 39/06 (2000.01), B01J 31/02 (2000.01) Комплексы феноксии- и ортоалкилфеноксиалюминий-висмута, способы их получения и применение их вкачестве катализаторов орто-алкилирования фенола или орто-алкилфенола олефинами: № 99104480/04: заявл. 15.03.1999: опубл. 20.01.2001 / Гершанов Ф. Б., Гильмутдинов Г. З., Гильмутдинов В. З.; заявитель Гильмутдинов В. З.*
2. *Чукичева И. Ю. и др. // Химия растительного сырья, 2010. – № 4. – С. 63–66.*
3. *Патент № 2485090 Российская Федерация, МПК C07C 39/17 (2006.1), C07C 37/14 (2006.1), Способ получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола : № 2012117460/04: заявл. 26.04.2012: опубл. 20.06.2013 / Чукичева И. Ю. и др.; заявитель Институт химии Коми Научного Центра УО РАН.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПУТЁМ МОДИФИКАЦИИ ЛИГНИНА

Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник О. В. Ротарь
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru

Лигнин – биологический полимер природного происхождения, входит в число отходов целлюлозно-бумажного и гидролизного производств. Также он активно используют в производстве полимерных изделий, выдерживающих высокие температуры, применяющихся в литейном производстве, а также как доподнение в рецептуре противопригарных красок. Поэтому утилизации лигнина в связи с тем, что разработки безотходных и малоотходных производств в настоящее время является актуальной задачей.

Лигнин – вещество содержится в одеревеневших стенках растительных клеток и характеризуется неоднородностью неодинаковым распределением.

Простыми в рецептуре и экономически выгодными способами выделения лигнина является сернокислый и щелочной, поэтому именно методы стали основой эксперимента. Экспериментальная часть проводилась согласно учебному пособию [2].

Для получения серосодержащего полимера на основе лигнина в присутствии щелочи необходимо соединить лигнин и серу в разных соотношения: 1 : 2 (в двух образцах) и 1 : 1/2 (в третьем образце). Затем нужно добавить 8 % водный раствор щелочи (гидроксида калия). И в течении

3 часов нагреть до температуры 280 °С. По истечению времени реакционную массу остудить. Полученный полимер отфильтровывать и промыть водой для удаления в осадке оставшейся серы.

Для получения серосодержащего полимера на основе лигнина в присутствии серной кислоты необходимо соединить лигнин и серу в разных соотношения: 1 : 2 (в двух образцах) и 1 : 1/2 (в третьем образце). Далее добавить 20 % серную кислоту. И в течении 2,5 часов нагреть до температуры 280 °С. По истечению времени реакционную массу остудить. Полученный полимер отфильтровывать и промыть водой для удаления в осадке оставшейся серы, затем высушить. Модифицированный лигнин представляет собой порошок коричневого цвета, в воде не растворяющийся и в органических растворителях. В таблице 1 представлены выходы полимера в зависимости от метода выделения лигнина. Полученный полимер является термостабильным, температура размягчения составляет 450–500 °С.

Таким образом, в работе была проведена химическая модификация лигнина элементарной серой получен термостабильный полимер. Особенности полученного полимера, состоящего из лигнина модифицированного серой, стали началом для создания новой сорбционной технологии ликвидации нефтезагрязнения, которая является простой в использовании, выгодной как с экономической, так и с экологической точки зреня. Были предложены методики исследования.

Таблица 1. Зависимость выхода лигнина от способа выделения

Метод	Выход, г	Температура размягчения, °С
Щелочной	0,571	450
Кислотный	0,962	500

Список литературы

1. *Юрьева М. Д. Назарова Ю. И. «Получение термостабильных полимеров путём модификации лигнина», Сборник материалов конференции. Том II, 2022. – 286 с.*
2. *Оболенская А. В «Химия лигнина» учебное пособие. – Санкт-Петербург, ЛТА, 1993. – 80 с.*
3. *А. И. Смирнова, Е. Ю. Демьянцева «Переработка и применение полимеров. Лигнины: Получение. Свойства.», учебное пособие, 2021, ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 98 с.*
4. *Арбузов В.В. «Композиционные материалы из лигнинных веществ.», учебное пособие. – Москва, Экология, 1991. – 208 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРАМИДА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

А. Н. Никишина[1,2], Б. Ч. Холхоев[2,3], А. Матвеев[2]

Научный руководитель – д.х.н., доцент В. Ф. Бурдуковский[2]

[1]Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, Россия, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

[2]Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, alenaniknikishina@yandex.ru

На сегодняшний день одним из направлений технологического прорыва являются аддитивные методы (3D-печать), которые представляют собой один из методов переработки полимеров и получения изделий в целом. Сегодня известно большое количество способов 3D-печати, но одним из широко используемых и доступных является DLP, в основе которого лежит послойное отверждение жидкой фотополимерной смолы с помощью светодиода. Однако применения 3D-печати ограничено в высокотехнологичных отраслях из-за того, что фотополимерные смолы обычно состоят из акриловых и метакриловых кислот. Для улучшения характеристик получаемых изделий в работах [1, 2] была продемонстрирована простая оригинальная возможность путем добавления, в фотополимерную смолу предварительно синтезированного полимера получать изделия с более высокими эксплуатационными свойствами. Продолжая исследования в этом направлении, в докладе показаны результаты по использованию в качестве полимерной

матрицы ароматического полиамида, а именно поли-мета-фениленизофталамида. На его основе которого разработана фотополимерная смола, состоящая из триэтилакрилизоцианурата, который способен УФ-трехмерно полимеризовываться, активного растворителя – N,N-диметилакриламида, способного так же УФ-полимеризовываться и фотоинициатора Irgacure 819.

Для полученной смолы был установлен оптимальный состав, благодаря которому изделие имеет высокую скорость печати и высокие эксплуатационные характеристики. Условия печати для разработанной смолы были установлены с использованием широко доступного коммерческого DLP 3D-принтера Anycubic Photon Mono (Китай). Так для оптимальной быстроты изготовления, качества получаемого изделия и лучшей адгезии к поверхности «столика» принтера первый слой экспонировали в течение 15, а последующие 10 секунд. По данным термогравиметрического анализа материал демонстрирует термостойкость практически до 350 °C, дальнейший нагрев приводит к быстрой одностадийной деструкция в интервале 377–462 °C с образованием кокса в количестве 11 % от исходной массы. Согласно данным динамического механического анализа температура стеклования составляет 129,8 °C, судя по кривой тангенса угла механических потерь компоненты фотополимерной смолы являются термодинамически хорошо совместимыми, что косвенно проявляется также в механических свойствах напечатанного изделия. Модуль упругости полученного образца составляет 3,6 ГПа, а прочность при изгибе 159,9 МПа.

Таким образом, разработанная фотополимерная смола на основе ароматического полиамида и триэтилакрилизоцианурата позволяет легко и быстро, с использованием широко доступных DLP 3D-принтеров, изготавливать тепло- и термостойкие изделия с высокими механическими характеристиками и заданной сложной геометрической формы (см. рис. 1). Важно отметить, что по комплексу свойств получаемые изделия практически не уступают изделиям, полученным традиционным способом – литьем или прессованием.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-00918.

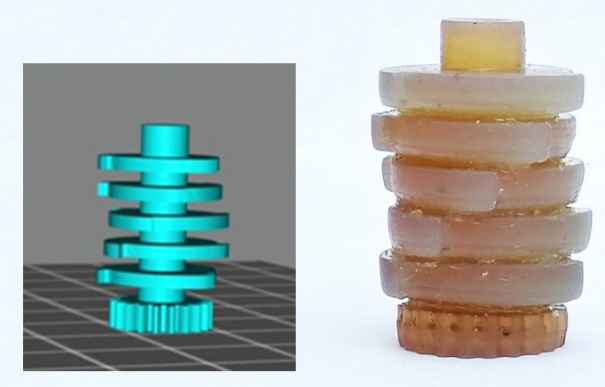


Рис. 1. *Воспроизведение компьютерной модели «Коленчатый вал»*

Список литературы

1. *Bardakova K. N. // Advanced Materials Technologies, 2021. – V. 7. – I. 1. – P. 2100790.*
2. *Kholkhoev B. Ch. // Mendeleev Communications, 2019. – V. 29. – № 2. – P. 223–225.*

ПОЛИМЕРНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Е. П. Никулина, А. А. Носкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, epn4@tpu.ru

Полимерные матрицы могут сорбировать вещества разнообразной природы. Использование матриц в качестве индикаторного чувствительного элемента достаточно эффективно, так как они имеют высокую сорбционную способность и хорошие оптические свойства. Из-за отсутствия собственной окраски и прозрачности облегчается визуальная и аналитическая оценка цвета сорбента после его контакта с определяемым элементом на матрице [1]. Полиметилметакрилат (**ПММ**) обладает высокой прозрачностью, в отличие от большого количества пластиков, а также обладает светопропусканием в широком диапазоне (от УФ до ближней части

ИК-спектра), поэтому как нельзя лучше подходит для сорбции различных соединений и позволяет использовать спектрофотометрический метод для их определения в дальнейшем [2].

Цель настоящей работы заключается в разработке методики твердофазного спектрофотометрического определения красителей фиолетового К (**ФК**) и родамина С (**РС**), входящих в состав ртутьорганических пестицидов, в водных средах.

Спектры поглощения водных растворов красителей характеризуются широким максимумом при длине волны 450–590 и 430–640 нм для РС и ФК соответственно. Предварительные эксперименты показали, что при сорбции красителей из растворов на матрицу их максимумы поглощения фиксируются на той же аналитической длине волны.

При исследовании влияния pH раствора красителей на их иммобилизацию в ПММ выявили, что наиболее максимальное количество сорбируется в кислой среде с четко выраженными максимумами в видимой области спектра при λ_{max} = 550 и 585 нм для РС (рис. 1) и ФК соответственно.

Поскольку максимумы поглощения в растворе и в полимерной фазе наблюдаются при одинаковых значениях длины волн, то можем сделать вывод об образовании в них соединений одного и того же состава. Исходя из этого, предполагаем схожесть свойств используемых реагентов в растворе и полимерной матрице, поэтому уместно использование известных закономерностей протекания соответствующих реакций в растворе.

На интенсивность окраски матрицы влияет время сорбции, оптимальное значение которого по экспериментальным данным составляет 45 мин для обоих красителей в кислой среде, когда визуально наблюдается изменение окраски ПММ от бледно-розового до ярко-розового для РС (рис. 2) и от бледно-фиолетового до ярко-фиолетового для ФК.

Методика была апробирована на анализе ртутьорганического пестицида гранозан, в состав которого входят: этилмеркурхлорид, краситель (РС или ФК), тальк, минеральное масло.

Эксперименты показали, что основные и дополнительные компоненты препарата не оказываю мешающего влияния на определение красителей, при этом оказалось возможным одновременного определения ртутьорганического соединения и красителей, при условии предварительной модификации ПММ дитизоном.

Данный вид анализа может быть использован для контроля производства препаратов ртути, содержащих синтетические красители, в лабораторных и полевых условиях.

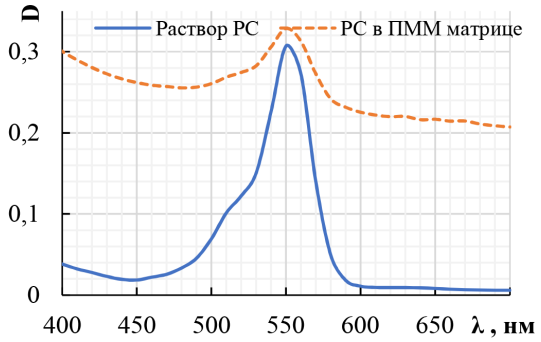


Рис. 1. *Спектры поглощения РС в ацетатном буфере и ПММ (после иммобилизации красителя)*



а б

Рис. 2. *Образцы ПММ с красителем РС на чистой (а) и модифицированной дитизоном (б) матрице (15, 30, 45 и 60 минут)*

Список литературы

1. *Серова В. Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография / В. Н. Серова; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 540 с.*
2. *Гудимов М. М. Органическое стекло / М. М. Гудимов, Б. В. Перов. – М.: Химия, 1981. – 216 с.*

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А. В. Оконешникова
Научный руководитель – м.н.с. лаб. «Полимерные композиты для Севера» С. Н. Данилова
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова»
677000, anasema2003@mail.ru

Ввиду эксплуатации техники и технологического оборудования в регионах Арктики, Сибири, Дальнего Востока и в особенности Республики Саха (Якутия) в уникальных климатических условиях существует необходимость в нового класса материалов, способных выдерживать экстремально низкие температуры. Известно, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) подходить для изготовления полимерных материалов (ПМ), применяемых в промышленности для изготовления деталей узлов трения и уплотнительных элементов техники. Это обусловлено его уникальными функциональными свойствами, такими как прочность, ударостойкость, износостойкость, агрессивостойкость и отличные самосмазывающиеся свойства [1].

Целью работы является исследование свойств и структуры полимерных материалов на основе СВМПЭ в зависимости от его молекулярной массы.

В данной работе сравнение ПМ, изготовленных из разных марок: GUR-4022 с молекулярной массой $5{,}0 \cdot 10^6$ г/моль, GUR-4130 с молекулярной массой $6{,}7 \cdot 10^6$ г/моль и GUR-4150 с молекулярной массой $8{,}7 \cdot 10^6$ г/моль производства Celanese Corporation; п.И510Н с молекулярной массой $4{,}8 \cdot 10^6$ г/моль и п.517 с молекулярной массой $5{,}0 \cdot 10^6$ г/моль производства ООО «Тинол» (Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук).

Образцы для исследований перерабатывали методом горячего прессования [2]. Механические исследования проведены на разрывной машине Autograph AGS-J. Триботехнические характеристики определены на универсальном трибометре UMT-3. Исследования структуры СВМПЭ проведены с применением ИК-спектроскопии, санирующего электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа.

По результатам проведенных исследований установлено, что СВМПЭ марок GUR-4130, GUR-4150 и п.517 в отличие от марок GUR-4022 и п.И510Н обладают высокими значениями прочности при растяжении и при сжатии. Это обусловлено особенностью морфологии порошков СВМПЭ, которая состоит в образовании сферолитов при самосборке макромолекул. При этом с увеличением молекулярной массы полимера наблюдается формирование менее совершенных сферолитных образований, что свидетельствует об аморфизации полимера и уменьшении значения степени кристалличности.

Установлено, что СВМПЭ с низкой молекулярной массой марки п.И510Н по сравнению с остальными марками отличается высоким значением относительного удлинения при разрыве, которая достигает до 459 %, низкими значениями энтальпии плавления и степени кристалличности. Кроме того, этот ПМ отличается интенсификацией процессов изнашивания при трении, что свидетельствует о протекании интенсивных трибоокислительных процессов, приводящее к высоким значениям скорости массового изнашивания.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о том, что СВМПЭ российского производства марки п.517 не уступает аналогам производства Celanese Corporation по упруго-прочностным и трибологическим свойствам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2021-0016.

Список литературы

1. *Галибеев С. С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы [Текст] / С. С. Галибеев, Р. З. Хайруллин, В. П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета, 2008. – № 2. – С. 50–55.*
2. *Дорофеев Ю. Г. Технологии горячего прессования и деформирования порошковых заготовок [Текст] / Ю. Г. Дорофеев, В. Ю. Дорофеев // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: История, достижения, перспективы, 2010. – С. 85.*

ВЛИЯНИЕ ДИБОРИДА ТИТАНА TiB_2 НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А. Д. Петров, Н. Н. Лазарева
Научный руководитель – к.т.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лаборатории Н. Н. Лазарева
Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова
677000 г. Якутск, ул. Белинского, д. 58, aliksuper2001@mail.ru

Надежность машин и механизмов во многом зависит от работоспособности узлов трения их двигателей, трансмиссии, гидросистем и т.д. В настоящее время широко используются в данных узлах трения антифрикционные полимерные композиции, которые позволяют получать более износостойкие материалы. В связи с этим встает вопрос о разработке новых полимерных композиционных материалов с высокой износостойкостью. Целью данной работы является исследование влияния диборида титана на свойства и структуру политетрафторэтилена (ПТФЭ). Выбор диборида титана в качестве наполнителя для ПТФЭ обусловлен тем, что бориды тугоплавких металлов отличаются высокой твердостью, износостойкостью, тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, тепло- и электропроводностью, обладают очень высокой температурой плавления [1], что является одним из ключевых факторов при выборе наполнителей, т.к. температура переработки ПТФЭ довольно высокая и равна 375 °С.

Экспериментальная часть. В работе использован ПТФЭ марки ПН-90 (ГОСТ 10007-80) производитель АО «ГалоПолимер» (г. Кирово-Чепецк, Россия), со средним размером частиц 46 – 135 мкм. Диборид титана TiB_2 со средним размером частиц 10 мкм, был синтезирован в ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН» методом самовоспламеняющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Исходные компоненты смешивали друг с другом в лабораторной мельнице, затем формовали методом холодного прессования. Полученный монолит спекали в муфельной печи по выбранной программе до ~375 °С.

Спеченные образцы исследовали по деформационно-прочностным свойствам, а также исследовали износостойкость, коэффициент трения и поверхность композитов после фрикционного нагружения методом ИК-спектроскопии.

В ходе экспериментальных исследований показано, что с повышением содержания TiB_2 предел прочности при растяжении и сжатии, а также плотность композитов остается на уровне нативного ПТФЭ, а относительное удлинение при разрыве и модуль упругости композитов заметно снижаются. Кроме того, наполнение диборидом титана способствовало улучшению триботехнических характеристик ПТФЭ, так износостойкость повысилась до 62 раз при содержании 0,5 мас. % диборида титана по сравнению с исходным ПТФЭ.

В ходе исследования композитов на ИК-спектрометре установлено, что при добавлении диборида титана в ПТФЭ появляются пики, отвечающие CH_2-группам (рис. 1). Кроме того, выявлено, что на поверхности трения ПКМ, наполненного 0,5 мас. % TiB_2 появляются полосы поглощения, отвечающие ассоциатам гидроксильных групп (3250 $см^{-1}$) и ионам солей карбоновых кислот (1650 и 1487 $см^{-1}$).

Образование окисленной поверхности у данного композита объясняет его высокую износостойкость по сравнению с композитами, содержащими 0,1 и 0,25 мас. % наполнителя.

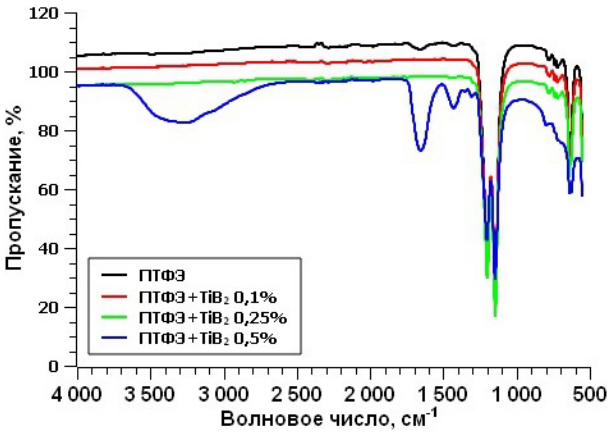


Рис. 1. *ИК- спектры образцов после трения в зависимости от содержания TiB_2*

Список литературы

1 *Рогов В. А., Соловьев В. В., Копылов В. В. Новые материалы в машиностроении. – М.: РУДН, 2008. – 324 с.*

СИНТЕЗ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Е. А. Подхомутников, М. В. Власов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. И. Бондалетова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, eap58@tpu.ru

Полимерные материалы, используемые в современной промышленности, подвергаются воздействию внешних факторов, которые ухудшают их эксплуатационные характеристики и физико-химический свойства. Успешное решение задачи стабилизации может дать огромный экономический эффект, во многих случаях увеличение срока службы (хранения) материалов почти эквивалентно пропорциональному росту их производства. Наиболее распространена термоокислительная деструкция полимеров, в основе этого процесса старение под действием температуры и кислорода воздуха. Дополнительное негативное воздействие на полимер оказывают озон, свет и радиация. Основной способ борьбы с термоокислительной деструкцией – применение специальных добавок: стабилизаторов (антиоксидантов) [1].

Целью данной работы является разработка способа синтеза стабилизаторов из фенолов путём их алкилирования пиненами, выделенными из скипидара.

Скипидар – многокомпонентная жидкая смесь терпенов и терпеноидов, получаемых из смол хвойных деревьев (живицы), и содержащая 70–80 % пиненов. Пинéн – бициклический терпен (монотерпен) состава $C_{10}H_{16}$ [2]. Известны 3 изомера, отличающихся положением двойной связи (рис. 1).

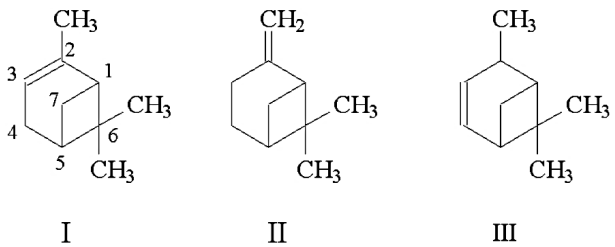


Рис. 1. *Структурные формулы пиненов*

I – α-пинен, II – β-пинен, III – γ-пинен

Для выделения узкой фракции терпенов из скипидара была проведена фракционная перегонка в интервале температур: от начала (150 °С) до конца кипения (180 °С). Установлено, что основная часть терпенов отгоняется в интервале температур (160–165 °С), что соответствует температуре кипения β-пинена.

Выделенную фракцию использовали для алкилирования фенола и о-крезола. Алкилирование фенола β-пиненом может быть проведено по следующей схеме 1.

Алкилирование фенола проводили при температуре 160–165 °С в течение четырёх часов. В качестве катализатора был использован катионит КУ-2-8, который был предварительно активирован по стандартной методике.

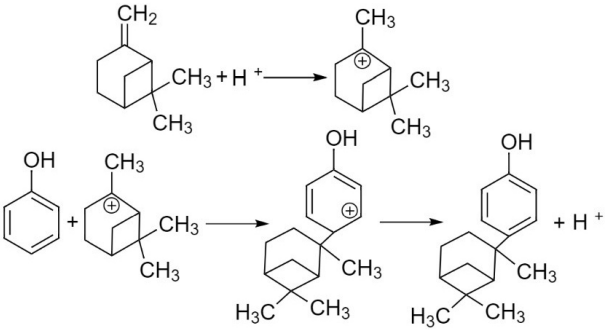


Схема 1.

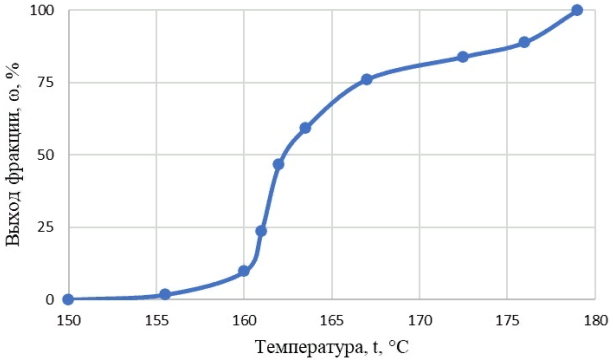


Рис. 2. *График фракционной перегонки скипидара*

После проведения синтеза разделили реакционную смесь на целевой и побочные продукты, которые были проанализированы методом газовой хроматографии.

В аналогичных условиях при температуре 195 °С проведено алкилирование о-крезола.

Список литературы

1. *Горбунов Б. Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – М.: Химия, 1982. – 368 с.*
2. *Сумароков В. П. Химия и технология переработки древесных смол. – М.; Л.: Гослесбумиздат, 1953. – 234 с.*

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ВКЛЮЧЕНИЕМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР

А. А. Псянчин, Е. М. Захарова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. П. Захаров
Уфимский университет науки и технологий
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, artps96@yandex.ru

Вторичная переработка пластмассовых изделий является наиболее экологичным методом утилизации отходов с возможностью создания термопластичных полимерных композитов, которые имеют улучшенные физико- и термомеханические свойства [1].

К перспективным неорганическим наполнителям для полипропилена (ПП) относят алюмосиликатные и полые стеклянные микросферы, они представляют собой стеклокристаллические шарики в основном светло-серого цвета, со сплошными непористыми стенками. По размеру алюмосиликатные микросферы (АСМ) делятся на три фракции: 1) от 50–100 мкм и соответствует 27,19 % всех частиц; 2) от 100–200 мкм 50,31 %; 3) более 200 мкм 22,5 %. Диаметр частиц полых стеклянных микросфер (ПСМ) варьируется от 15 до 55 мкм и также делится на три фракции: 1) от 10–15 мкм 6,66 %, 2) со средним размером частиц 35 мкм 33,3 %, 3) от 35 до 55 мкм 60 %. Включение частиц микросфер в состав полимерных композитов приводит к понижению веса материала за счет более низкой истинной плотности.

Для повышения совместимости неорганических наполнителей и полипропилена вводят специальные добавки на основе полиэтилена с привитым малеиновым ангидридом и силановыми соединениями, в связи с этим целью данной работы является изучение влияния совместителей на свойства полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением частиц микросфер.

Смешивание компонентов полимерных композитов проводили с помощью пластографа EC (Brabender) при температуре смешения 190 °С, скорость вращения роторов составляла 30 об/мин в течении 15 минут. В процессе получения образцов в камеру пластографа сначала подавался вторичный полипропилен, по истечению трех минут после того, как он полностью расплавился добавлялась смесь микросфер с совместителями.

Образцы для исследования физико-механических испытаний были отформованы на автоматическом гидравлическом прессе Auto MH-NE (Carver) при 190 °С и силе 5000 кгс.

При растяжении образцов на универсально-испытательной машине AGS-X (Shimadzu) было установлено, что добавление полиэтилена с сшитым малеиновым ангидридом приводит к повышению модуля Юнга полимерных композитов как с содержанием частиц АСМ и ПСМ. Максимальные значения модуля упругости для данных композитов составляют 2051 и 1788 МПа соответственно. Прочность при растяжении композитов вторичного полипропилена с 13 % мас. АСМ и с содержанием 1 и 5 % мас. совместителя повышается на 1,7 МПа и 3,4 МПа.

При добавлении 1 % мас. силанового совместителя модуль упругости практически не изменяется, при повышении концентрации до 5 %

мас. совместителя данный показатель увеличивается и для полимерного композита с включением частиц АСМ составляет 1674 МПа и 1543 МПа для композита с частицами ПСМ. Наибольшие показатели прочности при растяжении достигаются для композитов ПП с 13 % мас. АСМ при включении 1 % мас. силанового совместителя.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании данных образцов при статическом трехточечном изгибе, так введение малеинового совместителя приводит к повышению модуля Юнга и прочности полимерных композитов с включением как частиц АСМ, так и ПСМ. Максимальные значения модуля упругости составляют 1964 МПа и 1631 МПа соответственно.

Включение малеинового ангидрида и силанового совместителя приводит уменьшению стойкости образцов к напряжению с высокой скоростью сдвига и при включении 1 % мас. совместителей показатели ударной вязкости всех полимерных композитов в среднем понижаются на 12 %.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

Список литературы

1. *Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / пер с англ под ред В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – С. 860.*

ВЫБОР СУЛЬФИРУЮЩЕГО АГЕНТА В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2

А. В. Радионов
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avr32@tpu.ru

Катионообменные смолы марки КУ-2, благодаря наличию сульфогруппы, активно используются в промышленности для очистки сточных вод, а также в качестве катализатора этерификации, дегидратации спиртов, алкилирования и других химических реакций [1]. Данные катиониты получают путём прямого сульфирования сополимера. Исследование данного процесса и выбор оптимальных условий его проведения являются актуальными задачами современной химии.

Целью данной работы является исследование влияния сульфирующих агентов на эксплуатационную характеристику катионообменных смол – обменную ёмкость.

В качестве основного полимерного объекта для получения катионита был выбран сополимер стирола с дивинилбензолом, содержащий 8 % ДВБ. Для повышения полноты превращения необходимо предварительное набухание сополимера в растворителе. Сульфирующими агентами были выбраны концентрированная серная кислота в силу своей доступности и экономичности по сравнению с другими и хлорсульфоновая кислота, обладающая высокой активностью [2].

Условия проведения синтеза указаны в таблице 1. Взвешенную навеску сополимера и отмеренное количество растворителя загружали в трёхгорлую колбу с термометром, обратным холодильником и мешалкой. Содержимое колбы выдерживали при комнатной температуре, после чего избыток растворителя сливали. При непрерывном нагревании и медленном перемешивании в колбу по каплям приливали сульфирующий агент. По окончании реакции сульфированный сополимер отфильтровывали на воронке Бюхнера через фильтр из асбестовой ткани. Для предотвращения растрескивания гранул их промывали на фильтре растворами сульфирующего агента с уменьшающейся концентрацией.

Полученные катиониты представляют собой тёмно-жёлтые и коричневые гранулы сферической формы, обладающие химической стойкостью к щелочам, кислотам и органическим растворителям.

Таблица 1. Условия сульфирования и результаты исследования полученных катионитов

Сульфирующий агент	Серная кислота	Хлорсульфоновая кислота
Масса сульфирующего агента, г	36,7	35,3
Масса сополимера, г	5	5
Условия для набухания сополимера	40 мл хлороформа, 3 ч	40 мл хлороформа, 2 ч
Температура сульфирования, °С	90	80–85
Продолжительность сульфирования, ч	3	3
Статическая обменная ёмкость, мг-экв/г	4,6	5,1

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик ионообменной смолы является её обменная ёмкость, которая определяется количеством ионов, поглощенных 1 граммом ионита [3]. На основании данного показателя можно судить, насколько полно было проведено сульфирование. Обменная ёмкость была определена в статических условиях, прямым титрованием фильтрата смеси 0,1N раствора гидроксида натрия и 1 грамма сульфокатионита, выдержанной 24 часа.

В качестве титранта использовался раствор 0,1N соляной кислоты. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, синтезированные сульфокатиониты обладают статической обменной ёмкостью, которая соответствует ГОСТ 20298-74 (4,6–5,2 мг-экв/г). В силу высокой стоимости и химической агрессивности хлорсульфоновой кислоты, что может затруднить обеспечение безопасности производства, наиболее оптимальным сульфирующим агентом является концентрированная серная кислота. Однако стоит учитывать, что при проведении сульфирования серной кислотой температура должна поддерживаться не менее 90 °С из-за её меньшей активности, чем у хлорсульфоновой кислоты, а также более длительное набухание исходного сополимера.

Список литературы

1. *Ровкина Н. М. Химия и технология полимеров. Получение полимеров методами поликонденсации и полимераналогичных превращений. – СПб.: Лань, 2019. – 432 с.*
2. *Леонова М. В. Сульфирование: Практикум. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2005. – 57 с.*
3. *Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. – М.: Химия, 1978. – 184 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ ДИЕНОВ

Е. А. Резинкина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, проспект Ленина, 43, ear22@tpu.ru

Поиск альтернативного сырья, обладающего рядом характеристик обеспечивающих низкую стоимость, постоянно является актуальным вопросом в любом производственном процессе. На сегодняшний день быстрое развитие промышленности портативных электронных устройств, электромобилей и накопителей энергии требует увеличение удельной мощности и плотности энергии в литий-ионных батареях. Поэтому методы повышение плотности энергии коммерческих литий-ионных аккумуляторов являются важной темой исследований. Ключевым фактором, ограничивающим удельную мощность и удельную энергию аккумуляторов, является эффективность катодного материала.

Среди разных катодных материалов в последнее время все большее внимание производителей привлекает сера из-за более высокой теоретической удельной мощности, в том числе из-за теоретической удельной энергии

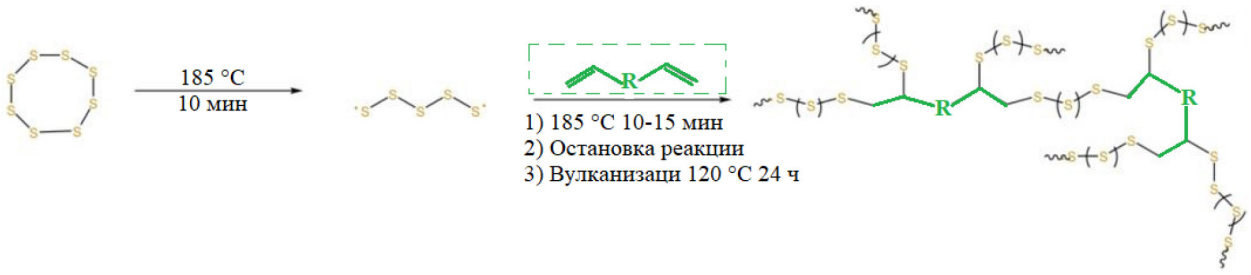


Рис. 1. *Схема вулканизации серы с использованием природных мономеров*

литий-серных батарей. К тому же, сера также обладает преимуществами: низкая стоимость, высокая безопасность, нетоксичность, широкое распространение в природе, сырьевая доступность. Помимо этих свойств, сера обладает очень низкой проводимостью и сложными электрохимическими свойствами.

Осложняют производственный выпуск литий-серных батарей значительные затраты на извлечение серы, а также её низкое использование при растворении полисульфида, быстрое снижение ёмкости и изменение объема серы во время процесса разряда – заряда.

Изготовление катода в форме композиционного материала серы с другими материалами, которые имеют хорошую проводимость – наиболее популярный метод решения приведенных ранее проблем. В том числе это могут быть пористые серо-углеродные материалы, соединения графена и серы и проводящие полимер, которые содержат серу.

Однако у полученных материалов есть и недостатки, которые связанны с плохим распределением пор по размерам, это влияет на количество содержание серы и, как следствие, на электрохимические характеристики литий-серных батарей. Чтобы решить эту проблему рекомендованно использовать пористый углеродный материалы с многоуровневой структурой микропоры – мезопоры и высокая удельная поверхность считается идеальной для катодных материалов литий-серных аккумуляторов.

В последние годы все большее внимание уделяется ограниченному запасу не возобновляемых источников сырья, что все чаще приводит исследователей к использованию возобновляемых источников сырья. В данной работе предлагается в качестве сырья для получения серосодержащих полимеров использовать терпены. Терпены являются производным изопрена, это позволяет получать из этого сырья полимеры с двойными связями в своем строении. После чего в полученные полимеры вводят серу с образованием трехмерной структуры, содержащей многоуровневые микро- и мезопоры.

В данной работе предлагается получать высокосернистые полимерные материалы с использованием принципа «обратной вулканизации», при этом в качестве диена использовать доступный в природе мирцен. Мирцен (или β-мирцен) – это терпен, часто встречающийся в очень ароматных травах и растениях, таких как тимьян, базилик, лавровый лист, манго, лимонник и хмель.

Для проведения синтеза серу предварительно нагревают до высокой температуры. При этом сера, под действием температуры, образует небольшие полимерные цепочки. Далее, к сере добавляют необходимое количество мирцена, который вступает практически в мгновенное взаимодействие с вулканизированной серой. Процесс останавливают за счет резкого охлаждения и затем помещают реакционную смесь на 24 часа на масляную баню для остаточной сшивки. Полученный полимерный материал извлекают и исследуют.

Список литературы

1. *Robert Dominko, Alen Vizintin Lithium sulfur batteries: Electrochemistry and mechanistic research // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2021.*
2. *Jared J. Griebel, Richard S. Glass, Kookheon Char, Jeffrey Pyuna // Progress in Polymer Science. 58, 2016. – P. 90–125.*
3. *Daohao Lia, Guojing Changa, Lu Zongb, Pan Xuec, Yu Wanga, Yanzhi Xiaa, Chao Laic, Dongjiang Yanga // Energy Storage Materials. 17, 2019. – P. 22–30.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИСУЛЬФОНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА БЕЗЗОЛЬНЫХ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ПРИСАДОК

О. В. Репина, С. В. Таразанов, П. А. Никульшин
Научный руководитель – к.х.н., начальник отдела С. В. Таразанов

Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти
111116, Москва, ул. Авиамоторная, д.2, стр. 6, tarazanovsv@vniinp.ru

С целью уменьшения опасности образования зарядов статического электричества в углеводородных топливах при технологических операциях, связанных с интенсивным трением, применяются антистатические присадки. Долгое время на территории РФ и за рубежом применялись антистатические присадки на основе карбоксилатных комплексов хрома. В настоящее время жесткие экологические нормы для экспортного дизельного топлива [1] не позволяют применять присадки, содержащие в своём составе металлы. В связи с чем, на данный момент для топлив применяются беззольные антистатические присадки полимерного типа импортного производства. Известно, что одним из основных компонентов таких присадок является полисульфон [2]. В настоящее время практически все производители такого рода присадок в качестве одного из компонентов используют полимеры обозначенного класса. Однако такие вопросы как влияние состава и структуры полисульфона на его антистатическую эффективность не изучены.

Таким образом, исследование свойств полисульфонов в качестве компонента беззольных антистатических присадок является актуальной задачей, которая требует решения.

Исследуемые полисульфоны - сополимеры оксида серы (IV) с α-олефинами были получены радикальной полимеризацией на основе индивидуальных C_6–C_{16} алкенов. Подтверждение структуры полученных полимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии, состав определяли с применением CHNS-анализа. Молекулярные массы полисульфонов определяли методом гельпроникающей хроматографии. В качестве модельного топлива было выбрано дизельное топливо сорт F К5. Определение электропроводности проводили в соответствии с ASTM D 2624. Для дизельного топлива помимо основных низкотемпературных свойств ($Т_п$, ПТФ), характеризующих совместимость вновь разработанных антистатических компонентов с пакетом присадок вводимых в дизельное топливо, была проведена оценка седиментационной устойчивости топлива при холодном хранении по СТО 11605031-041-2010, входящий в комплекс методов квалификационных испытаний.

В результате проведенных исследований была получена зависимость антистатических свойств полисульфонов внутри гомологического ряда алкенов C_6–C_{16}, с максимумом, соответствующему деценовому полисульфону (при введении 0,0005 % масс. полимера удельная электропроводность топлива составляет 130 пСм/м). На основе полученных результатов в качестве компонента беззольной антистатической присадки был избран полисульфон на основе децена-1.

Установлено, что при введении в дизельное топливо полисульфонов с различной молекулярной массой в композиции с диспергирующим компонентом достигается сопоставимый уровень удельной электропроводности внутри группы исследуемых полимеров. Данный факт может быть объяснен межмолекулярным взаимодействием между функциональными группами рассматриваемых соединений, за счет которых достигается равномерное распределение полимера в топливе и его поддержание во взвешенном состоянии при хранении.

По результатам оценки совместимости деценового полисульфона (0,0005 % масс.) с пакетом присадок, вводимых в дизельное топливо, было установлено, что рассматриваемый полисульфон совместим с пакетом присадок и не оказывает антагонистического действия. Так же был установлен факт увеличения величины антистатического действия деценового полисульфона с 130 до 250 пСм/м при введении дополнительных синергетических компонентов (компоненты депрессорно-диспергирующей и противоизносной присадок).

Таким образом, для дальнейшего повышения эффективности действия деценового полисульфона, избранного в данной работе в качестве компонента беззольной антистатической присадки, требуется поиск синергистов.

Список литературы

1. *World Wide Fuel Charter [Text], 2019. – P. 97.*
2. *Пат. США № US 3917466. Compositions of olefin-sulfur dioxide copolymers and polyamines as antistatic additivesfor hydrocarbon fuels, опубл. 04.11.1975.*

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СМЕСИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ АЛКИДНЫХ И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Н. М. Рыжов

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель С. А. Юдаев

Рязанский государственный радиотехнический университет имени В. Ф. Уткина
390005, г. Рязань, ул. Гагарина 59/1

Смесь алкидного и меламиноформальдегидного олигомера в определенном массовом соотношении является основной для большинства эмалей горячей сушки, которые широко применяются в различных областях промышленности. Основным недостатком является повышенная температура отверждения (130–140 °С), что делает практически невозможным проведение ремонта изделий. Подобные условия отверждения также создают ряд трудностей на производстве, так как нанесение лакокрасочного покрытия зачастую является лимитирующей стадией в технологическом процессе. Также повышенная температура отверждения прямо пропорциональна большему энергопотреблению. В связи с этим, разработка катализатора сушки для термореактивных алкидных и меламиноформальдегидных смол является актуальной и перспективной темой исследования [2].

Отверждение таких эмалей происходит за счет реакций поликонденсации с участием свободных и этерифицированных метилольных групп, взаимодействующих с гисдроксильными группами алкидной смолы, что приводит к образованию метиленовых и диметиленэфирных мостиков. Добавление различных катализаторов ускоряет процесс и позволяет снизить температуру отверждения 1,5–2 раза, также улучшаются физико-химические свойства формируемых лакокрасочных покрытий [1].

Разработанная рецептура и технология получения комбинированного катализатора, на основе очищенного эпоксидированного эфира метиловых жирных кислот (далее – МЖЭК) с смеси с неорганическими кислотами обеспечивает высокую совместимость катализатора с эмалью с сохранением основных физико-химических свойств лакокрасочных покрытий, состоящих из смеси алкидного и меламиноформальдегидного олигомера, с минимальными затратами на сырье и энергоресурсы. Получение катализатора происходит в несколько стадий: подготовка сырья, смешение компонентов, очистка смеси.

Таблица 1. Основные характеристики

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 9754-76	Катализатор
Внешний вид	АЗ0;АД0	АЗ0;АД0
Время высыхания до степени 3 при 80 °С, мин.	210	60
Цвет покрытия (эталон)	Светло-дымчатая	Светло-дымчатая
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	3	3
Прочность пленки при ударе, см, не менее	45	50
Твердость пленки отн. ед., не менее	0,21	0,21
Адгезия покрытия, баллы, не более	1	1
Стойкость пленки при температуре (20 ± 2) °С к статическому воздействию жидкостей, ч, не менее		
воды	48	48
бензина	8	8
индустриального масла	48	48

Полученный комбинированный катализатор на основе эпоксидированного МЖЭК в смеси с ортофосфорной кислотой позволяет отверждать эмали за 60 минут при 70–80 °С и, полученное лакокрасочное покрытие обладает всеми необходимы для дальнейшей эксплуатации характеристиками. В таблице 1 представлены основные характеристики полученных лакокрасочных покрытий.

Катализирующей эффект реакции достигается в результате образования неполного эфира фосфорной кислоты при смешении эпоксидированного МЖЭК с ортофосфорной кислотой, который ускоряет процесс взаимодействия гидроксильных групп алкидного модификатора с метилольными и метлолэфирнымии группами под действием протонов, также повышается содержание ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав алкидных смол, что одновременно улучшает ряд свойств, такие как эластичность и стойкость при ударе [3].

Список литературы

1. *Мюллер Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.*
2. *Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л., Казаков П. П. Химия и физика пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2012. – 365 с.*
3. *Квасников М. Ю. Дисс.Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе док. хим. наук. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2008.*

СИНТЕЗ ПЕРФТОРЭФИРОВ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Большая часть потребляемого дициклопентадиена (ДЦПД) используется в процессе полимеризации с целью получения полидициклопентадиена, обладающего уникальными прочностными свойствами. Одним из способов применения побочных продуктов, в том числе ДЦПД, является сополимеризация. Используя в реакции сополимеризации различные фторсодержащие мономеры, обладающие объемными боковыми группами, нарушающими гомогенность цепи полимера, либо группами, обеспечивающими возможность дальнейшей сшивки полимера, можно получить термостойкие и химически стойкие продукты с широким диапазоном свойств от пластиков до эластомеров [1].

Перфторполимеры, содержащие только C–F связи, обладают химической стойкостью и устойчивостью к жестким условиям. Небольшой дипольный момент этих соединений также способствует их масло- и водоотталкивающих, а также их низким поверхностным натяжением, низким показателем преломления, низким коэффициентом трения и пониженной адгезией к поверхностям [2].

Целью работы является проведение сополимеризации ДЦПД и дициклопентадиенового эфира перфторэнантовой кислоты.

Процесс осуществляется в несколько этапов:

1) Степень чистоты мономера напрямую влияет на свойства получаемого из него полимера. Подготовка ДЦПД проводится кипячением в присутствии металлического натрия с последующим процессом вакуумной дистилляции. Анализ степени чистоты осуществляется при помощи метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХМС).

2) Синтез мономера проводится при комнатной температуре путем постепенного внесения перфторэнантовой кислоты (ПФЭК) в объем ДЦПД при энергичном перемешивании. После завершения процесса реакционную массу нейтрализуют. Полученный продукт представляет собой жидкость темно-коричневого цвета.

Исследование мономера проводится методами ГХМС, ^{1}H-ЯМР и ИК-спектроскопии.

3) Сополимеризация ДЦПД и дициклопентадиенового эфира перфторэнантовой кислоты протекает по механизму метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии катализатора Ховейды-Граббса 2-го поколения, который обеспечивает хорошую устойчивость к функциональным группам и высокую скорость реакции, активность его в 5 раз выше, чем у катализатора 1-го поколения, однако процесс полимеризации регулируется тяжело [3, 4]. Предполагаемая структурная формула полученного термореактивного сополимера представлена на рисунке 1.

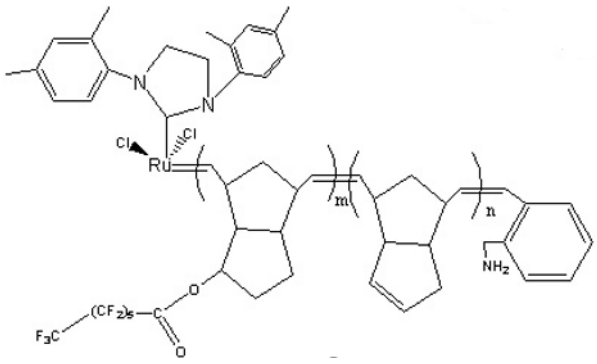


Рис. 1. *Структура сополимера ДЦПД и дициклопентадиенового эфира перфторэнантовой кислоты*

С целью исследования сополимера была проведена ИК-спектроскопия, а также изучены свойства сополимера.

Список литературы

1. *Коршак В. В., Козырева Н. М. // Успехи в области элементоорганических полимеров, 1985. – 54. – 11. – 1841–1865 с.*
2. *Андриенко О. С., Сачков В. И., Яновский В. А. Практические методы введения фтора в органические соединения. – Т.: НТЛ, 2010. – 176 с.*
3. *Guang Y., Jong Keun L. // Thermochimica Acta, 2013. – 105–111 p.*
4. *Шарифуллин И. Г., Ахметов И. Г., Кубанов К. М., Софронова О. В., Алексеева А. П. // Синтез и технология полимеров, 2016. – № 7–8. – 19–24 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

Основной тип конструкции кабелей, предназначенных для подачи электрической энергии на установки нефтедобычи, это проводник из металла (алюминий или медь) и оболочка (изоляция) из диэлектрического материала.

Рассмотренные в работе алюминиевые кабели АКПпБП-120 с двухслойной изоляцией, состоящей из блоксоплимера пропилена с этиленом, окруженные стальной оцинкованной броней, предназначены для подачи электрической энергии к электродвигателям установок нефтедобычи. Поскольку нефтепогружные кабели эксплуатируются в агрессивных условиях, важнейшие качества материала кабелей – это стойкость к действию химических агентов и перепада температур.

Эксплуатация кабелей на линиях нефтедобычи подразумевает использование кабеля как на поверхности земли, так и в глубине скважины. При таком режиме эксплуатации может наблюдаться большая разница температур. Нужно учитывать, что перепад температур может достигать 130 °С в зимнее время, например, в западной Сибири, поскольку температуры в скважине составляет 95 °С [1].

Состав пластовых жидкостей представляют собой сложные многокомпонентные системы и минерализованные воды.

Целью настоящей работы является изучение условий эксплуатации нефтепогружных кабелей; проведение анализа состава пластовой жидкости нефтяных скважин; исследование свойств нефтепогружного кабеля и влияние на него имитатора пластовой жидкости.

На основании данных о минерализованной воде и составе нефтяных скважин приготовили

Таблица 1. Изменение массы образцов после выдержки в 10 % растворе NaOH

	m (начальная), г	m (конечная), г	Изменение массы, %
	Исходный		
Оболочка	0,504	0,7747	53,71
Изоляция	0,507	0,802	58,19
	Выдержанный в имитаторе пластовой жидкости		
Оболочка	0,498	0,637	27,91
Изоляция	0,512	0,6914	35,04

Таблица 2. Изменение массы образцов после выдержки в 10 % растворе H_2SO_4

	m (начальная), г	m (конечная), г	Изменение массы, %
	Исходный		
Оболочка	0,508	0,646	27,17
Изоляция	0,499	0,691	38,48
	Выдержанный в имитаторе пластовой жидкости		
Оболочка	0,5	0,6518	30,36
Изоляция	0,506	0,746	47,43

имитатор пластовой жидкости следующего состава: вода – 49,3 вес. ч.; индустриальное масло И40А – 49,3 вес. ч.; NaCl – 0,99 вес. ч.; $CaCl_2$ – 0,3 вес. ч.; $FeCl_3$ – 0,1 вес. ч.; KJ – 0,01 вес. ч.

После чего поместили два образца нефтепогружного кабеля марки АКПпБП-120 с двухслойной изоляцией, состоящей из блоксоплимера пропилена с этиленом в имитатор пластовой жидкости и оставили на 1 месяц при комнатной температуре. После выдержки образцов их разделили. Один из образцов подвергли температурным испытаниям при температуре 95 °С. Далее механически сняли оболочку и изоляцию образцов кабеля для проведения дальнейшего анализа на определение влияния химических факторов, таких как действие кислот и щелочей.

Образцы кабелей были взвешены перед испытаниями и после них. Данные об изменении массы образцов представлены в таблицах 1, 2.

После выдержки образцов изоляции и оболочки в растворах щелочи и кислоты изменилась не только их масса, но и их физические свойства и внешний вид, они стали хрупкими и ломкими.

Изменение массы образцов произошло за счет набухания материала, вследствие способности низкомолекулярных жидкостей проникать между макромолекулами или надмолекулярными образованиями полимерного материала. Сравнивая со значениями изменения массы образцов, которые не подвергались выдержки в имитаторе пластовой жидкости, можно заметить, что изменение массы произошло более значительно.

Список литературы

1. *Макиенко Г. П. Кабели и провода, применяемые в нефтегазовой индустрии. – Пермь: Стиль-МГ, 2004. – 560с.*

МОДИФИКАЦИЯ КОММЕРЧЕСКОГО 3D-ПРИНТЕРА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ НАПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ ЭКСТРУЗИОННОЙ ПЕЧАТИ ГИДРОГЕЛЕЙ

Т. Г. Стаценко[1,2], С. И. Кольцов[1,3], С. М. Морозова[1]
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 физиологически активных веществ РАН
142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд 1

[3]Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр. 49, tatianastatsenko@emtc.ru

Трехмерная (3D) печать – это метод аддитивного производства, где материал (чернила), осаждается на подложке посредством управления компьютерной численной обработки. В данной работе мы сообщаем о простой модификации имеющегося в продаже принтера с технологией моделирования методом наплавления (FDM) для реализации экструзионной печати гидрогелей [1]. Основное различие между FDM-принтером и гелево-экструзионным принтером заключается в их системе подачи материала, которая работает с твердым стержнем или жидкостью (рис. 1а).

На исходном FDM-принтере были изготовлены и совмещены с модифицированным принтером новые детали, а именно плунжерная система и части системы подачи геля. Были оптимизированы два типа печати полимерных гидрогелей: капельный и филаментный режимы (рис. 1б). Были указаны пригодные для печати реологические диапазоны для каждого метода, а также разрешение полученных образцов и алгоритмы создания g-кода с помощью скриптов Python. Показана возможность капельной печати микросфер диаметром 100 мкм и расстоянием между сферами 200 мкм, а также филаментной печати линий толщиной 300–2000 мкм, что является соответствующей точностью по сравнению с коммерческими принтерами. Доказана возможность использования чернил вязкостью до 0,74 Па·с при скорости сдвига 30 $с^{-1}$ для капельной печати; типичная скорость печати составляет 1–2 микрокапли в секунду. Точность позиционирования капель ±5 мкм была достигнута за счет настройки типа иглы и положения, а также регулировки гидрофильности субстрата и реологии чернил, возможна конструкция сферического купола и тороидального кофейного кольца. Показана возможность использования чернил вязкостью до 12,5 Па·с при скорости сдвига 30 $с^{-1}$ для непрерывной печати. В целом, основные правила качественной печати такие же, как и при капельной печати микролинз. Возможна гораздо более быстрая печать со скоростью до 3000 мм/мин. Зазор между иглой и поверхностью, внешний размер иглы и поток материала вместе определяют толщину и высоту печатных линий.

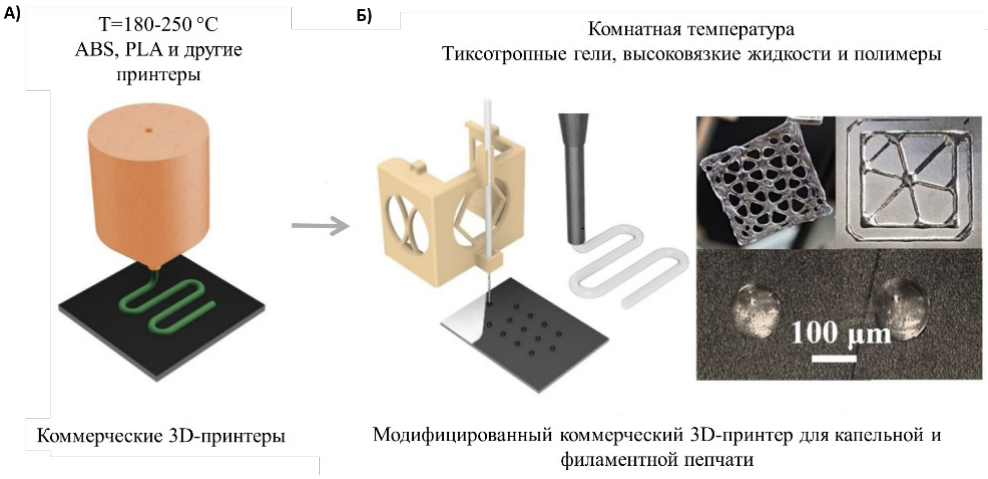


Рис. 1. *(а) – схема работы коммерчески доступных принтеров (ABS – термопласт на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола; PLA – термопласт на основе полилактида; (б) – схема модификации принтера для двух типов печати полимерных гидрогелей: капельный и филаментный*

Типичная ширина линии составляет 0,3–2 мм, а положение полосы погрешности составляет половину ширины линии.

Таким образом, предлагаемая схема является простым, недорогим и удобным решением модификации экструзионного принтера FDM для печати гелей. Преимущество в том, что основные детали создаются на оригинальном принтере, а расходные материалы. доступны для покупки физическими лицами. При этом достигаемое разрешение печати сравнимо с коммерческими принтерами. Предлагаемая модификация будет интересна как исследовательским группам из-за достаточно хорошей точности формирования рисунка, так и образовательным группам из-за простоты и экономичности предлагаемой конструкции принтера.

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. *Koltsov S. I., Statsenko T. G., Morozova S. M. // Polymers, 2022. – V. 14. – P. 5539*

РАЗРАБОТКА ТРУДНОГОРЮЧИХ ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЕЙ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А. Г. Степанова, А. В. Яцун
Научные руководители – д.т.н., В. Ф. Каблов; д.т.н., заведующий кафедрой Н. А. Кейбал

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
Волжский, ул. Энгельса, 42а, stepanastya@mail.ru.

В настоящее время возросло производство пластизолей различного назначения в связи с техническими и экономическими преимуществами этой технологии [1]. Одним из способов снижения горючести таких материалов выступает введение функциональных добавок – наполнителей, повысить эффективность которых можно с помощью поверхностной модификацией реакционноспособными веществами.

В качестве функциональных добавок в работе рассмотрены модифицированные амидофосфатом (продукт ООО «Функциональные материалы») гидроксид алюминия и гидроксид магния.

Исследовалось влияние функциональных добавок на огнестойкие свойства пластизолях, содержащих модифицированный гидроксид алюминия (композиция 3) и модифицированного гидроксид магния (композиция 4), гидроксид алюминия (композиция 1), гидроксид магния (композиция 2) представлены на рисунке 1. Оценивалась зависимость температуры с необогреваемой стороны покрытия.

Присутствие модифицированных гидроксида алюминия (кривая 3) и модифицированного гидроксида магния (кривая 4) позволяет снизить температуру с необогреваемой стороны на 10,3 °С (модифицированный гидроксид магния) и на 31,8 °С (модифицированный гидроксид магния). Образовавшийся кокс обладает низким значением коэффициента теплопроводности и высоким термическим сопротивлением, что приводит к снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу, уменьшению потока горю-

Таблица 1. Коксовый остаток образцов пластизолей

Номер композиции	500 °С		750 °С	
	30 мин	45 мин	30 мин	45 мин
1	37,9	35,7	32,5	29,6
2	37,5	45,7	30	30
3	50	37,5	40	35,7
4	45	37,5	40	30

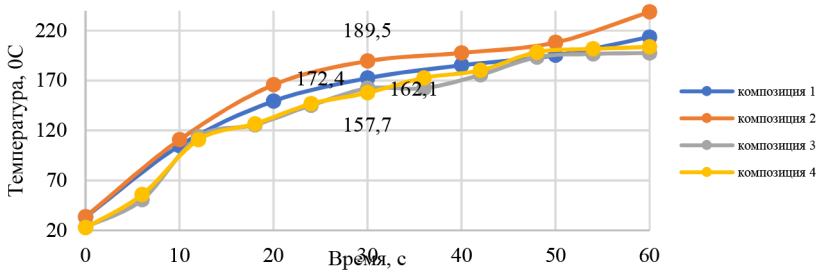


Рис. 1. *Влияние содержания и природы наполнителя в составе пластизоля на температуру с необогреваемой стороны*



Рис. 2. *Композиция 1*



Рис. 3. *Композиция 3*

чих газов к пламени. Таким образом коэффициент вспучивания увеличивается в 11 раза при добавлении модифицированного гидроксида алюминия и в 10 раза при добавлении модифицированного гидроксида магния.

Результаты испытаний по определению коксового остатка при температуре 500 °С, 750 °С и времени экспозиции 30, 45 минут, представлены в таблице 1.

На рисунках ниже представлены фотографии образцов после испытаний при температуре 750 °С и времени экспозиции 45 минут.

Как видно на рисунках, образцы, содержаний модифицированный гидроксид алюминия (рисунок 3) и гидроксид магния (рисунок 4) имеют более крупнопористую структуру.

При оценке эксплуатационных характеристик готового покрытия важным показателем является адгезионная прочность к защищаемому материалу, так наличие модифицированного гидроксида алюминия улучшает адгезионную прочность в 1,6 раза, а добавление модифицированного гидроксида магния – 1,5 раза.



Рис. 4. *Композиция 4*

Модифицированный гидроксид алюминия и магния, за счет наличия на своей поверхности функциональных групп, содержащий фосфор, после их взаимодействия с амидофосфатом, обладают более высокими антипирирующими свойствами, а так же, способствуют вспучиванию готового покрытия. Возможно модификация приводит к созданию более стабильных химических связей, которые при термическом воздействии дольше сохраняются.

Список литературы

1. *Инновационный центр Химтек, ПВХ-Пластизоли [Электронный ресурс] // http://chemteq.ru/chem-tech/pvc-plastizol.html.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАОЛИНИТА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

П. Н. Тарасова, Ю. В. Капитонова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»
677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, rector@s-vfu.ru

В работе были разработаны и исследованы составы полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), каолинита и шпинели магния. Исходя из полученных данных исследования было установлено, что совместное введение наполнителей значительно повышает износостойкость материала до 1000 раз относительно нативного полимера.

Альтернативным способом создания полимерных материалов с уникальным набором характеристик (высокая прочность, износостойкость, термо- и морозостойкость и т. д.) является модификация различными наполнителями. В данном исследовании в качестве полимерной матрицы был выбран ПТФЭ, преимуществом которого перед другими полимерами является обеспечение работоспособности без применения смазки в узлах трения машин и техники в широком диапазоне температур от –70 до 270°С. Однако ПТФЭ отличается низкой износостойкостью и способностью деформироваться даже при небольших нагрузках. В работах авторов Охлопкова А. А., Слепцова С. А. и др. было показано, что значительное повышение износостойкости ПТФЭ осуществляется при введении минеральных слоистых силикатов. Таким образом **целью данной работы** является исследование влияния каолинита и шпинели магния на свойства и структуру ПТФЭ.

В качестве наполнителей для ПТФЭ марки ПН-90 (ОАО «Галополимер Пермь», Россия) были выбраны каолинит Глуховецкого месторождения («AKW UkrainianKaolinCompany», Украина) и шпинель магния (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия). Образцы исследования получали при сухом смешении компонентов с последующим холодным прессованием и спеканием до 375 °С. Наполнители перед смешением компонентов подвергали механоактивации в планетарной мельнице «Активатор-2S» (Россия).

Были проведены исследования по определению физико-механических и триботехнических характеристики разработанных материалов. Физико-механические характеристики определяли на испытательной машине «Shimadzu AGS-J» (Япония) согласно ГОСТ 11262-80. Триботехнические характеристики определяли на универсальном высокотемпературном трибометре CETR UMT-3 (США) по модели трения «палец-диск». Для более детального изучения процессов, протекающих на поверхности трения композитов, были проведены исследования с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием 7000 FT-IR (Varian, США) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7800F (Jeol, Япония).

Введение механоактивированных каолинита и шпинели магния до 5 масс. % в ПТФЭ привело к повышению износостойкости до 1000 раз при этом физико-механические характеристики остаются на уровне нативного ПТФЭ. Причиной использования шпинели магния в качестве функциональной добавки стала способность частиц к усилению упорядоченности и ориентации в процессе фрикционной нагрузки.

В процессе трения в системе «полимер – металлическое контртело» на поверхности трения ПКМ протекают сложные процессы трибоокисления, вызывающие образование вторичных структур. Методом ИК-спектроскопии зарегистрированы продукты трибоокисления, что подтверждает окисление макромолекул ПТФЭ при фрикционном взаимодействии. Таким образом, при введении наполнителей наблюдается интенсификация трибоокисления при трении. Анализ морфологии поверхностей трения ПКМ также подтверждает формирование вторичного защитного слоя, выполняющего роль твердой смазки.

Заключение

Таким образом, был разработан материал на основе ПТФЭ, каолинта и шпинели магния с повышенными эксплуатационными характеристиками. Показано, что сформированная в процессе фрикционного взаимодействия пленка переноса играет роль твердой смазки и защищает материал от дальнейшего истирания. Разработанные материалы могут быть использованы в узлах трения механизмов для техники Арктики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20056.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПАРАМЕТРЫ ПРИВИВКИ И СУЛЬФИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ПВДФ

П. О. Терешкина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Л. А. Леонова
Национальный исследовательский томский политехнический университет
pot2@tpu.ru

Введение

Данная работа посвящена исследованию влияния органических растворителей на процесс прививания мономера стирола к поливинилиденфторидным пленкам с последующим сульфированием.

Эксперимент

Протонообменная мембрана, представляет собой полупроницаемую мембрану, как правило, они изготовлены из иономеров и предназначены для проведения протонов, действуя в качестве электронного изолятора и барьера для реагентов [1].

В данной работе протонообменную мембрану получали из поливинилиденфторидных пленок в количестве 10 штук.

К данным образцам прививался мономер стирола, разбавленный в различных органических растворителях (димитилформамид, дихлорэтан, изопропиловый спирт, толуол). Образцы прививались по методу, основанному на пост-эффекте. Перед прививанием стирола к пленке, необходимо провести его очистку от ингибитора, т. к. его присутствие будет затруднять процесс сшивания стирола.

Образцы облучались энергией 25 000 МэВ в течение 1 минуты, далее помещали в прививочный раствор и нагревали до 85 °С в течение 3 часов. Прививочный раствор – мономер стирола, разбавленный в органическом растворителе.

№ 1 – димитилформамид и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 2 – димитилформамид и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 3 – димитилформамид и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 4 – дихлорэтан и стирол в соотношении 3 : 1;

№ 5 – дихлорэтан и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 6 – дихлорэтан и стирол в соотношении 3 : 7;

№ 7 – изопропиловый спирт и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 8 – дихлорэтан и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 9 – толуол и стирол в соотношении 1 : 1;

№ 10 – изопропиловый спирт и стирол в соотношении 3 : 7

Полученные сополимеры подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой (98 %) при нагревании до 80 °С в течение 4 часов, ввод сульфогруппы обеспечивает мембране протонную проводимость, что необходимо для набухания мембраны и возможности

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ образца	Тол-на пленки, мкм	Кол-во р-ля, %	Кол-во стирола, %	Объем прив-ого р-ра, мл	Степень прив-ки, %	Степень суль-ния, %
1	25	50	50	100	19,46	25,45
2	25	50	50	100	37,62	14,55
3	50	50	50	100	13,63	24,27
4	50	60	20	80	36,28	8,68
5	50	100	100	200	125,70	58,42
6	100	60	140	200	45,05	63,28
7	100	60	60	120	109,00	17,13
8	100	50	50	100	98,78	42,41
9	200	50	50	100	49,50	23,69
10	200	60	140	200	87,60	36,84

проводить протоны [2]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Заключение

По итогам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что лучшего всего химическая модификация поливинилиденфторидных пленок прошла у образцов № 6, № 8, № 9 и № 10. Из этого следует, что для прививочного раствора, необходимо использовать в качестве растворителя дихлорэтан, толуол или же изопропиловый спирт.

Результат прививки более 100 % можно объяснить тем, что на поверхности полимера образуется гомополимер стирола.

Список литература

1. *Сангинов Е. А. Получение и физико-химические свойства протонообменных мембран на основе фторированных полимеров: автореферат / Е. А.Сангинов. – МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 2010. – 23 с.*
2. *Маммадов Ш. М. Радиационная физика и химия полимеров: книга / Ш. М. Маммадов, А. А. Гарбинов. – БАКУ-АГНА, 2015. – 549 с.*

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОЛИЛАКТИДА НА АДГЕЗИЮ И ПРОЛИФЕРАЦИЮ ФИБРОБЛАСТОВ

Н. Ф. Тимофеева, А. С. Гольдерова, Т. А. Васильева, Т. И. Тобонова
Научный руководитель – д.т.н., профессор, г.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» им. доцента С. А. Слепцовой Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова
677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского 58, ninakswan@mail.ru

Изучение биоразлагаемых полимеров для применения в медицине является актуальной темой исследования. Сегодня мир сталкивается с проблемой загрязнения окружающей среды и необходимостью перехода к более экологически чистым и устойчивым материалам. Кроме того, в медицине существует потребность в использовании материалов, которые могут разлагаться в организме, не оставляя вредных остатков.

Биоразлагаемые полимеры могут быть использованы в различных областях медицины, таких как хирургия, травматология, стоматология, косметология и др. Они могут служить материалами для имплантации, создания медицинских швов и лекарственных форм, а также для разработки средств для лечения ряда заболеваний.

Одним из биосовместимых и биоразлагаемых полимеров является полилактид (ПЛА), мономером которого является молочная кислота. К преимуществам полилактида можно отнеси нетоксичность, отсутствие аллергического эффекта, а так же использование различных методов переработки [1].

Объектами исследования являются полилактид NatureWorks 4043D (США) и культивированные фибробласты (2-й пассаж), выделенные из соединительной ткани здорового человека с предварительно подписанным информированным согласием.

Образцы получали путем продавливания вязкого расплава ПЛА через формующее отверстие головной части экструдера Plastograph EC Plus (Brabender GmbH&Co.KG, Германия). Изготовлены образцы пленок разной толщины – 10 и 100 мкм.

Суспензию клеток распределяли в 24-луночные культуральные планшеты с площадью 2 см^2. Для каждой толщины образцов ПЛА клеточную суспензию распределяли по 12 лунок, далее, в течение 5 дней культивировали клетки на поверхности образцов. Для подсчета количества прикрепленных клеток окрашивали их методом Романовского-Гимза, группу контроля составили лунки без образцов ПЛА.

Инфракрасные спектры образцов ПЛА до нахождения в культуральной среде с клеточной культурой и после снимали на ИК-спектометре

7000 FTIR (Varian, США) с Фурье преобразованием методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) 500–4000 $см^{-1}$.

Микрофотографии образцов получали на инвертированном микроскопе ЛОМО (Россия).

Подсчет клеток по изображениям инвертированного микроскопа показал, что доля молодых фибробластов на дне лунки с полилактидной пленкой с толщиной 10 мкм 1,7 раз больше, чем лунок с толщиной 100 мкм. Следует отметить, что при толщине 100 мкм пролиферация клеток оказалось в 1,38 раз ниже, чем в контроле (рис. 1).

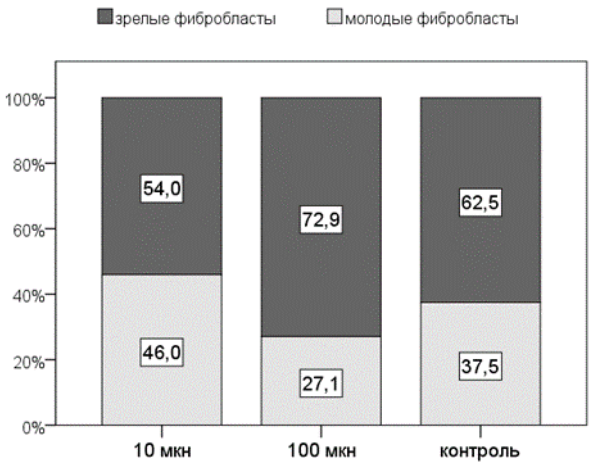


Рис. 1.

В результате полученных данных соотношения молодых и зрелых фибробластов, оцененных по морфологии хроматина ядер (определяли молодые клетки – с диффузным хроматином, зрелые – плотным хроматином), было выявлено, что толщина пленок влияет на пролиферативную активность, что, в свою очередь, возможно связано с подавлением метаболических процессов за счет относительного дефицита пространства.

Инфракрасные спектры ПЛА до нахождения в культуральной среде с клеточной культурой и после (в течение 52 дней) не зафиксировали образования новых полос поглощения.

Список литературы

1. *Левченко Е. В., Чернышева Н.Л. Производство биоразлагаемого полимера полилактида // Вестник молодежной науки, 2016. – № 4 (6).*

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

Т. И. Тобонова, Н. Ф. Тимофеева
Научный руководитель – д.т.н., профессор, г.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» им. доцента С. А. Слепцовой Северо-Восточного федерального университета М. К. Аммосова А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова
677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского 58, tatiana.tobonova24@mail.ru

В настоящее время полилактид является ведущим из биодеградируемых материалов, используемых в медицинских целях. С помощью 3D-технологий и биодеградируемого полимерного композиционного материала можно создавать различные крепежные системы для остеосинтеза костей человека и животных.

Объектами исследования являются полилактид марки 4043D «Nature Works» (США), агрегатное состояние – гранулы белого цвета, плотность – 1,238 г/$см^3$ и гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – бело-серый порошок, без запаха.

Технология переработки полимерного композиционного материала была отработана с помощью экструдера «Brabender» (Германия). Предварительная подготовка исходных материалов состоялась в сушке при температуре 80 °С в течение 3-х часов в печи «ЭКРОС». Для получения ПКМ исходные материалы перемешали в хлороформе в соотношении ПЛА 80 масс. %: ГАК 20 масс. %. Далее из полученной массы экструдировали филаменты с диаметром 1,75 мм. Образцы для исследований представляют собой лопатки с плотностью заполнения 80 % и 100 %, и были получены при помощи 3D-принтера

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний исходного ПЛА, ПЛА 80 % и 100 %, ПЛА+ГАК 20 масс. % ГОСТ 11262-2017

Композит	$\Delta\varepsilon_{рр}$, %	$\Delta\sigma_{рр}$, МПа	E, МПа	$\sigma_{10\%}$, МПа	$\sigma_{25\%}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
Образцы из ПЛА, полученные методом экструзии						
ПЛА	**56,1**	**3,9**	**758,2**	**60,7**	**50,7**	**57,6**
Образцы из ПЛА, полученные методом 3D печати						
ПЛА100% (0,1 мм)	43,3	4,5	693,5	69,5	60,8	38,7
ПЛА80% (0,1 мм)	**51,2**	**4,8**	**837,5**	**74,3**	**58,1**	**56,3**
Образцы композита на основе филамента с выбранными параметрами 3D-печати						
ПЛА+20 масс. % $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	**42,2**	**3,2**	**1118,0**	**62,2**	**67,8**	**40,2**

«AnyCubic Mega X» методом FDM согласно по ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ Р 57558 – 2017 [1, 2].

Были исследованы физико-механические, термодинамические и структурные свойства полимерных композиционных материалов.

При исследовании физико-механических характеристик выяснено, что введение наполнителя ГАК, повышает такие параметры, как предел прочности при 25 % деформации и модуль упругости на 16 % и 33 % соответственно (таблица 1).

Исследование методом ДСК показало, что исходный ПЛА имеет два эндотермических пика в диапазоне от 60–63 °С, соответствующий температуре стеклования и от 144–153 °С, который соответствует температуре плавления, к тому же, в диапазоне от 100–140 °С наблюдается экзотермический пик стеклования. ПКМ имеет один эндотермический пик плавления в интервале 148,3 °С, также следует отметить, что степень кристалличности ПКМ повысилась до 24,72 %.

ИК-спектры исходного ПЛА фиксируют фрагменты, соответствующие пикам полилактида. Также видно, что при введении ГАК в ПЛА не образует новых пиков.

Список литературы

1. *ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Общие требования. Введ. – 2018 г. – М.: Издательство стандартов, 2018.*
2. *ГОСТ Р 57558-2017. Аддитивные технологии. Базовые принципы. Введ. – 2017 г. – М.: Издательство стандартов, 2017.*

ВЛИЯНИЕ ГЕМИНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОМЕДИЦИНСКИХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

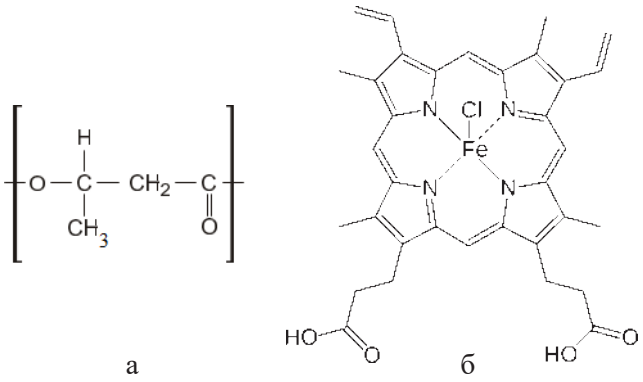
П. М. Тюбаева[1,2], А. А. Ольхов[1,2], А. А. Попов[1,2]

[1]Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова
115054, Россия, Москва, Стремянный переулок, 36

[2]Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4, polina-tyubaeva@yandex.ru

Создание новых биомедицинских материалов с уникальными свойствами – сложная задача, для решения которой широко применяются биосовместимые полимеры природного происхождения. Большой интерес среди них представляет поли-3-гидроксибутират (ПГБ) благодаря его уникальным свойствам [1]. Целью данной работы является создание новых биосовместимых волокнистых материалов на основе ПГБ и гемина [2] для регенеративной медицины (Рисунок 1).

Волокнистые материалы (Рисунок 2) были получены методом двурастворного электроформования [3]. Так введение 5 % гемина привело к снижению среднего диаметра волокон с 3,5 до 1,7 мкм, пористость материала увеличилась на 30 %, а число дефектов значительно снизилось.



а б

Рис. 1. *Структурные формулы, где а – ПГБ; б – гемин*

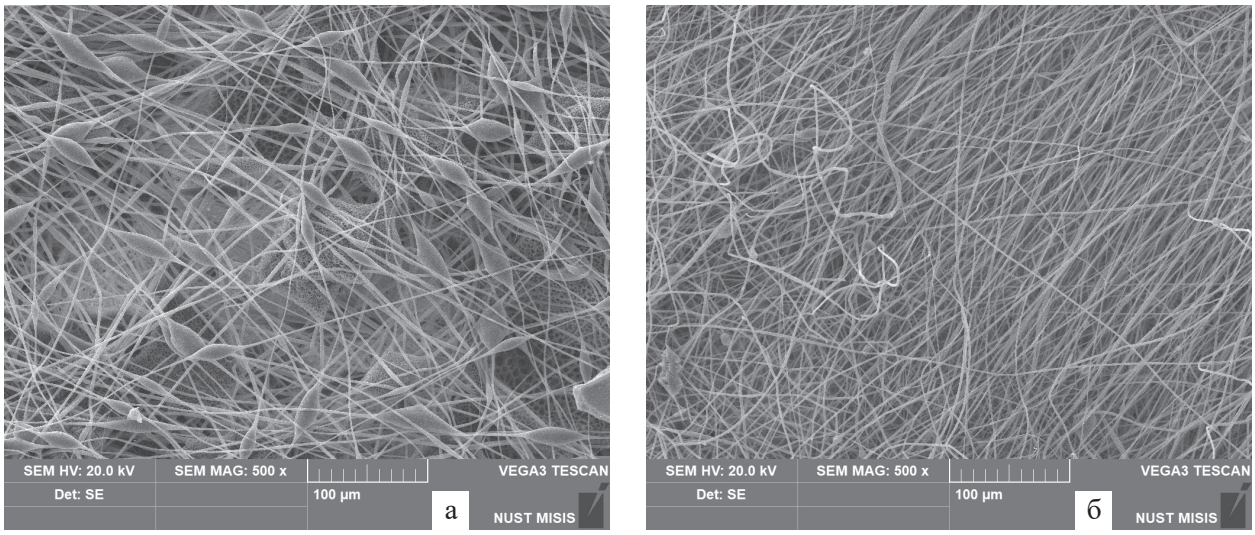


Рис. 2. *Микрофотографии нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемина, где а – 0 %; б – 5 %*

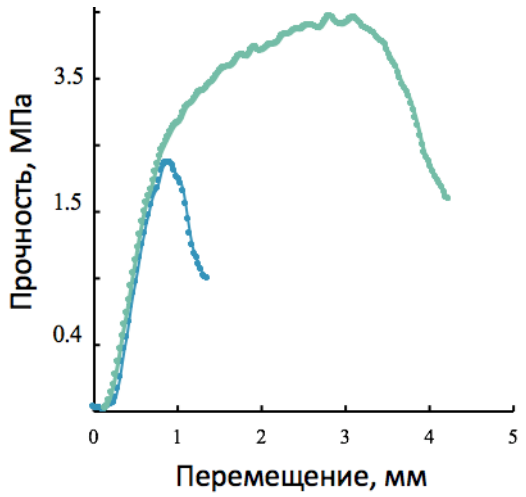


Рис. 3. *Кривые зависимости прочности от перемещения для материалов с различным содержание гемина, где синий – 0 %; зеленый – 5 %*

Таблица 1. Формовочные свойства растворов на основе ПГБ и гемина

Содержание гемина, %	Электропроводность, мкСм/см	Вязкость, Па·с
0	10	1,0
5	14	1,9

Прежде всего этот эффект обусловлен улучшением формовочных свойств раствора на основе ПГБ за счет введения гемина в качестве модифицирующей добавки (Таблица 1).

Изменение морфологии отразилось на многих эксплуатационных свойствах полученного материала. Прочность волокнистого слоя возросла с 1,7 Мпа до 5,5 Мпа, а удлинение материала увеличилось с 3,6 % до 6,1 % (Рисунок 2). Воздухопроницаемость материала за счет большого числа открытых пор увеличилась с 0,4 мл до 1,9 мл за единицу времени (по методу Герли).

Также в работе было установлено, что гемин вносит существенный вклад в процесс формирования кристаллической фазы ПГБ, способствуя снижению доли кристаллических образований с 65 % до 52 %, в то время как продольный размер кристаллитов вырос на 15 %.

Большое значение имеет высокая биосовместимость полученных материалов, которая оценивалась по выживаемости фибробластов линии BJ-5ta в сравнении со средним значением выживаемости контрольных клеток, инкубированных в отсутствии материалов. Так введение гемина позволило обеспечить выживаемость 90–100 %, в сравнении с чистым ПГБ, где выживаемость составила 90 %.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1651.2022.1.3.

Список литературы

1. *Kai D., Zhang K., Liow S. S., Loh X. J. New Dual Functional PHB-Grafted Lignin Copolymer: Synthesis, Mechanical Properties, and Biocompatibility Studies // ACS Appl. Bio Mater, 2018. – V. 2. – P. 127–134.*
2. *Dell'Acqua S., Massardi E., Monzani E., et al. Interaction between hemin and prion peptides: binding, oxidative reactivity and aggregation // Int. J. Mol. Sci., 2020. – V. 21 (20). – P. 7553.*
3. *Avossa J., Paolesse R., et al. Electrospinning of Polystyrene/Polyhydroxybutyrate Nanofibers Doped with Porphyrin and Graphene for Chemiresistor Gas Sensors // Nanomaterials, 2019. – V. 9 (2). – P. 280.*

СИНТЕЗ ПОЛИСУЛЬФОНФОРМАЛЕЙ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ С ТЕРЕФТАЛОИЛХЛОРИДОМ

А. И. Усов
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, alesissio@mail.ru

Изучение зависимости свойств ароматических полиэфирсульфонов от их состава показало, что полимеры высокого качества можно получить путем введения в их структуру объемных кардовых группировок, что значительно повышает их термо-механические характеристики. Целью данной работы являлось получение полисульфонформаля полиэтерификацией олигомеров с терефталоилхлоридом и изучение его свойств.

Синтез олигосульфонов проводят по механизму нуклеофильного ароматического замещения. В ходе реакции происходит конденсация мономеров с бифункциональными реакционными группами с использованием водного раствора гидроксида натрия или твердого карбоната калия в полярных апротонных растворителях [1]. Реакция данного типа использовалась в работе для получения олигомеров.

Синтез полисульфонформаля из олигомеров проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации.

Большое влияние на скорость акцепторно-каталитической поликонденсации оказывает природа растворителя и температура реакции. Добавление триэтиламина катализирует протекающую реакцию и дает возможность отделить раствор полимера от твердого побочного низкомолекулярного продукта синтеза [3].

Экспериментальная часть

Синтез олигомеров проводили в трехгорлой колбе, снабжённой входом для азота, термометром для контроля температуры, магнитной ме-

шалкой, обратным холодильником и насадкой Дина-Старка.

Синез олигосульфона на основе 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфона. В колбу загружали 3,5016 г (0,011 моль) 3,3-ди(4-оксифенил)фталида, 10 мл диметилсульфоксида и 17,5 мл толуола в качестве азеотропообразователя. В колбу при 90 °С добавляли 2,45 мл 9,0 н раствора гидроксида натрия (0,022 моль). Азеотропную смесь отгоняли при 140 °С. После отгонки азеотропной смеси, реакционную смесь охлаждали до 70 °С. При 75 °С вносили 2,8702 г (0,01 моль) дихлордифенилсульфона. Реакцию поликонденсации проводили 6 часов при 170–175 °С.

Синтез олигоформаля на основе 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и дихлорметана. В установку вносили 6,9960 г (0,022 моль) 3,3-ди(4-оксифенил)фталида, 4,9 мл 9 н раствора гидроксида натрия, 25,92 мл диметилсульфоксида; 14 мл метилбензола. В интервале температур 140–145 °С отгоняли воду в виде азеотропной смеси. Безводную реакционную смесь охлаждали до 25–28 °С, затем добавляли 1,28 мл (0,02 моль) метиленхлорида к раствору дифенолята. Синтез проводили при температуре кипения дихлорметана в течение 0,5 ч, затем в течение 0,5 ч при постепенном повышении температуры до 150 °С.

Синтез полисульфонформаля [3]: реакцию проводили при комнатной температуре в трехгорлой колбе, оснащенной термометром, магнитной мешалкой и входом для азота. В колбу вносили олигомеры следующих в соотношении: 2,8209 г (0,0005 моль) олигосульфона и 1,8119 г (0,0005 моль) олигоформаля. В качестве реакционной среды использовали дихлорметан в количестве 140 мл. Дозатором добавляли 0,285 мл (0,002 моль) триэтиламина, и перемешивали в течение 5 минут. Затем к реакционной смеси добавляли 0,2091 г (0,001 моль) терефталоилхлорида. Поликонденсацию проводили при 25 °С в течение 1 часа, затем полимерный продукт высаживали в изопропанол и фильтровали.

Строение олигомеров и полисульфонформаля ожидаемой структуры подтверждали результатами ИК-спектроскопии. На ИК-спектре полисульфонформаля имелись полосы поглощения для простой и сложной эфирных связей, сульфонильной группы (560–570, 1150–1170, 1290, 1320 $см^{-1}$), кетогруппы (1765 $см^{-1}$), что соответствует предполагаемой структуре. Полимер представлял собой белое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в хлороформе. Дальнейшие исследования будут направленны на изучение характеристик полисульфонформалей.

Список литературы

1. *Пат. № 2005737, РФ // Способ получения поли- и сополисульфонов, 1994.*
2. *Виноградова С. В., Успехи в области акцепторно-каталитической полиэтерификации / С. В. Виноградова, В. А. Васнев // Успехи химии, 1979. – Т. 48. – № 1. – С. 30–39.*
3. *Лукожев Р. В., Ароматические сополиэфиры и блоксополиэфиры с дихлорэтиленовой группой. Дисс. канд. хим. наук. – Нальчик: Кабардино-балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова. – 124 с.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева
Научный руководитель – Е. С. Охотникова

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

Выпускаемые нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ) вяжущие по своим температурным характеристикам не соответствуют эксплуатационным свойствам. Одним из способов повышения термических характеристик битумного вяжущего является его модификация полимерами [1]. Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) находят широкое применение в качестве гидроизоляционных, кровельных и дорожных материалов. Однако основным недостатком ПБВ является их нестабильность при длительном высокотемпературном хранении. Склонность к фазовому расслоению в условиях покоя представляется важным ограничением для прак-

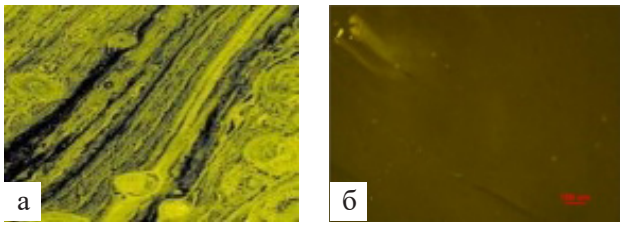


Рис. 1. *Микрофотографии ПБВ верха (а) и низа (б) при определении устойчивости*

тического использования этих смесей [2, 3]. В связи с этим изучение факторов, влияющих на сохранение устойчивости ПБВ при высокотемпературном хранении (углеводородный состав, условия приготовления, тип добавок) является актуальным.

Цель работы заключалась в изучении влияния углеводородного состава битума на устойчивость ПБВ. В качестве упрощенной модели битума использовались масла (М) с различным соотношением парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов (масло М1 представляет собой смесь 45 вес. % парафино-нафтеновых и 55 вес. % ароматических углеводородов, масло М2 на 88 вес. % состоит из парафино-нафтеновых углеводородов) с добавлением различного количества смол 5 и 35 вес. % и асфальтенов от 5 до 20 вес. %. В качестве полимера – вторичный линейный полиэтилен низкой плотности (r-ПЭ) концентрацией 7 вес. %.

Смеси «масло+r-ПЭ» готовили при 150 °С и при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в течение 90 мин. При приготовлении смесей «масло+r-ПЭ+смолы/асфальтены», смолы/асфальтены заранее растворяли в хлороформе. Перед перемешиванием с r-ПЭ данные смеси предварительно высушивались до полного удаления хлороформа.

Смолы и асфальтены были выделены из битумного вяжущего БНК 40/180 по методике, описанной в работе [4]. Устойчивость вяжущих изучена по ГОСТ EN 13399-2013, а также методом УФ микроскопии, позволяющим визуально оценить перераспределение полимеробогащенной (ПОФ, светлая область) и асфальтенобогащеной (АОФ, темная область) фаз.

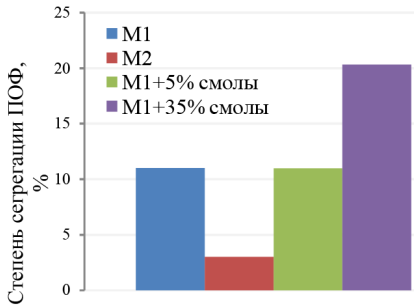


Рис. 2.

В ходе проведенного исследования установлено, что стабильность ПБВ снижается с 1) увеличением содержания ароматических и уменьшением содержания парафино-нафтеновых углеводородов; 2) с увеличением содержания смол и асфальтенов. При повышении содержания смол до 35 вес. % степень сегрегации ПОФ увеличивается, однако полного расслоения не происходит (рис. 1). При повышении содержания асфальтенов зафиксировано не только нарушение равномерности распределения ПОФ, но и АОФ: при увеличении содержания асфальтенов до с 5 до 20 вес. % наблюдается полное расслоение полимерной фазы, а степень сегрегации АОФ повышается с 21 до 94 вес. %.

Определено критическое содержание асфальтенов (7 вес. %), выше которого происходит дестабилизация полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении. Установлено также, что высокое содержание парафино-нафтеновых углеводородов приводит к образованию стабильных при хранении смесей.

Список литературы

1. *E. Saroufim, C. Celauro, M. C. Mistretta // Construction and building materials, 2014. – V. 158. – P. 114–123.*
2. *M. Liang, X. Xin, W. Fan, H. Wang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Yao // Construction and building materials, 2019. – V. 203. – P. 608–620.*
3. *O. Gonzalez, M. E. Munoz, A. Santamaria, M. Garcia-Morales, F. J. Navarro, P. Partal // European polymer journal, 2004. – V. 40. – I. 10. – P. 2365–2372.*
4. *Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева // Вестник технологического университета, 2021. – Т. 24. – № 2. – С. 70–73.*

МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НОРБОРНЕН-2-ИЛ-ТРИМЕТОКСИСИЛАНОМ

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

Композиционные материалы на основе полимерных материалов позволяют получать вещества с новыми свойствами. Полимерные композиционные материалы характеризуются повышенной удельной прочностью, стойкостью к химическому и радиационному воздействию. Однако при изготовлении композитов необходимо учитывать сродство наполнителя с полимерной матрицей. Низкая адгезия между матрицей и наполнителем может негативно сказаться на получаемом композите. Так, при добавлении в дициклопентадиен аморфного SiO_2 (5 % от массы ДЦПД) образуется не перемешиваемая гелеобразная структура (рисунок 1).

Целью данной работы является получение модифицированного высокодисперсного диоксида кремния, обладающего повышенным сродством к дициклопентадиену для получения композиционных материалов на его основе. В качестве исходного вещества был выбран аморфный диоксид кремния марки А-175 предварительно прокаленный в муфельной печи при температуре 550 °С. Обработку производили норборнен-2-ил-триметоксисиланом в течение четырёх часов при температуре 100 °С в ксилоле. Механизм реакции представлен на рисунке 2.

Концентрация норборнен-2-ил-триметоксисилана составила 15 % от массы исходного SiO_2. Полученный продукт был подвергнут двухчасовой сушке при 150 °С.

Норборнен-2-ил-триметоксисилан получили по реакции Дильса-Альдера (рисунок 3) между циклопентадиеном (ЦПД) и винилтриметоксисиланом (ВТМС). Реакция проводилась в запаянных стеклянных ампулах при температуре 190 °С в течение 24 часов.

Полученный модифицированный диоксид кремния использовали в качестве наполнителя для получения композиционного материала на основе дициклопентадиена. Для повышения се-

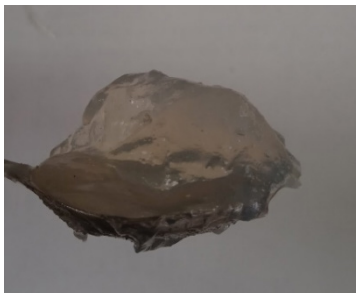


Рис. 1. *Смесь дициклопентадиена и аморфного диоксида кремния*

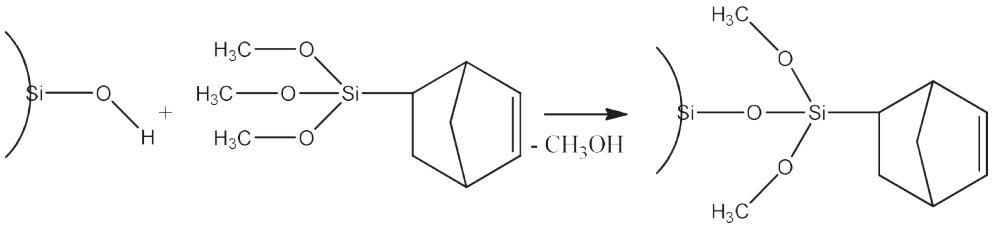


Рис. 2. *Взаимодействие норборнен-2-ил-триметоксисилана с силанольными группами на поверхности аморфного SiO_2*

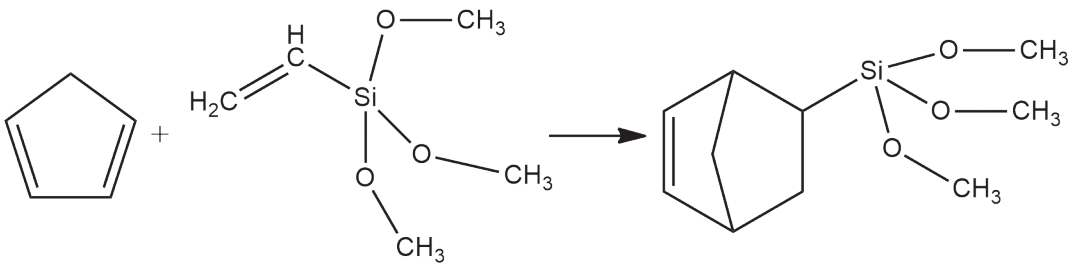


Рис. 3. *Взаимодействие ВТМС с ЦПД*

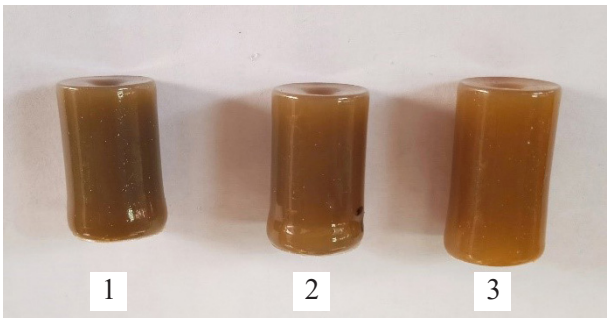


Рис. 4. *Композиционный материал на основе ДЦПД и модифицированного SiO_2*
1 – 3 % SiO_2; 2 – 5 % SiO_2; 3 – 7 % SiO_2

диментационной устойчивости смеси и равномерного распределения наполнителя применяли роторный диспергатор. Полученную однородную смесь подвергли полимеризации с использованием катализатора Шрока-Граббса (0,02 % от массы ДЦПД), полимеризация осуществлялась 4 часа при температуре 150 °С в плотно закрытых ампулах. В итоге были получены твёрдые стеклообразные образцы (рисунок 4).

Список литературы

1. *Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы. Синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Филио, 1997. – 234 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ-2-ЦИНАКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ К ЭТИЛ-2-ЦИАНАКРИЛАТУ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

В. Г. Харитонова, Д. В. Куприянова
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. ИНЭОС РАН И. А. Хотина

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
141501, Россия г. Химки Юбиейный проспект д. 82А, кв. 85, elinor.ktk@gmail.com

Синтез этил-2-циано-3(алкилокси)пропаноатов происходит за счет присоединения жирных спиртов к этил-2-цианакрилату по двойной связи в условиях подкисленной среды, а также в атмосфере двуокиси серы. Необходимо также убедиться в том, что в системе отсутствуют даже малейшие следы влаги, в связи с тем, что этил-2-цианакрилат способен полимеризоваться мгновенно в присутствии нуклеофилов [1]. В качестве подкисляющего агента используется 2-цианакриловая кислота, что позволяет получать необходимый продукт с выходом порядка 95–99 %. Впервые похожие реакции проводились Ю. Г. Гололобовым [2].

В связи с тем, что цианакриловая кислота является ценным реагентом, которую также необходимо дополнительно получать в пределах лаборатории методом пиролиза этил-2-цианакрилата, также проводились попытки по замене оной п-толуолсульфокислотой (ПТСК). К сожалению, выход по реакции в таких случаях был заметно ниже, составляя порядка 45–50 %. Есть возможность снижения количества используемой 2-цианкриловой кислоты (ЦАК) за счет использования в качестве катализатора смеси из ПТСК и ЦАК. Также, в связи с тем, что этил-2-цианакрилат обладает высокой способностью к полимеризации, для того чтобы предотвратить спонтанную радикальную полимеризацию к системе был добавлен гидрохинон, в качестве ингибитора.

На второй стадии синтеза происходит полимеризация, в водной среде, путем постепенного добавления этил-2-циано-3(алкилокси)пропаноата к воде. В процессе такой реакции происходит образование олигомера, с акилокси-группой

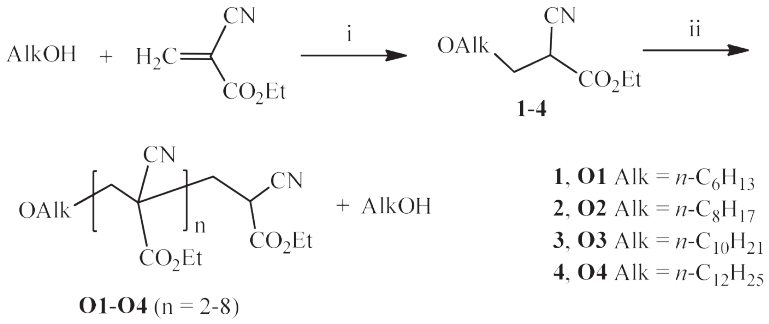


Схема 1. *Получение этил-2-циано-3(алкилокси)пропаноатов и олигомеров на их основе*

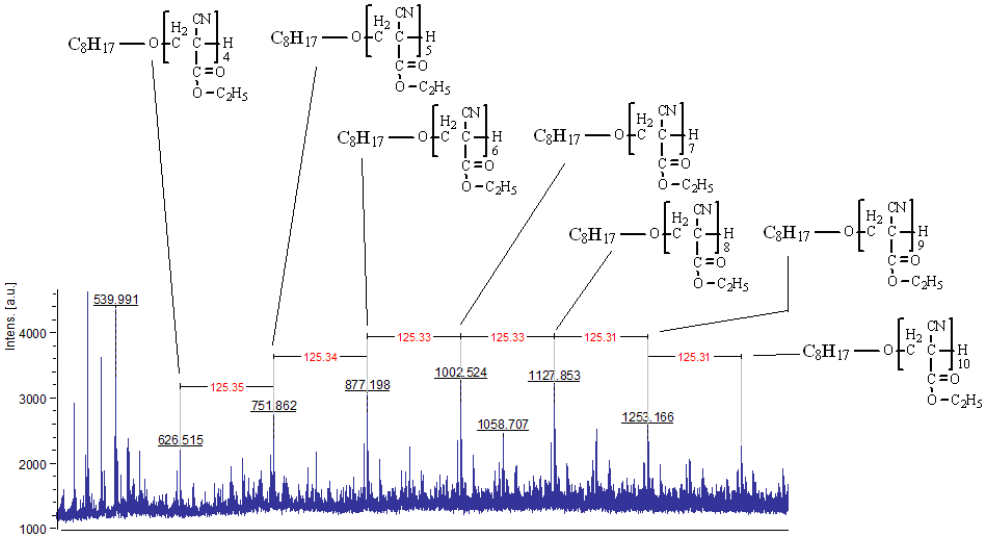


Рис. 1. *MALDI-TOF MS спектр поли-этил-2-циано-3(октилокси)пропаноата*

на одном конце цепи и цианакриловой на другом. Подобные соединения обладают уникальными свойствами именно благодаря подобному специфическому строению.

Превращения представлены на схеме 1.

Успешное получение продуктов подтверждалось методами ЯМР-спектрометрии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также за счет MALDI-TOF MS спектров.

В качестве примера можно привести спектр поли-этил-2-циано-3(октилокси)пропаноата (рисунок 1).

Спектры подтверждают получение искомых продуктов.

Список литературы

1. *J. T. O'Connor, Acrylic Ester Polymers, 2-Cyanoacrylic Ester Polymers, 2000, In book: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.*
2. *Yu. G. Gololobov and W. Gruber, Russ. Chem. Rev., 1997. – 66. – 1054. – https://doi.org/10.1070/RC1997v066n11ABEH000321.*

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Б. Ч. Холхоев[1], К. Н. Бардакова[2,3], З. А. Матвеев[1], Е. О. Епифанов[2], Ю. М. Ефремов[3], П. С. Тимашев[2,3], В. Ф. Бурдуковский[1]

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

[2]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
108840, Россия, Троицк, Москва, ул. Пионерская, 2

[3]Институт регенеративной медицины
Первый Московский государственный медицинский университет
119991, Россия, Москва, ул. Трубецкая, 8–2

Среди известных классов полимеров особый интерес представляют полибензимидазолы (ПБИ), обладающие превосходными термическими и механическими характеристиками. ПБИ наряду с полиимидами превосходят все известные в настоящее время полимеры по совокупности эксплуатационных свойств. Благодаря этому ПБИ исключительно привлекательны для создания материалов для авиационно-космической техники, тяжелого машиностроения, ядерной энергетики, микроэлектроники, нефтегазовой отрасли и др.

Необходимо отметить, что наряду с уже ставшим традиционным применением ПБИ в качестве конструкционных компонентов, в настоящее время все больший интерес вызывают работы по получению функциональных материалов, имеющих прикладное значение в различных высокотехнологичных отраслях. Одним их таких направлений является разработка высокотемпературных полимерных материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ), которые перспективны для применения в авиакосмической отрасли, электронике, сенсорике, робототехнике и т. д. Полимеры с ЭПФ относятся к группе так называемых «умных» или адаптивных материалов и способны менять свою форму под воздействием различных стимулов – температуры, механической нагрузки, электричества, света, магнитного поля, химических веществ и т. д. Следует, однако, отметить, что традиционные полностью ароматические ПБИ имеют жесткоцепную структуру и не обладают ЭПФ.

В настоящей работе впервые показана возможность получения ряда новых материалов с ЭПФ на основе алифатических и ароматико-алифатических (со)ПБИ. Первый тип таких материалов представляли собой алифатические ПБИ, для синтеза которых использовались 3,3’-диаминобензидина (ДАБ) и ряд алифатических дикарбоновых кислот, содержащих 7–14 метиленовых фрагментов. Было установлено, что коэффициент фиксации временной формы (R_f) для всех алифатических ПБИ составляет 99 % и практически не меняется при циклических испытаниях. Коэффициент восстановления исходной формы (R_r) для первого цикла составляет < 90 %, однако, для второго цикла увеличивается до ~91–97 % и остается практически неизменным для всех последующих циклов.

В рамках данной работы с целью направленного регулирования термических характеристик полимеров были также синтезированы статистические ароматико-алифатические сополибензимидазолы (соПБИ) на основе ДАБ и двух дикарбоновых кислот (4,4’-окси(*бис*-бензойной кислоты) и додекандикарбоновой кислоты). Показано, что R_f всех соПБИ составляет > 99 %, а R_r варьируется в пределах 47–97 %, при этом наилучшие характеристики ЭПФ демонстрирует сополимер, содержащий 25 % ароматических сегментов.

Кроме того, разработаны новые фоточувствительные композиции на основе ПБИ, которые могут быть использованы для формирования объемных изделий с использованием технологии DLP 3D-печати. Показано, что полученные композиции пригодны для формирования трехмерных объектов заданной архитектоники. Более того, напечатанные объекты имеют превосходные характеристики ЭПФ: R_r и R_f составляют > 99 %.

Благодаря набору хороших эксплуатационных характеристик материалы с ЭПФ на основе ПБИ имеют большой потенциал практического применения в различных высокотехнологичных отраслях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10011.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ВАРИАНТА ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭФИРОАЛЬДЕГИДНОЙ ФРАКЦИИ

В. Ю. Чикалин
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. П. Семенов
МИРЭА Российский технологический университет
119454 г. Москва пр-т Вернадского, д. 78, mg4242@mail.ru

Этилацетат – широко применяемый органический растворитель. В силу его низкой токсичности он используется в пищевой, парфюмерной промышленности, при печати на упаковках и пр.

Традиционно этилацетат получают этерификацией уксусной кислоты этанолом [1]. Более перспективным способом является дегидрирование этилового спирта ввиду отсутствия коррозии оборудования и кислых стоков, а также использования только одного реагента – этанола [2].

$$2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$$

Процесс проводят на Cu–Zn катализаторах с различными добавками при 220–280 °С и давлении 20 атм. Имеется ряд побочных реакций: образование бутанола-1, бутилацетата, этилбутирата и других продуктов [3]. Схема процесса (рис. 1а) включает в себя реакционный узел и две колонны ректификации: первая служит для выделения непрореагировавшего сырья, вторая – для отделения товарного этилацетата от побочных продуктов [4].

Эфироальдегидная фракция (ЭАФ) является отходом спиртового производства. При этом, она характеризуется высоким содержанием этанола [5]. Существует возможность удешевить производство этилацетата дегидрированием этанола путём замены сырья на менее дорогую ЭАФ. Это способно повысить рентабельность данной технологии и утилизировать отходы производства этанола.

На лабораторной проточной установке проведена серия сравнительных экспериментов с использованием в качестве сырья этанола и ЭАФ, результаты сведены в табл. 1. Был использован промышленный катализатор НТК-4 (Cu–Zn–Cr). Органические продукты анализировались на капиллярной колонке с фазой OV-101 на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Содержание воды определялось на хроматографе с катарометром на насадочной колонке с полисорбом.

Из табл. 1 видно, что состав реакционной массы для ЭАФ-сырья изменился: 1) обнаружены амиловые эфиры (около 0,5 % масс.); 2) вдвое увеличилось содержание воды (из-за высокого содержания в ЭАФ-сырье); 3) на 10–15 % снизилась конверсия этанола и, соответственно, концентрация этилацетата на 10–15 % масс.

Структура технологической схемы не изменится (рис. 1б), но возрастёт нагрузка на блок осушки, увеличится рецикл, амиловые эфиры будут выделены в кубе колонны К-2.

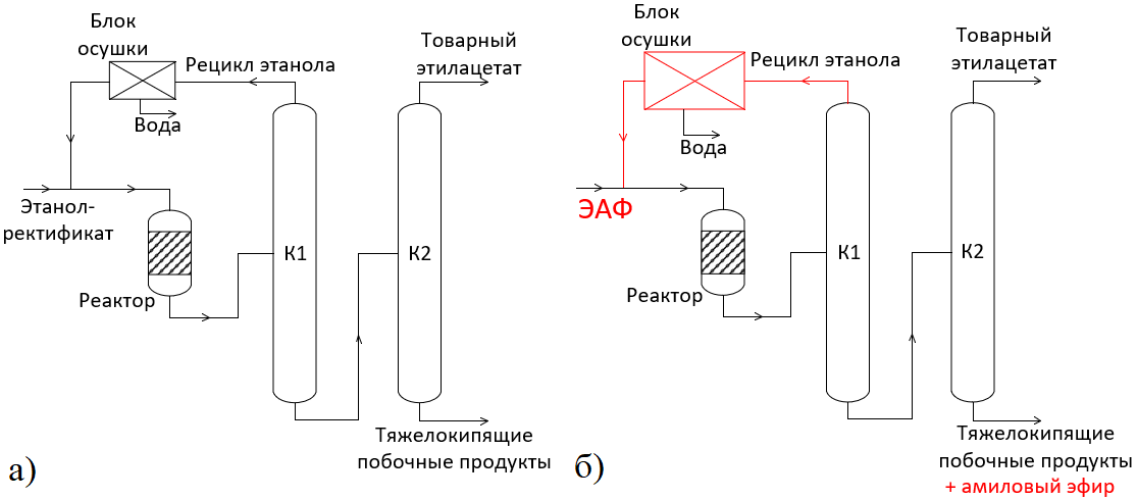


Рис. 1. *Схема производства этилацетата дегидрированием этанола из а) этанола-ректификата б) эфироальдегидной фракции*

Таблица 1. Результаты эксперимента

Опыт/ проба	Т, К	Р, атм	Объемная скорость, l/час	Состав, масс. %									Конверсия, %	Селективность, %
				ЭТ	ЭА	В	Б	ЭБ + АС	АА	МА	БА	АмЭф		
Этанол	–	–	–	95	0	5	0	0	0	0	0	0	–	–
1/1	233	20,0	0,39	75,35	17,84	6,10	0,27	0,14	0,18	0,06	0,06	0	20,68	90,79
1/2	253	20,2	0,34	61,29	30,66	6,53	0,18	0,21	0,35	0,57	0,21	0	35,48	90,95
1/3	267	20,2	0,40	47,76	40,89	7,31	0,85	0,86	0,58	0,99	0,76	0	49,73	86,56
2/1	245	19,8	0,44	62,70	29,33	6,53	0,39	0,28	0,35	0,24	0,18	0	34,00	90,80
2/2	273	21,2	0,40	48,19	41,55	7,08	0,21	0,71	0,66	1,03	0,57	0	49,27	88,76
ЭАФ	–	–	–	86,97	0,30	10,35	1,23	0,73	0,12	0,30	0	0	–	–
3/1	242	19,8	0,32	71,35	15,78	10,53	0,78	0,81	0,24	0,16	0,10	0,25	17,96	99,10
3/2	268	20,9	0,43	53,78	31,17	10,88	0,86	0,80	0,56	0,81	0,83	0,31	38,16	93,01
4/1	240	20,9	0,70	66,58	19,89	10,75	0,87	0,87	0,62	0,34	0,08	0	23,44	96,08
4/2	240	20,9	0,70	67,20	19,41	10,58	0,72	0,72	0,55	0,39	0,08	0	22,73	96,66
4/3	273	20,3	0,64	51,52	30,73	10,83	1,69	1,69	1,04	0,36	0,45	0,81	40,76	85,84
4/4	273	20,3	0,64	48,25	35,19	11,26	1,52	1,52	1,10	0,76	0,39	0,50	44,52	90,11

ЭТ – этанол; ЭА – этилацетат; В – вода; Б – бутанол-1; ЭБ + АС – этилбутират + амиловые спирты; АА – ацетальдегид; МА – метилацетат; БА – бутилацетат; АмЭф – амиловые эфиры.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования ЭАФ в качестве сырья для производства этилацетата, экономическая целесообразность должна быть оценена отдельно.

Список литературы

1. *Чащин А. М., Глухарева М. И. Производство ацетатных растворителей в лесохимической промышленности. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 240 с.*
2. *Семенов И. П., Писаренко Ю. А., Меньщиков В. А. // Вестник МИТХТ, 2012. – Т. 7. – № 5. – С. 52–56.*
3. *Carotenuro G., Tesser R., Di Serio M. // Catalysis Today, 2013. – V. 203. – P. 202–210.*
4. *Семенов И. П., Писаренко Ю. А., Фролкова А. К. // Теор. основы хим. технологии, 2017. – Т. 51. – № 4. – С. 411–424.*
5. *Яровенко В. Л., Мариниченко В. А., Смирнов В. А. и др. Технология спирта. – М.: Колос, «Колос-пресс», 2002. – 464 с.*

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА МЕТОДОМ ROCOP-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. Чичаров, А. О. Григорьева, С. Д. Зайцев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой ВМС и КХ ННГУ им. Н. И. Лобачевского С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Полилактид является перспективным полимером для изготовления на его основе биоразлагаемых и биосовместимых материалов. Для расширения области его применения необходимо устранить некоторые недостатки: плохие физико-механическими и термомеханическими свойствами, высокая стоимость гомополимера. Этого можно добиться введением синтетической части – сополимеризацией с виниловыми мономерами, ангидридами и эпоксидами, однако их статистическая сополимеризация не представляется возможной, поскольку вовлечение

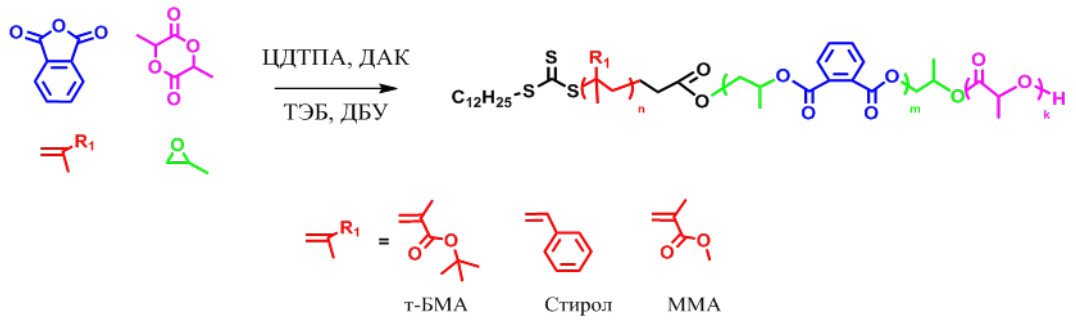


Рис. 1. *Схема процесса сополимеризации*

в процесс полимеризации требует различных инициирующих систем. Решением проблемы выступает использование агента обратимой передачи цепи (ОПЦ) 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА), который способен взаимодействовать с виниловым мономером по радикальному механизму и с другими мономерами в системе с участием карбоксильной группы [1, 2]. Триэтилборан (ТЭБ) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) инициируют конкурирующие гомополимеризацию лактида и сополимеризацию ангидрида с эпоксидом. Использование подобной системы позволяет получить триблок-кватерполимеры различного состава с заданными свойствами и узким молекулярно-массовым распределением (ММР) одностадийно.

Целью данной работы являлся синтез сополимеров на основе полилактида с участием ряда виниловых мономеров (метилметакрилат (ММА), стирол или трет-бутилметакрилат (т-БМА))

Сополимеры получали по следующей методике: виниловый мономер, фталевый ангидрид, пропиленоксид, D,L-лактид, инициаторы – динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), 1 М раствор ТЭБ в тетрагидрофуране, ДБУ и ЦДТПА были помещены в инертной атмосфере в колбу Шленка (Схема протекающего процесса представлена на Рис. 1). Смесь выдерживалась

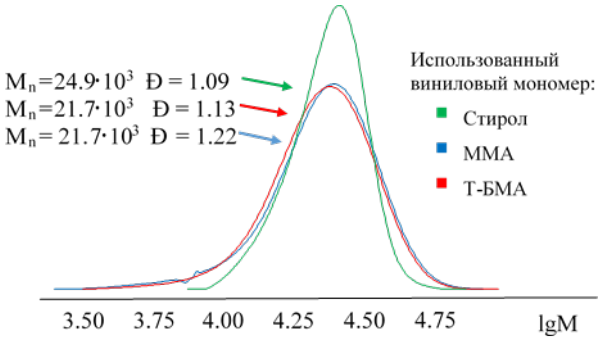


Рис. 2. *ММ-характеристики полученных сополимеров*

при перемешивании при температуре 60 °С до полной превращения мономеров. Полученный сополимер был очищен переосаждением холодным метанолом и высушен под вакуумом при 40 °С до постоянной массы. Уравнения реакций и структура полученных сополимеров отображена на схеме 1:

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров были изучены методом гель-проникающей хроматографии. Во всех случаях кривые ММР сополимера являлись унимодальными и имели низкие значения дисперсности (Đ = 1,08–1,22), что доказывает тот факт, что сополимер является единственным выделенным продуктом (Рис. 2). Состав сополимеров был подтвержден методом ^{1}H ЯМР спектроскопии.

Список литературы

1. *S. Zhu, Y. Zhao, M. Ni, J. Xu, X. Zhou, Y. Liao, Y. Wang, X. Xie // ACS Macro Lett, 2020. – 9. – P. 204–209.*
2. *M. Barz, A. Armiñán, F. Canal, F. Wolf, K. Koynov, H. Frey, R. Zentel, M.J. Vicent // Journal of Controlled Release, 2012. – V. 163. – Issue 1. – 63–74.*

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОСМЕТИЧЕСКОГО ВОСКА

В. О. Чулаева
Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель С. А. Юдаев
ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина»
390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1, rgrtu@rsreu.ru

Депиляция – один из наиболее распространенных способов ухода за телом на сегодняшний день. Такой вид депиляции как ваксинг можно назвать наиболее щадящим видом депиляции.

Ваксинг — это метод устранения лишних волосяных покровов на различных зонах тела человека. При этой косметологической процедуре волосы с тела человека удаляются путем нанесения массы расплавленного воска на обрабатываемый участок кожи и устранения его в застывшем виде вместе с нежелательными волосами [1].

Самым распространенным материалом для проведения процедуры ваксинга является косметический воск. Его состав может включать в себя как натуральные, так и искусственные ингредиенты. Все они безвредны и положительно воздействуют на кожу человека.

Основой любого воска для депиляции являются два ингредиента: канифоль и пчелиный воск. Чем больше этих компонентов присутствует в составе воска, тем выше его «липкие» свойства. Помимо этого, в состав воска входят натуральные масла, отдушки, красители и консерванты [2].

Перечислим некоторые из органических материалов, используемых в производстве большинства восков:

- диоксид титана – отвечает за плотность воска и присутствует в составе любого воска. Диоксид титана придает кремообразную структуру, регулирует плотность;
- сера альба – белый пчелиный воск добавляют в большинство восков, чтобы обеспечить возможность благоприятного снятия воска с кожи;
- глицерил росинат – это модифицированная смола с высокой эластичностью, которая производится благодаря взаимодействию канифоли с глицерином;
- этилен – используется, чтобы обеспечить упругость, гибкость и больший контакт с поверхностью при применении горячего воска.

Существует множество химических составов восков для депиляции волос. К таким составам относится, например, состав для депиляции, содержащий триэтанолрезинат (60–80 %), канифоль (5–30 %), масла жирные, например ланолиновое (0,4–4,5 %), масла растительные (4–15 %). воск и(или) диоксид титана (0,2–3 %). Композиция получается при смешении компонентов в определенной последовательности и дальнейшей выдержке в течение 6 часов при температуре 130 °С. Также существует состав для депиляции, представляющий собой смесь 60–86 % канифоли, 1–8 % ангидрида бутендикарбоновой кислоты и 14–32 % косточкового или растительного масла. Состав получают смешением канифоли с ангидридом малеиновой или фумаровой кислоты, их термообработкой при температуре 140–200 °С в течение 0,5–2 часов, охлаждением до температуры 110–150 °С и добавлением косточкового или растительного масла.

Косметические воска для депиляции обладают различными свойствами, которые варьируется в зависимости от их компонентного состава [2]. К таким свойствам относятся: бактерицидное действие; пластичность структуры; упругость формы; ранозаживляющее действие; водонепроницаемость; воздухопроницаемость; захват волосяного покрова; температура плавления и гипоаллергенность.

На сегодняшний день существует достаточно малое количество методов и технологий изготовления косметических восков для депиляции. Все они тесно связаны друг с другом и, по сути, представляют один метод. Технологию приготовления средства для удаления волос можно разделить на два этапа. Сначала изготавливается большая партия продукта, а затем он разливается по отдельным контейнерам [3].

В промышленном масштабе производством косметического воска в основном занимаются только зарубежные компании, которые осуществляют поставки продукта в нашу страну. Однако, в настоящее время, ввиду сложившейся геополитической ситуации в мире, цена косметических восков, выпускаемых зарубежными компаниями, сильно выросла, а некоторые фир-

мы вообще перестали поставлять продукцию в нашу страну. В России выпуск косметических восков почти не осуществляется в связи с отсутствием отечественных технологий и рецептур производства продукта.

Таким образом, широкий круг применения и востребованность косметических восков делают разработку технологии их производства одним из наиболее перспективных направлений современной химической технологии. Работы по разработке рецептуры косметического воска являются актуальными как со стороны импортозамещения, так и со стороны развития отечественной косметической промышленности.

Список литературы

1. *Pearce K., Pearce J., Pearce S. The Handbook of Cosmetic Science and Technology. – Oxford: Elsevier Science Publishers, 1993. – (P. 15).*
2. *Wilfried U. Cosmetics and Toiletries Development, Production, and Use. – New York: Ellis Horwood, 1991. – (P. 28).*
3. *Breuer H. // Cosmetics & Toiletries, 1990. – № 105. – P. 61–66.*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА И АКРИЛОВОГО ЛАКА ДЛЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ У8А

Лянси Чэнь, И. Н. Шевченко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г. В. Лямина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, clx02181818@163.com

Для борьбы с коррозией металлов все чаще используют ингибиторы на основе наночастиц (НЧ), например, оксиды титана, кремния и цинка. Их добавление в полимерные матрицы, позволяет получать прочные коррозионностойкие покрытия [1–3]. В настоящей работе был получен и протестирован состав на основе наночастиц оксида цинка (Plasmotherm) и акрилового лака (Декарт, РФ) для стали У8А.

Ингибитор готовили, смешивая акриловый лак (АЛ) с НЧ (C = 0,15 % масс.), используя ультразвуковую ванну (15 минут) и вихревую мешалку (2 минуты). Затем наносили лак на поверхность металла и выдерживали 30 минут для испарения растворителя при комнатной температуре.

Испытания покрытий проводили методами гравиметрии в среде $HNO_3 : HCl : H_2O$ = 2 : 3 : 5 (об. %); вольтамперометрии в кислой (0,1 М HCl) и нейтральной (3,5 % NaCl) средах на потенциостате CorrTest CS310.

На рис. 1 представлены кривые растворения стали в смеси концентрированных кислот. Покрытие лаком закономерно приводит к усилению коррозионной защиты. Покрытие АЛ–НЧ ZnO увеличивает защитный эффект на 0,67 % по сравнению с АЛ и на 28 % по сравнению со сталью без ингибитора.

Потенциодинамические кривые (рис. 2) показывают, что в 0,1 М HCl добавление ингибиторов смещает потенциал коррозии стали в положительную область: АЛ на 0,1 В, а АЛ–НЧ ZnO на 0,15 В. В растворе хлорида натрия такой эффект наблюдается только для покрытия с наночастицами.

Рассчитанные из потенциодинамических кривых токи коррозии (табл. 1) для стали с полимерным покрытием на порядок ниже по сравнению с поверхностью незащищенного металла в

Таблица 1. Параметры коррозии стали У8А

Параметр	У8А		У8А-АЛ		У8А-(АЛ+НЧ)	
	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl
$I_{корр}$, мкА	876	17	40	26	51	8
$\upsilon_{корр}$, мм/см^2	10.3	0,2	0,5	0,3	0,6	0,1
$-E_{корр}$, мВ	352	298	272	264	220	172

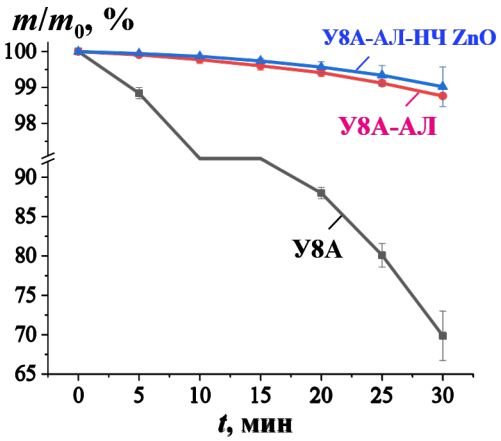


Рис. 1. *Изменение массы стали при выдержке в смеси кислот*

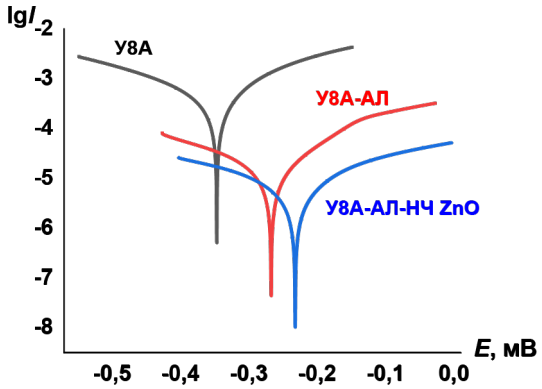


Рис. 2. *Потенциодинамические кривые стали У8А в 0,1 М HCl*

кислой среде. В нейтральной среде сохраняется закономерность, наблюдаемая для потенциалов коррозии.

Таким образом, ингибитор на основе акрилового лаки с добавлением частиц оксида цинка позволяет снизить скорость коррозии в кислой среде в 20 раз, в нейтральной – в два раза.

Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. *Mekeridis E. D., Kartsonakis I. A., Kordas G. C. // Progress in Organic Coatings, 2012. – V. 73. – P. 142–148.*
2. *Ammar Sh., Ramesh K., Ma I. A. W. at al // Surface and Coatings Technology, 2017. – V. 324. – P. 536–545.*
3. *Ehsan J, Mehdi G, Ghasem B, Peyman T. // Progress in Organic Coatings, 2019. – V. 135. – P. 496–509.*

РАЗРАБОТКА ПРЕСНОГО БУРОВОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИАНИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. Р. Шишадский, О. С. Сутормин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Ю. Петрова

Сургутский государственный университет
628412, ХМАО– Югра, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1, b_ro_sh@mail.ru

В настоящее время в качестве регулятора реологических свойств выступает ксантановая смола, которая обеспечивает качественный вынос шлама на поверхность [1]. В связи со сложностью производства ксантановой смолы, цена за последние годы сильно возросла, что привело к повышению стоимости бурового раствора. К тому же в России ксантановая смола для промышленности, не производится, ее применение полностью зависит от поставок из-за рубежа.

Данная работа посвящена разработке пресного бурового раствора на основе полиакрилата натрия совместно в полианионной целлюлозой (ПАЦ) в составе рецептуры бурового раствора вместо ксантановой смолы

Эффективность применения полиакрилата натрия и низковязкой полианионной целлюлозы оценивали в составе модельного глинистого раствора. В качестве основы для моделирования буровых растворов использовали глинистую су-

Таблица 1. Технологические параметры модельных растворов

№ п/п	Рецептура	Технологические параметры растворов						
		р, кг/м³	Т, сек	СНС, дПа	Пв, м·Пас	ДНС, дПа	Ф, см³/30 мин	pH
1	Полиакрилат натрия – 0,3 % низковязкая ПАЦ – 0,1 %	1100	23	1/2	11	21	7,7	8,83
	После температуры 90 °С	1100	22	1/1	8,1	10	8,1	8,80
2	Полиакрилат натрия – 0,3 % низковязкая ПАЦ – 0,2 %	1100	30	2/3	15	26	6,3	9,11
	После температуры 90 °С	1100	28	2/2,4	12,5	26	6,5	8,56

Таблица 2. Технологические параметры бурового раствора после обработки нитротриметилфосфоновой кислотой (НТФ)

Рецептура	Технологические параметры							
	р, кг/м³	Т, сек	СНС, дПа	Пв, м·Пас	ДНС, дПа	Ф, см³/30 мин	pH	МВТ, кг/м³
Раствор после обработки НТФ	1060	16	1/1	1,5	5	25	8,26	26,73
Полиакрилат натрия – 0,3 % Низковязкая ПАЦ – 0,2 %	1060	27	1/2	14,1	20	7,4	8,33	28,52
После прогрева 90 °С	1080	25	1/1	11,1	15	6,6	8,85	

спензию, полученную путем диспергирования шлама, плотностью – 1100 кг/м³. Для определения влияния температурного фактора на технологические параметры, приготовленные растворы были протермостатированы в течении 16 ч при температуре 90 °С.

Далее были проведены лабораторные исследования по подбору рецептуры на основе полиакрилата натрия и низковязкой (ПАЦ) с использованием пресного бурового раствора, оставшегося после бурения предыдущего интервала. Одним из важных технологических параметров, является показатель адсорбционной емкости (МБТ), так как применение в составе рецептуры глинопорошка приводит к дополнительному росту концентрации коллоидных частиц [2].

Для снижения показателя МБТ до 23–28 кг/м³ исходный буровой раствор разбавили водой в соотношении 1 : 3. Далее провели обработку химическими реагентами с концентрациями полиакрилата натрия – 0,3 %, низковязкая полианионная целлюлоза (ПАЦ) – 0,2 %.

Выводы

1. Разработана рецептура на основе полиакрилата натрия и низковязкой полианионной целлюлозы, система обладает низким показателем фильтрации, оптимальными реологическими свойствами для бурения наклонно-направленных скважин.

2. Приготовление раствора данной рецептуры возможно с использованием пресного бурового раствора, оставшегося от бурения предыдущего интервала с предварительным разбавлением технической водой.

Список литературы

1. *Овчинников В. П. Современные составы буровых растворов / В. П. Овчинников, Н. А. Аксенова; О. В. Рожкова, Т. А. Грошева. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 156 с.*

2. *Булатов А. И., Магазов Р. Р., Шаманов С. А. Влияние показателей свойств бурового раствора и их типов на скорость бурения / Сб. научных трудов научно-технического центра ООО «Кубаньгазпром». – Краснодар, 2014. – С. 92–103.*

Секция 9 Химия и химическая технология (для школьников)

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

Ю. М. Водова, Е. В. Булычева

ОГБПОУ «Томский промышленно-гуманитарный колледж»
634049, Россия, г. Томск, ул. Мичурина, 4, VodovaYulia@yandex.ru

На сегодняшний день знание элементного и химического состава природных и промышленных материалов необходимо в различных областях науки и отраслях промышленности. Для правильного ведения технологического процесса химический состав контролируют на всех этапах производства с целью получения качественной продукции с заданными свойствами. Обеспечение экологической безопасности окружающей среды осуществляют путем мониторинга содержания потенциально опасных веществ в почве, воде и воздухе. При этом одними из наиболее перспективных, применяемых для вышеописанных целей, являются методы спектроскопии.

Спектроскопические методы анализа, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением различных диапазонов, являются одним из важнейших «столпов» современной аналитической химии, занимающейся разработкой методов исследования качественного и количественного состава веществ. Спектроскопические методы анализа по типу изучаемых частиц подразделяют на атомные и молекулярные, которые в свою очередь подразделяют по способу взаимодействия анализируемых веществ с электромагнитным излучением на спектроскопию испускания, включающую эмиссионную и люминесцентную спектроскопию, абсорбционную спектроскопию и спектроскопию рассеяния. Среди достоинств этих методов можно отметить экспрессность, высокую чувствительность, возможность автоматизации, простоту исполнения Также необходимо подчеркнуть, что среди спектроскопических методов, существуют неразрушающие методы, что очень важно при анализе, например, археологических находок, ювелирных изделий и т. д. Многие аналитические лаборатории оснащены оборудованием для проведения спектроскопических анализов

В нашей стране имеется множество стандартов по определению ионов металлов, таких как калий, натрий, кальций, олово, ртуть, мышьяк и др. в различных пищевых продуктах, а также в природных и сточных водах методами атомно-абсорбционной спектрометрии. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии определяют содержание основных компонентов, а также примесей в различных металлах и сплавах, содержание которых влияет на эксплуатационные характеристики готовой продукции. С использованием методов спектроскопического анализа также производят поиск и определение состава полезных ископаемых. А установление изотопного состава позволяет определить возраст различных горных пород. Методами рентгеновской спектроскопии возможно определение состава особо чистых материалов, применяемых в микро- и наноэлектронике. Немаловажную роль в химическом анализе играют методы молекулярной абсорбционной спектрометрии. Методами молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях проводят анализ природных и сточных вод, определяют состав лекарственных препаратов, а также устанавливают содержание различных веществ в пищевой продукции. ИК спектроскопия активно используется для идентификации органических соединений в органической химии, в фармакологии для

определения состава лекарственных средств, в медицине для определения различных патологий.

Стоит обратить внимание и на то, что спектроскопические методы используются в сочетании с другими физико-химическими методами. В частности, многие приборы для хроматографичекого анализа снабжены детекторами, применяемыми в спектрометрии.

Таким образом, можно сказать, что спектральный анализ играет большую роль в современном развивающемся мире. Универсальность спектроскопии, постоянное и активное развитие обуславливает ее широкое применение в различных областях науки и технологий.

Список литературы

1. *Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, Т. 1, 2003. – 416 с.*
2. *Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. – М.: Академия, Т. 1, 2012. – 409 с.*
3. *Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1965. – 324 с.*

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХА ПРИ ПОЖАРАХ НА ПОЛИГОНАХ ТБО

А. С. Алексеева[1], М. Н. Алексеева[2]

Зональненская СОШ
634507, Томская обл., Томский р-н, поселок Зональная Станция, ул. Зеленая, д. 40 к. 1

Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 4, amn@ipc.tsc.ru

По официальным данным в 2021 году в России было произведено захоронение твердых коммунальных отходов объемом 237 млн. м^3. Земли под полигонами отходов, свалками составляют 0,1 млн. га. Проблема размещения и состояния полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) в областях с высокой плотностью населения стоит очень остро. Например, по данным ООО «Экология-Новосибирск», за 2019 год на полигонах Новосибирской области было размещено 1 154 834,72 тонны отходов. Из них к ТКО относится 741 356,97 тонны. При этом только на двух объектах размещения отходов МУП г. Новосибирска «Спецавтохозяйство» (Гусинобродский и Левобережный) принято больше половины всех образовавшихся отходов области (737,5 тыс. тонн). Полигон Левобережный эксплуатируют с 1993 года. Его проектная площадь – 18,38 га и мощность – 1509,7 тыс. м^3 в год. Однако по оценкам экологов, площадь данного полигона разрослась до 79,16 га. Недалеко от полигона расположена улица Малыгина села Верх-Тула. В атмосферу от ТБО выделяется свалочный газ и происходят выбросы загрязняющих веществ при горении. Из средств массовой информации известно, что площадь возгорания на полигоне Левобережном в 2018 г. и в 2019 гг. составила по 3 000 м^2, пожары были и в 2020, и в 2021 гг. Возгорание происходит из-за поджегов и из-за высокой температуры (около 80 градусов) внутри «тела» полигона.

В связи с актуальностью проблемы исследований в данной работе проведено:

1. Построение слоя несанкционированных свалок в Новосибирской области.
2. Оценка риска их возгораний с использованием слоя очагов пожаров.
3. Оценка выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Слой несанкционированных свалок в Новосибирской области за 2018 автором данной статьи построен в ArcMap на основе предоставленных табличных сведений [1]. Слой очагов пожаров автором данной статьи был скачан из сети Интернет https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map/.

В результате нами выполненной оверлейной операции в ArcGis выявлено, что вблизи несанкционированной свалки площадью 1,53 га и объемом 3051 м^3, расположенной возле станции Безменово в Черепановском районе Новосибирской области был пожар 20.04.2018. Второй пожар был 02.06.2018 вблизи свалки площадью 0,5 га и объемом 25 м^3, расположенной на юго-востоке от села с. Таскаево в Барабинском районе. Расчетная насыпная масса одного куби-

Таблица 1. Риск выделения загрязняющих веществ при пожарах на свалках

Вещество	Удельный выброс тонн вещества на тонну ТБО (тонн)	Выбросы от свалки в Черепановском районе (тонн)	Выбросы от свалки в Барабинском районе (тонн)
Твердые частицы	0,00125	0,95	0,008
Сернистый ангидрид	0,003	2,29	0,02
Окислы азота	0,005	3,8	0,031
Окись углерода	0,025	19	0,156
Сажа	0,000625	0,5	0,004
Всего	0,03488	26,54	0,218

ческого метра ТБО согласно нормативу https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=15444 принимается равной 0,25 тонн на м^3. Значения удельных выбросов загрязняющих веществ и расчеты, предполагая, что горели полностью две свалки в Черепановском и Барабинском районах объемом 762,75 тонны и 6,25 тонны приведены в таблице 1.

На наш взгляд для снижения риска возгорания полигонов отходов и выбросов загрязняющих веществ необходима отдельная сортировка мусора и внедрение современных технологий переработки упаковок и тар, оставшихся после употребления продуктов питания.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046–7).

Список литературы

1. *Голубкова У. С. Магистерская работа. Оптимизация территориальной схемы обращения с твёрдыми коммунальными отходами с целью снижения экологических рисков. – Томск: Томский госуниверситет, 2020. – 109 с.*

АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА: СВОЙСТВА, ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ, СОДЕРЖАНИЕ И ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ В ПЛОДАХ РАСТЕНИЙ

Я. Е. Букатая, Т. М. Букреева

МАОУ школа «Перспектива» г. Томска

В отличие некоторых видов животных и растений, организм человека не может сам синтезировать и производить витамин С, из-за отсутствия необходимых для синтеза ферментов, которые он утратил в процессе эволюции. Поэтому необходимо систематическое ежедневное поступление этого витамина с пищей. Таким образом была поставлена цель: изучить накопление витамина С в листьях растений, выращенных на ситиферме.

Объектом исследования выступили сорта *Petroselinum crispum* (*Mill.*) *Fuss*, 1866, *Allium cepa L.*, 1753 и *Anethum graveolens L.*, 1753. Для достижения данной цели мы высадили обработанные семена на горизонтальной системе гидропонных установок с системой капельного полива от ООО «Городские теплицы» (iFarm). Семена были взяты у производителей ООО «ЦЕНТР-ОГОРОДНИК» и ООО «ГАВРИШ».

Мы выяснили, что на ситиферме урожай зелени можно собрать один раз в 2–3 месяца. Из высаженных ранее сортов лучшие результаты показали *A. graveolens*, (Укроп огородный) и *P. crispum*. Из 12 высаженных ранее семян выросли 10 и 11 соответственно. Самый низкий результат показал A. cepa L., из 8 выросли 2. За 2 месяца все собранные образцы были подвергнуты химическому анализу в школьной лаборатории. В результате эксперимента была выявлена зависимость содержания витамина С растений от внешних факторов. Образцы выращенный на сити ферме имеют наибольшее содержание в своих подгруппах, наименьшее – магазинные. Больше всего содержания показал укроп, выра-

щенный на сити-ферме, концентрация витамина С в 100 г в нем равна 79,2 мл, в свою очередь лук из магазина показал 2,2 мл. Так же лук потерял 33,4 % аскорбиновой кислоты, когда же укроп 7,7 %.

В ходе данной работы были подобранны сорта, полностью освоена техника выращивания на сити-ферме, исследовано влияние внешних факторов на содержание и динамику накопления в плодах растений. В ходе полученных данных исследования можно сделать вывод, что наиболее богатыми продуктами витамином С является свежая зелень, выращенная на сити-ферме. Таким образом гипотеза была подтверждена.

РАСПЛАВНЫЙ (ЭКСТРУЗИОННЫЙ) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

М. А. Верховский, В. И. Кислицина
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение лицей при ТПУ г. Томска
634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 4, verochkakislitsina@mail.ru

Данная работа является продолжением работы, посвящённой растворной технологии получения биоразлагаемых пленок на основе термопластифицированного крахмала [1].

Актуальность нашей работы заключается в том, что загрязнение пластиком является одной из самых серьезных антропогенных угроз для нашей планеты. Сырьем для высокомолекулярных синтетических материалов, являются не возобновляемые ресурсы (нефть, газ), и большинство таких материалов считаются не разлагаемыми. Неподдающиеся биологическому разложению полимеры не пригодны для временного использования, такого как шовный материал. Преимущества синтетических полимеров очевидны, включая их эксплуатационные характеристики и устойчивость к различным средам, но, несмотря на это, их производство требует существенных экономических затрат. Кроме того, пластик опасен тем, что он долго разлагается (срок разложения от десяти до нескольких сотен лет). Это напоминает нам о необходимости сосредоточиться на материалах из возобновляемых ресурсов, которые по своей природе являются биоразлагаемыми и могут удовлетворять различным требованиям, предъявляемым к полимерным материалам [2].

Цель работы заключается в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе термопластифицированного крахмала по расплавной технологии и определении их основных характеристик. Формовочный расплав получали смешением предварительно пластифицированных образцов крахмала и раствора поливинилового спирта в соотношении крахмал : ПВС = 1 : 2, а также с добавлением связующих в виде щавелевой, адипиновой кислот, малеинового ангидрида. Биоразлагаемый материал в виде лопаток получали поливом формовочного расплава в силиконовую форму с последующим удалением испаряющихся реагентов в условиях комнатной температуры (Т = 20–25 °С) и нормального атмосферного давления в течение 3–5 суток. Получение гранул и стренги осуществляли с использованием двухшнекового лабораторного экструдера Rondol и гранулятора. Изменяя параметры скорости подачи материала или размера фильеры, можно получать гранулы (экструдат) различного диаметра.

Исследование физико-химических свойств, полученных лопаток, проводилось по следующим направлениям: определение внешнего вида, определение физико-механических свойств лопаток (с помощью универсальной испытательной машины AI-7000-M), определение водопоглощения композиционного материала (по ГОСТ 4650-80 (ISO 62-80) в холодной воде), определение биоразложения пленок лабораторным способом (лабораторный метод инкубирования с микроорганизмами).

Наилучшими прочностными характеристиками обладает образец полученный при соотношении крахмал : ПВС = 1 : 2, а самым высоким относительным удлинением образец, содержащий в качестве связующего малеиновый ангидрид. Наименьшим водопоглощением обладают материалы, полученные с использованием щавелевой кислоты в качестве связующего, материал при этом остается прозрачным.

Одним из основных показателей для биоразлагаемых материалов является их способность к биодеградации. Для исследования биоразлагае-

мости полученных материалов образцы инкубировали с микроорганизмами. В настоящее время идет подготовка бактерий культивированием.

Таким образом, полученные материалы могут быть альтернативой упаковочного материала из различных синтетических полимеров, который в дальнейшем превращается в полимерные отходы. Кроме того, получение формовочного материала в виде нитей и гранул с помощью экструзионного метода открывает новые возможности применения биоразлагаемых полимерных материалов на основе термопластичного крахмала.

Список литературы

1. *Верховский М. А. и др. Биоразлагаемые материалы на основе термопластифицированного крахмала // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера. В 2-х томах. Том 2. Томск, 2022. – С. 313–314.*
2. *Конвенция о пластиковом загрязнении // https://eia-international.org/wp-content/uploads/Convention-on-Plastic-Pollution_RU.pdf, дата обращения 02.02.2022.*

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕЛЕВЫХ ОСНОВ ДЛЯ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

А. О. Губернаторова[1], В. Ю. Павленко[2]
Научный руководитель – к.фарм.н., доцент кафедры фармацевтической технологии Д. А. Фадеева[2]

[1]МБОУ «Лицей № 10» г. Белгорода
Россия, Белгород, ул. Мокроусова, д. 7, agubernatorova2016@yandex.ru

[2]ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
Россия, Белгород, ул. Победы, д. 85

Современный рынок офтальмологических лекарственных препаратов в настоящее время заинтересован в появлении мягких лекарственных форм, одной из наиболее перспективных разновидностей которых являются гели. Согласно требованиям нормативной документации гели представляют собой мази, в которых в качестве основы использованы природные или синтетические полимеры-гелеобразователи [3]. Несомненным преимуществом гелей является тот факт, что их основы не вызывают раздражение слизистых, и не приводят к затуманиванию зрения в отличие от липофильных мазей [2]. Вязкие гели, в отличие от растворов, снижают скорость протекания окисления и/или гидролиза действующих веществ в составе лекарственной формы.

Специфической особенностью гелевых основ является их способность изменять свои свойства в зависимости от внешних условий: при изменении температуры (при нанесении на слизистую) либо при приложении определенной силы сдвига (при моргании) гелевая структура превращается в вязкую жидкость. При исчезновении внешнего влияния гели восстанавливают свою структуру. Такая особенность гелей связана с образованием межмолекулярной сетки между частицами или молекулами полимера при растворении в воде.

Полимеры, используемые для получения гелей, обеспечивают необходимые реологические свойства гелей и необходимую консистенцию [2, 4]. Одним из важнейших показателей для обоснования состава лекарственной формы является изучение реологических свойств гелевых основ. В литературных источниках имеются сведения о рекомендованной вязкости глазных гелей – 1,52–59,73 Па·с, а также от 0,5 до 3,5 Па·с [1].

Вязкость и изменение скорости сдвига модельных смесей гелей определяли согласно требованиям ГФ РФ 14 издания с использованием вискозиметра ротационного DV2T-HB Brookfield. Была исследована вязкость гелей на основе полимеров, относящихся к эфирам целлюлозы как наиболее часто применяемых в технологии глазных лекарственных форм. Полученные результаты позволили подобрать концентрации полимеров, наиболее подходящих для составов разрабатываемого глазного геля: 1,5 % раствор гидроксипропилметилцеллюлозы, 3 % раствор гидроксиэтилцеллюлозы, 6,0 % раствор натрий-карбоксиметлцеллюлозы.

Для растворов выбранных полимеров определены вязкоупругие свойства, выражающиеся в изучении зависимости вязкости от скорости сдвига. Восходящая и нисходящая кривые зависимости должны образовать петлю гистерезиса, обусловленную тиксотропными свойствами (способностью к восстановлению при механическом воздействии). На рисунке представлены кривые для 3 %-ного раствора ГЭЦ.

Наблюдаемая петля гистерезиса свидетельствовала о тиксотропности раствора и определила дальнейший выбор гелеобразователя для разработки офтальмологического геля противомикробного действия – 3 %ный раствор ГЭЦ.

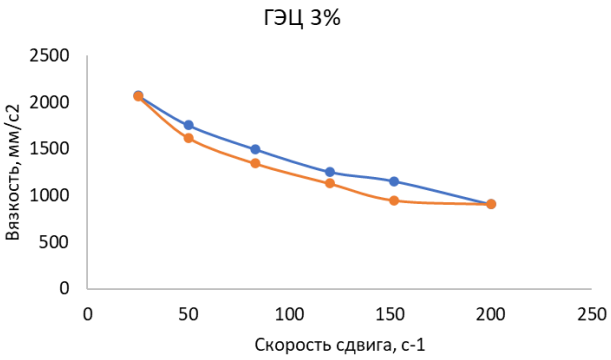


Рис. 1. *Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора гидроксиэтилцеллюлозы (3 % водный раствор)*

Список литературы

1. *Анурова М. Н. // Разработка и регистрация лекарственных средств, 2017. – № 4. – С. 64–70*
2. *Анурова М. Н., Демина Н. Б. // Фармация, 2014. – № 8. – С. 44.*
3. *Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV-е изд. – М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2018.*
4. *Кинев М. Ю., Петров А. Ю., Зырянов В. А. // Научные ведомости БелГУ, Серия Медицина. Фармация, 2016. – № 26 (247). – Вып. 36. – С. 105–113.*

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

И. А. Демина
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Л. Зиновьев
МБОУ лицей при ТПУ
634028, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, д. 4, irademina4864@gmail.com

В настоящее время биорезорбируемые полимеры и сополимеры используется повсеместно. Одним из наиболее универсальных является сополимер молочной и гликолевой кислот (PLGA). PLGA представляет собой термопластичный сложный полиэфир. Он применяется в медицине в качестве штифтов, шовных материалов, оболочек лекарств пролонгированного действия. За счёт биорезорбируемости, сополимеры разлагаются и выводятся из организма при помощи метаболических процессов. В течении трёх-шести месяцев PLGA полностью разлагается и замещается на естественные ткани организма [1, 2]. Но для синтеза данного сополимера используются оловосодержащие катализаторы. Олово – тяжёлый металл, представляющий опасность для человеческого организма. При частом воздействии окиси олова на организм могут развиться заболевания лёгких, в частности станноз.

В результате биорезорбируемый сополимер содержит частицы, наносящие вред организму. При этом, процесс очистки сополимеров является ресурсо- и трудоёмким. Поэтому, на данный момент поиск активных нетоксичных катализаторов остаётся актуальной задачей. Цель нашей работы заключается в поиске наиболее эффективного катализатора для получения биоразлагаемых сополимеров на основе молочной и гликолевой кислот.

Нами было предложено использование гетерогенных катализаторов, не наносящих вред организму при использовании сополимеров в медицине. Было проведено сравнение влияния на синтез сополимера молочной и гликолевой кислот четырёх различных катализаторов – силикагеля, оксида цинка (II), оксида алюминия (III) и оксида меди (II). Также был проведён синтез без использования катализатора. Для синтеза мы использовали молочную и гликолевую кислоты

в мольном соотношении 3 : 1, что обеспечивает оптимальную гидрофобность. Синтез проводился на масляной бане при постоянном перемешивании, температуре от 60 до 150 °С и давлении 60 мбар. Анализ молекулярной массы осуществлялся методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), калибровка по молекулярной массе осуществлялась относительно стандартных образцов полистирола.

В результате исследования был установлен наиболее эффективный нетоксичный гетерогенный катализатор.

Список литературы

1. *Н. Сурья, С. Бхаттачарья. PLGA – перспективный полимер для доставки лекарственных средств // Фармация и фармакология, 2021. – Т. 9. – № 5. – С. 334–345.*
2. *М. Ю. Сырцова, М. Г. Максимова. Полилактид – как основа развития технологий в области биоразлагаемых полимеров // Вестник магистратуры, 2019. – № 2–2 (89). – С. 12–13.*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,6-ДИАМИНО-4-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ С ГЛИОКСАЛЕМ

А. А. Долганов, А. Р. Чикава

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой органической химии и технологий В. В. Доценко

Кубанский Государственный Университет

350040, Россия, Ставропольская 149, Краснодар

1. Проблематика исследования. Гетероциклические соединения с мостиковым атомом азота находят широкое применение как в органическом синтезе, так и в фармакологии благодаря уникальному биологическому действию. Удобными предшественниками гетероциклических систем с мостиковым атомом азота являются производные N-аминопиридина. К числу таких соединений относятся легкодоступные производные 1,6-диамино-4-(гет)арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила **1**. Соединения **1** могут быть легко получены трехкомпонентной конденсацией альдегидов с малононитрилом и гидразидом цианоуксусной кислоты в присутствии каталитических количеств основания. Соседство двух нуклеофильных NH_2 групп в структуре молекул **1** создает богатые возможности для использования соединений **1** в органическом синтезе в роли субстрата для дальнейших превращений. В частности, при взаимодействии с электрофильными карбонильными соединениями следует ожидать образования новых конденсированных продуктов.

2. Методология. Для достижения результата использовались классические методы органического синтеза, а также физико-химические методы исследования строения – ИК-спектрофотометрия, ЯМР-спектроскопия. Оценка индивидуальности соединений и контроль хода реакции проводились методом тонкослойной хроматографии на пластинах «Сорбфил–А» с алюминиевой подложкой производства ООО ИМИД (г. Краснодар) в элюенте петролейный эфир : ацетон 1 : 1 либо петролейный эфир : AcOEt 1 : 1, проявитель – пары йода, УФ лампа.

3. Результаты. При обработке аминопиридинов **1** небольшим избытком избытком глиоксаля **2** в растворе DMF и этаноле были получены соединения **3**. Реакция протекает, очевидно, через образование полуаминалей с последующей дегидратацией. Продукты представляют собой темноокрашенные порошки, легко растворимые в ацетоне и этилацетате.

Строение соединений **3** установлено на основании данных ИК и ЯМР-спектроскопии. В частности, в ИК-спектре пиридо-1,2,4-триазина **3а** (R = 4-фтор) обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям двух сопряженных C≡N групп при ν = 2214

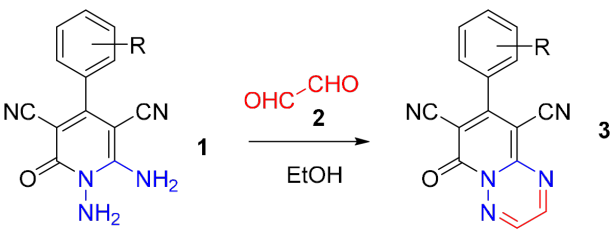


Схема 1.

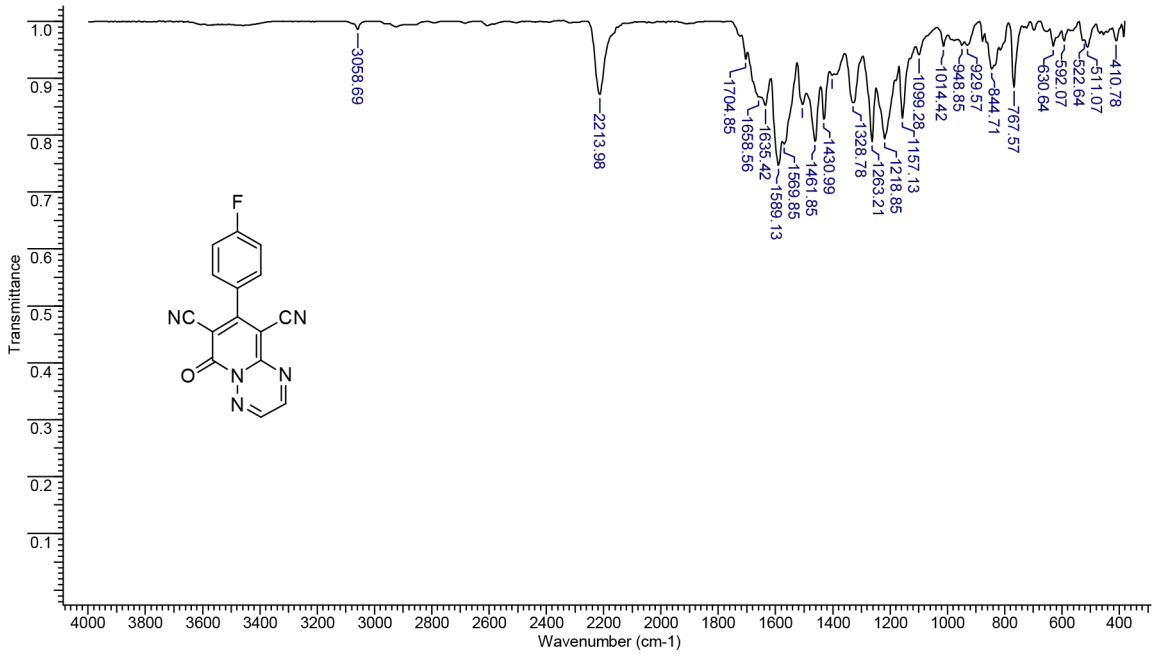


Рис. 1. *ИК-спектр соединения **3а***

см$^{-1}$. Также наблюдаются скелетные колебания обоих гетероциклических ядер, но при этом отсутствуют полосы поглощения O–H или N–H, которые следовало бы ожидать при иной структуре продукта конденсации (Рис. 1).

4. Заключение. Исходя из доступных 4-арил-1,6-диамино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов **1** были получены содержащие мостиковый атом азота соединения ряда пиридо[1,2-b][1,2,4]триазин-7,9-дикарбонитрила с потенциальным биологическим действием.

АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАСТЕНИЯМИ, НА ПРИМЕРЕ СВИНЦА И ГОРЧИЦЫ САРЕПТСКОЙ

В. С. Дольникова, Т. М. Букреева

МАОУ школа «Перспектива» г. Томска

Почва является основной средой поглощения тяжелых металлов, а также служит источником вторичного загрязнения воздуха и воды. Одним из самых токсичных и канцерогенных металлов является свинец. Избыточное попадание свинца в организм может привести к серьёзным нарушениям работы всех систем органов. В связи с актуализацией проблем экологии всё чаще стали применять комплекс методов очистки почв с помощью растений, называемый биоремедиацией. Данная технология отличается особой эффективностью и относительно невысокими затратами. Таким образом, была поставлена цель: изучить аккумуляцию свинца горчицей сарептской.

Объектом данного исследования выступил сорт *Brassica juncea* (*L.*) *Czern.*, 1859, повсеместно произрастающий на территории России. Перед началом работы были проведены предварительные эксперименты, направленные на выявление наиболее подходящего посевного материала. Лучшим образом себя проявили семена от компании «Новосибирские». Для достижения поставленной цели было высажено 12 образцов растений в контейнеры с субстратом на основе кокосовой стружки, содержащей 4 различные концентрации свинца (100 мг/кг, 300 мг/кг , 900 мг/кг, 0 мг/кг). Все образцы выращивались в условиях школьной ситифермы на системе установок от компании ООО «Городские теплицы» (iFarm).

По прошествии 34 дней все собранные образцы были подвергнуты анализу на рентгенофлуоресцентном анализаторе Quant'X на базе

Томского Политехнического Университета. В результате эксперимента была выявлена зависимость развития растений от концентрации свинца в почве, в которой они росли. Образцы, выращенные на максимальной концентрации, росли заметно медленнее, чем контрольные образцы с нулевой концентрацией. Все образцы накопили больше свинца в корнях, к примеру, растения, выращенные на почве с концентрацией свинца 900 мг/кг, аккумулировали в среднем 12509 мг на кг сухой массы, в свою очередь побеги данных образцов накопили около 753 мг свинца на кг сухой массы. Этот факт позволил сделать вывод о том, что при очистке земель из почвы недостаточно удалить лишь побеги, ведь именно в корнях сосредоточена основная концентрация загрязнителя.

В ходе работы был подобран оптимальной посевной материал горчицы сарепсткой, выращено 12 образцов, исследовано влияние свинца на развитие растений и проведён анализ с помощью спектрометра. В будущем планируется использовать подобранный посевной материал с целью очистки загрязнённой свинцом почв в реальных условиях.

ЛИКВИДАЦИЯ РАЗЛИВОВ НЕФТИ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Р. И. Дудатьев
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avr32@tpu.ru

Актуальность работы. Очистка воды от нефти с применением сорбционных технологий является одним из наиболее эффективных способов. Для этой цели использование углеродсодержащих сорбентов, полученных методом карбонизации растительных отходов, находит все большее применение. Сорбенты, используемые для сбора нефтепродуктов с водной поверхности, должны обладать высокой плавучестью. Скорлупа кедрового ореха, отход производства кедрового масла в Томской области, так же является потенциальным сырьем для производства углеродсодержащего нефтесорбента. По возможным заготовкам ореха Томская область занимает лидирующее положение (35 тыс. т) после Иркутской области (45 тыс. т. [1].

Объектом исследования является шелуха кедрового ореха.

Целью работы является исследование адсорбционной емкости скорлупы кедрового ореха.

Адсорбционную емкость шелухи определяли по количеству красителя метиленового голубого, поглощенного из раствора [2]. Основным требованием, предъявленным к сорбентам, является высокая поглощающая способность за короткий промежуток времени. Данные исследования приведены в таблице 1.

Способ повышения гидрофобизации заключался в термической обработке шелухи при

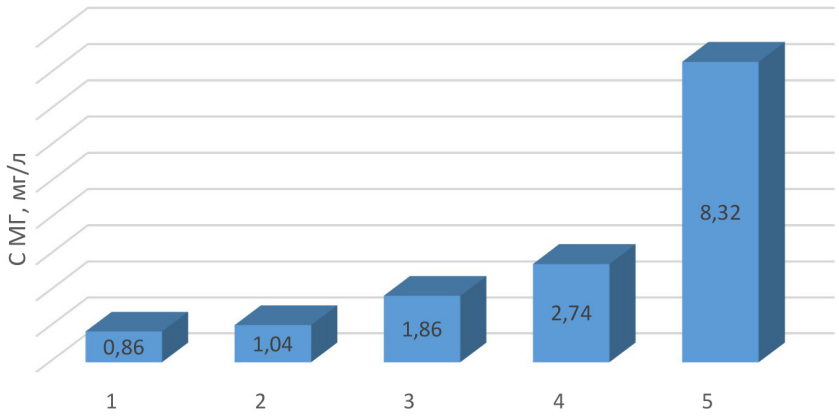


Рис. 1. *График зависимости поглощения МГ от термообработки: 1 – скорлупа без обработки, 2 – обработка при 50 °С, 3 – обработка при 100 °С, 4 – обработка при 150 °С, 5 – обработка при 200 °С*

Таблица 1. Данные зависимости адсорбционной емкости от массы сорбента

Шелуха КО	20 мин		40 мин	
Масса, мг	А	С МГ, мг/л	А	С МГ, мг/л
100	1,10	6,38	0,64	3,68
200	0,45	2,57	0,27	1,51
300	0,48	2,74	0,22	1,22
400	0,16	0,86	0,09	0,45
500	0,12	0,63	0,12	0,63
600	0,13	0,69	0,08	0,39

Начальная концентрация МГ 26,7 мг/л.

температурах от 100 °С до 200 °С. В процессе термической обработки происходит удаление физически связанной воды, которая находится в гиалиновых клетках.

Были определены такие показатели как нефтеемкость и плавучесть. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Основные характеристики сорбентов

№ п/п	Сорбент	НЕ г/г	Плавучесть ч
1	Шелуха КО	10,5	Более 520
2	Активированный уголь	12,7	48

Выводы

1. Установлено, что 1 мг сорбента способен адсорбировать 0,065 мг МГ, что составляет 6,5 % от массы сорбента.

2. Установлено, что термическая обработка улучшает адсорбционные свойства сорбента.

3. Полученный сорбент из шелухи ореха по нефтеемкости уступает промышленному активированному углю, а по плавучести – значительно превосходит.

Список литературы

1. *Егорова Е. Ю. Практические аспекты научного подхода к производству кедрового масла // Масложировая промышленность, 2006. – № 2. – С. 34–37.*
2. *Архипов В. С. Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 28 с.*

СВЧ-СИНТЕЗ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

А. А. Евдокимова, А. В. Неупокоева
Научный руководитель – учитель химии МБОУ СОШ № 17 И. В. Жук
МБОУ «Средняя общеобразовательная школа №17»
630105, г. Новосибирск, ул. Кропоткина, дом 126/2, nastya.sobaka2006@gmail.com

Введение. Алюмокалиевые квасцы используются во многих областях промышленности: в пищевой – в качестве регулятора кислотности и стабилизатора, в текстильной – для производства огнестойких тканей, в кожевенной отрасли для дубления кожи, в бумажной промышленности для проклейки бумаги писчих сортов. Способность алюмокалиевых квасцов поглощать влагу используется в борьбе с повышенной потливостью, поэтому они применяются в косметологии в составе антиперспирантов [1]. Трудоемкость и длительность процессов жидкофазного синтеза квасцов приводит к поиску новых методов его получения и разработке упрощенных технологий синтеза. В последние 30 лет активно развивается микроволновый синтез различных соединений. При этом преимуществами применения сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения являются малая длительность синтеза благодаря быстрому нагреву реакционной смеси, хорошая воспроизводимость, а также значительный выход продукта [2]. Недостаточная изученность влияния СВЧ-излучения на структуру, физико-химические свойства алюмокалиевых квасцов делают целесообразными исследования полученных образцов. Целью работы является

Таблица 1. Сравнение физико-химических показателей

Параметр	Заводской	Классич.	СВЧ	ГОСТ
Реакции на Al^{3+} и SO_4^{2-}	+	+	+	+
pH	4	4	4	3
Растворимость, г/100 мл	5,92	5,90	5,90	5,90
T пл., °C	94	93	92	92

разработка и определение условий СВЧ-синтеза алюмокалиевых квасцов.

Теоретическая часть. Квасцы – двойные соли, кристаллогидраты сульфатов трёх- и одновалентных металлов, общая формула: $M^+M^{3+}(SO_4)_2^{2-} \cdot 12H_2O$. В неё входят катионы щелочных металлов и один из трёхвалентных металлов алюминий, хром или железо (III) [3]. Наиболее популярными являются алюмокалиевые $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которые представляют собой белые кристаллы октаэдрической формы, хорошо растворимые в воде [4].

Методика эксперимента. Приготовили растворы сульфата алюминия и сульфата калия, которые слили в пластиковый контейнер и поставили в микроволновую печь. Синтез проводили при мощности 600 Вт в течение 9 минут. Далее реакционную смесь резко охлаждали. В результате чего образовались крупные кристаллы. Практический выход: $\eta = 87{,}1 \pm 2{,}8$ %. Для сравнения был проведен классический жидкофазный синтез при нагревании. Время синтеза составило 70 минут, практический выход: $\eta = 84{,}5 \pm 3{,}2$ %. В качестве образца сравнения был взят заводской образец квасцов. У полученных образцов были определены растворимость, значение pH растворов, температура плавления, а также проведены качественные реакции на обнаружение ионов SO_4^{2-} и Al^{3+}. Затем было проведено сравнение с нормами ГОСТ 4329-77, результаты которого приведены в таблице 1.

По данным рентгенофазового анализа во всех образцах основной фазой является фаза алюмокалиевых квасцов. В ИК спектрах образцов наблюдается наличие полос поглощения, характерных для валентных колебаний сульфатной группы SO_4^{2-} (590 и 1051–1082 $см^{-1}$), H_2O (3339–3360 $см^{-1}$), а также деформационные колебания гидроксильной группы, связанной с алюминием Al–OH (910-$см^{-1}$).

Результаты и их обсуждение. Применение СВЧ-излучения примерно в 8 раз снижает время получения квасцов, а также незначительно увеличивает выход продукта, при этом СВЧ-излучение не повлияло на состав и физико-химические свойства образца, что позволяет синтезировать образцы, по характеристикам максимально близкие к ГОСТу, при этом затрачивая гораздо меньше времени.

Список литературы

1. *Адамян В. Л., Андреева Е. С., Сергеева Г. А. // Информатика, вычислительная техника и управление. Серия: Естественные и технические науки, 2019. – № 10. – С. 44–46.*
2. *Коротченко Н. М., Рассказова Л. А. Лабораторный практикум по курсу Современный неорганический синтез. СВЧ-синтез веществ и материалов. Фосфаты кальция. Учебно-методическое пособие. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2015. – 64 с.*
3. *Елисеева А. А., Князькова О. В., Тимомеев Р. Э., Зыкова М. П., Степанова И. В. // Успехи в химии и химической технологии, 2021. – Том XXXV. – № 6. – С. 36–38.*
4. *Никольский Б. П. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БОРПОЛИМЕРОМ В ВЯЗКОТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ

Е. С. Ефимова[1], А. А. Охлопкова[2], А. Г. Туисов[3]
Научный руководитель – м.н.с. С. Н. Данилова

[1]МОБУ «Городская Классическая Гимназия»
677027, Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского, 6/2, kraura4@gmail.com

[2]ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»
677013, Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского, 46, okhlopkova@yandex.ru

[3]ФГБУН «Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН»
690027, Россия, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1, tuisovag@gmail.com

Одним из стратегических направлений России является развитие Крайнего Севера, внутри которой находятся залежи важных природных ресурсов. Но их добыча сталкивается со значительными сложностями, связанными с климатическими условиями, что обуславливает перспективность повышения эксплуатационных характеристик техники и транспортного оборудования, которые на данный момент не всегда отвечают показателями износостойкости и морозоустойчивости. Важную роль в этом занимают материалы, из которых выполнены изделия, при этом разработка новых композиционных материалов, в том числе на полимерной основе (ПКМ), является одним из лучших решений данной задачи. Известно, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), благодаря комплексу уникальных свойств (высокие прочностные характеристики, износостойкость и морозостойкость) используют в качестве полимерной основы для изготовления таких материалов [1].

Целью исследования является исследование влияния борполимера в вязкотекучем состоянии на свойства и структуру композитов на основе СВМПЭ.

В работе использовали СВМПЭ марки GUR 4022 (Celanese, Китай), а наполнителем выступает полиметилен-п-трифениловый эфир борной кислоты-ПТБЭК, называемый борполимером (БП). БП был предоставлен фирмой ООО «Боропласт» (Бийск, Россия), предварительно растворенный до вязкотекучего состояния. Борполимера в вязкотекучем состоянии был использован в целях улучшения взаимной диффузии порошков СВМПЭ между собой. Порошок СВМПЭ и навеску БП смешивали в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 24000 об/мин, далее полученные смеси перерабатывали методом горячего прессование с получением композитов.

Исследование физико-механических и трибологических свойств проводили по стандартным методам, а структурные исследование с применением современного оборудования – ИК-спектрометр и сканирующий электронный микроскоп.

Установлено, что введение БП в СВМПЭ сопровождается повышением механических свойств ПКМ, так наблюдается увеличение прочности при растяжении на 44 %, относительного удлинения при разрыве на 17 % и модуля упругости на 62 %. При этом увеличение содержания БП не приводит к ухудшению свойств относительно исходного СВМПЭ. Выяснено, что введение БП в матрицу приводит к увеличению значения прочности при сжатии при относительной деформации 5, 10 и 25 % во всем концентрационном интервале ПКМ, максимальные значения этих показателей составили 18 МПа, 25 МПа и 36 МПа, соответственно. На основании трибологических исследований установлено, что при малом содержании наполнителя БП зафиксировано значительное снижение скорости линейного износа ПКМ, а при введении 5 мас. % БП наблюдается снижение коэффициента трения на 21 %.

Полученные результаты объяснены структурными исследованиями. Надмолекулярная структура ПКМ при меньших содержаниях БП характеризуется формированием сферолитной структуры, а увеличение концентрации БП приводит к разрыхлению и к разупорядичиванию структуры («аморфизации»). Морфология поверхности трения и ИК-спектры свидетельствует о том, что БП активно участвуют в трибохимических процессах с формированием вторичной структуры, что приводит к облегчению

процессов скольжения и к уменьшению адгезионной взаимодействия ПКМ с поверхностью стального контртела.

Таким образом, были разработаны составы композитов на основе СВМПЭ и борполимера, характеризующиеся улучшенными физико-механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2021-0016.

Список литературы

1. *Данилова С. Н. Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ [Текст] / С. Н. Данилова, С. Б. Ярусова, А. А. Охлопкова // Природные ресурсы Арктики и Субарктики, 2020. – Т. 25. – № 3. – С. 130–142.*

КОМПЛЕКСНАЯ ИНТЕГРИРОВАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ПИХТЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЕНТОВ

А. В. Захарченко[1], Ю. Н. Маляр[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Н. Маляр

[1]МАОУ Лицей №7 им. героя Советского союза Б. К. Чернышева
660001, г. Красноярск, ул. Менжинского, 15

[2]Институт Химии и Химической Технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50 стр. 24, anulechka062@gmail.com

В последнее время происходит акклиматизация полиграфа уссурийского (*Poligraphus Proximus Blandford*), распространение которого на территории Сибири отмечено в период 2014–2015 гг [1, 2]. Основной пищей в ходе жизнедеятельности полиграфа уссурийского является кора хвойных растений, в частности широко распространенной пихты Сибирской (*Abies Sibirica*), которая является лесообразующей породой на территории Красноярского края.

Поврежденные деревья не используются на производствах лесозаготовительного и лесоперерабатывающего комплексов, хотя они нуждаются в должной утилизации, поскольку представляют пожарную опасность. Одним из наиболее выгодных способов утилизации является химическая переработка, поскольку кора – это многокомпонентное сырье, содержащее в себе много полезных, химически ценных веществ [3].

Целью данной работы является разработка комплексной схемы химической переработки поврежденной коры пихты в ценные вещества с добавленной стоимостью, а также в сорбенты.

Для выделения химически ценных веществ использовали методику, применяемую в работе [4]. После проведения экстракции пектинов твердый остаток подвергли механической активации в стационарной установке взрывного автогидролиза и использовали в качестве сырья для получения сорбента. Поглощающую способность полученного материала определяли с помощью раствора метиленового синего и оценивали с использованием спектрофотометра

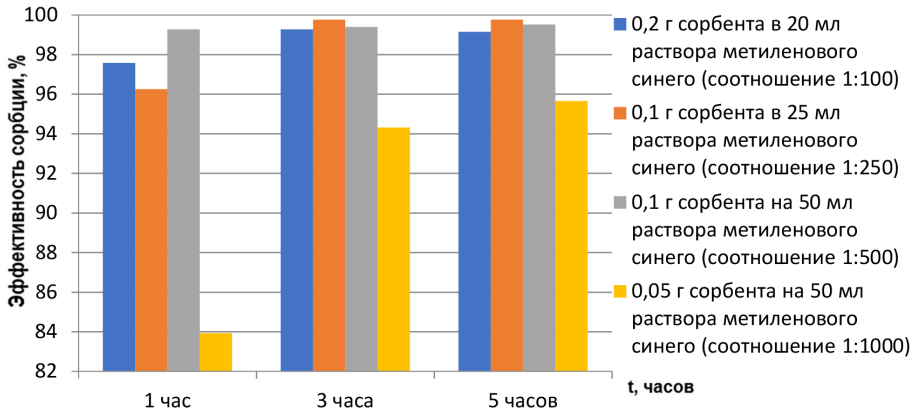


Рис. 1. *Эффективность сорбции для различных навесок сорбента из коры пихты*

В-1100. Раствором сравнения (раствор, по отношению к которому производятся измерения) для всех образцов была дистиллированная вода. Измерения проводились при длине поглощения метиленового синего 665 нм.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что максимальная эффективность сорбции, близкая к 100 %, достигается при поглощении навеской коры пихты от 0,1 г раствора метиленового синего объемом 25 мл с концентрацией 0,00625 г/л. При увеличении объема раствора метиленового синего до 50 мл эффективность сорбции незначительно снижается до 99,5 %, что соответствует характеристикам коммерческих сорбентов.

Исследование поддержано Красноярским краевым фондом науки, проект «Комплексная экстракционная переработка коры пихты, поврежденной стволовыми патогенами, в вещества с добавленной стоимостью» № 2022112209126. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. *Керчев И. А. // Российский журнал биологических инвазий, 2014. – Т. 7. – № 2. – С. 80–95.*
2. *Кривец С. А., Бисирова Э. М., Керчев И. А., Пац Е. Н., Чернова Н. А. // Российский журнал биологических инвазий, 2015. – Т. 8 (1). – С. 41–63.*
3. *Shakhmatov E. G., Udoratina E. V., Atukmaev K. V., Makarova E. N. // Carbohydrate Polymers, 2015. – Vol. 123. – P. 228–236.*
4. *Ионин В. А., Маляр Ю. Н., Зимонин Д. В., Боровкова В. С., Захарченко А. В., Литовка Ю. А., Таран О. П., Павлов И. Н. // Химия растительного сырья, 2022. – № 4. – С. 67–76.*

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М. Е. Зима
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян
МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 4, aatroyan@tpu.ru

На данный момент времени экологическая ситуация как в России, так и во всем мире оставляет желать лучшего. Одна из наиболее страшных проблем – это различные отходы, которые оставляют после себя обычные люди, выбрасывающие бытовые отходы. Например, 40 % бумажных и картонных отходов; 25 % пищевых отходов; 15 % полимерных отходов [1].

В своей работе я хочу рассмотреть именно полимерные отходы, так как их сложнее всего утилизировать обычными методами. Для людей уже стало обыденностью захоронение масштабных объемов пластмассы под землей, токсичность которых чрезвычайно велика. Именно поэтому во всем мире востребована переработка пластика. Кроме того, использование вторичной пластмассы не только спасает экологию, так же она является дешевым ресурсом.

В настоящее время одним из крупнотоннажных пластиков, используемых для изготовления тары, волокон, пленок, изделий конструкционного назначения и упаковки, является полиэтилентерефталат (ПЭТ). С увеличением производства и использования ПЭТ-тары, растет и количество отходов, которые можно и нужно перерабатывать.

Одним из наиболее распространенных способов переработки измельченных отходов ПЭТ является термо-механический способ (экструзия и грануляция) [2]. Для этой цели используют экструдеры. На установках по получению вторичных гранул происходит измельчение отходов ПЭТ, высушивание и экструдирование с дегазацией, гранулирование и сушка полученного регранулята.

В связи с этим задачей наших исследований является получение композиции на основе вторичного ПЭТ с пониженной температурой переработки и повышенным показателем текучести расплава.

Термопластичную композицию на основе полиэтилентерефталата получали смешиванием расчетных количеств исходных полимеров (первичного и вторичного ПЭТ) с последующей пе-

реработкой. Для выбора температурного режима и способа переработки композита были измерены показатели текучести расплава [3]. Показатель текучести расплава полученных образцов определяли на пластометре ИИРТ-АМ по ГОСТ 111645-73, температурный интервал 250–257 °С. Результаты исследований приведены в табл.

Эксперимент показал, что соотношение с содержанием 75 % вторичного полимера в композиции наиболее выгодно для вторичной переработки ПЭТ на экструдере и получении вторичного регранулята (ПТР – 3,62 г/10 мин, при 255 °С).

Дальнейшие исследования будут направлены на отработку процесса получения регранулята термомеханическим (экструзионным) способом и грануляцией, получение материалов в виде лопаток для определения их прочностных характеристик. Для этого будем использовать двухшнековый экструдер, гранулятор и гидравлический пресс.

Таблица 1. Определение ПТР для композиций различного состава

Состав композиций ПЭТ вторичный/ первичный, %	ПТР, г/10 мин	Температура, °С
Вторичный ПЭТ	1,46	257
75	2,90	255
50	3,34	255
25	3,62	255
Первичный ПЭТ	12,3	250

Вторичный ПЭТ является перспективным материалом для получения различных изделий, волокон, строительных материалов, а изучение способов его переработки позволяет расширить области его использования, а самое главное вторичная переработка ПЭТ сократит количество отходов.

Список литературы

1. *Чупрова Л. В., Муллина Э. Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный, 2013. – № 5.*
2. *Чупрова Л. В., Муллина Э. Р., Мишурина О. В., Ершова О. В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования, 2014. – № 4.*
3. *Борисов В. А. Некоторые способы рециклинга вторичного полиэтилентерефталата // Известия Кабардино-балкарского государственного университета, 2013. – Т. 3. – № 5.*

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ МОЛИБДЕНОВОЙ РУДЫ БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Т. Ю. Иванова

Научный руководитель – к.т.н. Ю. З. Васильева

МБОУ Лицей при Томском Политехническом Университете

В настоящее время водород рассматривается как перспективный энергоноситель мировой экономики [1]. Водород можно получать реакцией электролиза воды, катализаторами которой являются различные благородные металлы, однако из-за высокой стоимости они не могут использоваться для обширного применения [2]. Благодаря схожей платиноподобной электронной структуре карбиды молибдена показывают стабильность в кислотных и щелочных средах, а также относительно высокую активность в реакциях выделения водорода [3].

Большинство методов получения карбидов молибдена требует множественные затраты, как физические, так и материальные. В последнее время активно развивается метод электродугового синтеза с использованием в качестве рабочей среды атмосферного воздуха [4]. Главным преимуществом такого метода является осуществление синтеза на открытом воздухе при нормальном давлении, что значительно упрощает устройство. За счёт создания автономной газовой среды в процессе эмиссии углекислого и угарного газов данный метод реализуем [2].

В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование по получению карбида молибдена из молибденовой руды безваккуумным электродуговым методом. По

результатам эксперимента был проведен анализ массового баланса основных элементов системы.

Согласно результатам расчета, в процессе горения дугового разряда масса анода изменяется на ~19,3 %, длина анода уменьшается на ~16,5 %. Причиной этого является перенос части массы анода на катод с образованием катодного депозита ввиду процесса электрической эрозии [5]. Разница в массе катода составила ~0,7 %. Установлено, что часть массы электродов идет на образование газов CO и CO_2, создающих защитную газовую среду и предотвращающих окисление порошкового продукта.

Таким образом, было проведено экспериментальное исследование по получению карбида молибдена из молибденовой руды. В дальнейшем планируется подобрать оптимальные условия процесса синтеза для его успешной реализации.

Список литературы

1. *Исматов Ж. Ф., Аширов В. Р., Садуллаев М. Х., Водород – топливо будущего [Электронный ресурс] Режим доступа: vodorod-toplivo-buduschego.pdf (10.12.2022).*
2. *Ю. З. Васильева, А. Я. Пак, Синтез карбида молибдена в самоэкранирующейся электродуговой плазме // Материаловедение. Энергетика, 2021 – Т. 27. – № 2. – С. 62–72.*
3. *Wan C., Regmi Y. N., Leonard B. M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // Angewandte Chemie, 2014. – V. 53. – P. 6407–6410.*
4. *Berkmans A. J., et al. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere // Diamond and Related Materials, 2015. – V. 55. – P. 12–15.*
5. *Халдеев В. Н. К вопросу о механизме электрической эрозии электродов // Электронная обработка материалов, 2003. – № 5. – С. 4–10.*

ВЫДЕЛЕНИЕ ПАРАФИНОВ ИЗ НЕФТИ

К. В. Калиниченко
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова

Лицей при ТПУ
г. Томск, улица А. Иванова, 4, ma-maria@mail.ru

На данный момент большинство нефтяных месторождений России находится на завершающих стадиях развития. Из-за этого особенно актуальна разработка залежей, которые характеризуются такими осложнениями как: тяжелая высоковязкая нефть и большое количество асфальтосмолопарофиновых отложений (АСПО) [1]. Сложность работы с такой нефтью отражается на всех этапах: от процессов эксплуатации и подготовки нефти до транспортировки, ремонтных и очистных работ, что, безусловно, влечет за собой большие финансовые затраты. Дополнительные проблемы несет в себе высокопарафинистая нефть. Проблема заключается в кристаллизации парафинов в проточной части нефтепромыслового оборудования и на внутренней поверхности труб, а это приводит к падению производительности трубопроводов.

Основными методами борьбы с АСПО являются химические, физические, тепловые, механические и микробиологические. Разумеется, выбор метода зависит от ряда факторов (состав, физико-химические свойства отложений, причины образования и пр. Тем не менее, самым безопасным для экологии является метод на основе воздействия магнитных полей. Очень важным является то, что при внедрении магнитные устройства не нарушают технологический процесс и не оказывают вредного влияния на окружающую среду. Научно доказана способность магнитного поля уменьшать АСПО на внутренней поверхности нефтегазопромыслового оборудования [1].

Целью данной работы являлось исследования влияния магнитного поля и времени его воздействия на АСПО. В качестве объекта исследования взята нефть Верхнесалатского ме-

Таблица 1. Физико-химическая характеристика нефти Верхнесалатского месторождения

Наименование показателя	Метод испытаний	Результат испытаний
Плотность при температуре 20 °С, кг/м^3	ГОСТ 3900-97	773,4±1,1
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм^2/с	ГОСТ 33-2000	3,825±0,019
Массовая доля парафина, % мас.	ГОСТ 11851-85	10,3±5,1
Массовая доля асфальтенов, % мас.	ГОСТ 11851-85	0,53±0,05
Массовая доля смол, % мас.	ГОСТ 11851-85	6,6±0,66

Таблица 2. Оценка эффективности магнитной обработки на АСПО нефти Верхнесалатского месторождения (Т застывания = 10 °С)

Время воздействия магнитной обработки, мин	Масса АСПО, г	Эффективность, %
0	0,44	–
1	0,02	95,5
10	0,30	31,8

сторождения с высоким содержанием парафинов (Табл. 1).

Массовую долю парафина определяли в предварительно деасфальтизированной пробе нефти путем адсорбции с последующим выделением твердого парафина вымораживанием при температуре минус 20 °С. Вязкость и плотность образца с использованием вискозиметра Штабингера.

Оценку ингибирующего действия магнитной обработки на количество АСПО определяли методом «холодного стержня». Магнитную обработку проводили в течении 1 и 10 минут (Табл. 2).

Результат эксперимента свидетельствует о том, что воздействие магнитного поля на нефть



Рис. 1. *Зависимость кинематической вязкости нефти от времени магнитной обработки*

снижает вероятность образования АСПО. При этом с увеличением времени воздействия магнитного поля количество АСПО растет. Исследования зависимости кинематической вязкости нефти от времени воздействия на нее магнитного поля, показало, что кривая имеет экстремум при 1 минуте, далее вязкость начинает увеличиваться (Рис. 1).

Таким образов магнитная обработка нефти с целью снижения АСПО является очень перспективным методом. В настоящее время исследование способа подготовки нефтяного сырья с помощью магнитных полей является актуальной задачей.

Список литературы

1. *Борисов М. И. // Международный журнал прикладных наук и технологий «Integral», 2020. – № 6. – С. 8–15.*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОАГУЛЯНТА НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ III-ВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ИЗ ОТХОДОВ УСТАНОВКИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ

Н. М. Кубицкий
Научный руководитель – педагог дополнительного образования Д. С. Нехорошева
АУ Ханты-Мансийского АО Югры «Региональный молодежный центр»
628011, Россия, ХМАО Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Промышленная, 19, nvf_bioskan@mail.ru

В настоящее время проблеме переработки отходов уделяется недостаточное внимание в отличие от проблем загрязнения атмосферного воздуха и качества очистки питьевой воды. Рациональность и польза для общества от этого процесса является приоритетным направлением в сфере экологического благополучия на территории России в связи с ежегодным повышением уровня накопления бытовых отходов. Низкий уровень внедрённости методов утилизации и переработки твердых отходов вместе с ограниченностью в приеме таковых на большинстве полигонов в связи с их крайней загруженностью на территории Ханты-Мансийского округа – Югры убеждает нас в необходимости разработки новых методов утилизации и дальнейшего использования переработанных масс во благо общества.

Цель работы заключается в разработке метода утилизации отходов, содержащих железо химическим способом, результатом которого будет являться получение продукта актуального для различных предприятий ХМАО-Югры и снижение нагрузки на экологическую обстановку Нижневартовска и прилегающих территорий.

Данная цель будет достигнута решением задач, предусмотренных планом работ:

1. Изучить методы подготовки воды, применяющиеся на водозаборе г. Нижневартовска.
2. Изучить свойства соединений железа в составе отходов и рыночную значимость для предприятий на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры.
3. Разработать и проверить метод получения коммерческого продукта из отходов, содержащих железо.
4. Оценить рентабельность предложенного способа.

В результате изучения «Схем водоснабжения и водоотведения города Нижневартовска», размещенной в открытом доступе на Официальном сайте органов местного самоуправления города Нижневартовска (режим доступа: https://www.n-vartovsk.ru/), было установлено, что источником водоснабжения населения в Нижневартовске является поверхностный водоем – река Вах.

Очистные сооружения водозабора города производят переработку вод с повышенным феноловым, нефтепродуктовым, нитратным и железосодержащим химическим составом. Содержание железа достигает диапазона значений 4–7 мг/дм^3, содержание нитрит-ионов – 0,03–0,06 мг/дм^3, что превышает установленные ПДК.

Нами предлагается метод рациональной переработки железосодержащего осадка, его обработки серной или соляной кислотами, результатом чело будет являться получение водных растворов сульфата или хлорида железа (III). И дальнейшее его использование в промышленности и хозяйстве: радиотехническое, коммунальное и в качестве коагулянта для очитки сточных вод.

Объектами исследования являлись образцы первой порции сточных вод, получаемые при отмывке фильтров установок обезжелезивания воды.

Методы, применяемые в работе:

- качественными методами на обнаружение ионов железа (III) в сточных водах являлись реакции со щелочью, реакции с раствором гексацианоферрата (II) калия («жёлтой кровяной соли») и реакции роданидом калия;
- определение содержания железа (II) проводили методом титрования серноватистокислым натрием.

Было установлено, что в сточных водах водозабора г. Нижневартовска скорость образования осадка составляет 300 кг/сут. или 110 т/год

Результаты титриметрического анализа показали, что в сухом осадке содержится 37 % железа (III) и 4,1 % железа (II). Было вычислено, что за один год из 110 т железосодержащего осадка с помощью реакции нейтрализации можно получить 583 т коагулянта.

Список литературы

1. *Андреева Т. С., Майстренко Е. В., Ибрагимова Н. И. Пути решения проблем утилизации твердых отходов на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры // Интернет-журнал «Отходы и ресурсы», 2019. – № 3. – https://resources.today/PDF/05ECOR319.pdf (доступ свободный).*

ПРЕМИНЕНИЕ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ ПОМОЛА ФИРМЫ «ПОЛИПЛАСТ» В ПРОЦЕССЕ ПОМОЛА ЦЕМЕНТОВ

Дж. С. Мазманян[1], А. А. Саргсян[2], Г. Б. Папян[3], А. С. Казарян[4], С. В. Мазманян[3]
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]ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн»
0308, Армения, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцаранаин, 1

[4]ООО «Армат-Груп»
0086, Армения, г. Ереван, ул. В. Вагаршяна, 20

Совместный помол цементного клинкера, гипсового камня и гидравлической добавки является последним этапом в процессе получения цемента.

В настоящее время наблюдается тенденция к более широкому использованию в цементном производстве так называемых интенсификаторов помола цементов.

Механизм действия интенсификаторов помола чаще всего объясняют по эффекту П. А. Рибендера, в котором адсорбционное понижение прочности твердых тел вследствие снижения энергии, необходимого для образования новой поверхности частиц материала, а также нейтрализацией некомпенсированных электрических зарядов, образующиеся при взрыве химических связей в структуре материала при его измельчени.

В работе исследовалось влияние интенсификаторов помола фирмы «Полипласт» Литопласт ИМ, Литопласт ИП-1, ЛитопластИП-2 на размолоспособность и свойства измельчения цементов в которых в качестве гидравлической добавки использованы диатомиты Сисианского месторождения (количество гидравлической добавки составило 20 %).

В таблице 1 приведены физико-химические показатели интенсификаторов фирмы «Полипласт» Литопласт ИМ, Литопласт ИП-1, ЛитопластИП-2, которые исследовались в лаборатории ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн».

В таблице 2 приведены результаты ситового анализа измельченного цемента.

Прочностные характеристики цементных камней, измельченных с ведением при измельчении интенсификаторов помола, показывают, ведение интенсификаторов помола, положительно влияют на прочностные характеристики цементов.

Исследовательская группа выражает благодарность руководству компании ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» за содействия в исследовательской работе.

Таблица 1. Физико-химические показатели Литопласт ИМ, Литопласт ИП-1 и Литопласт ИП-2

Наименование показателей	Показатели качества		
	Литопласт ИМ	Литопласт ИП-1	Литопласт ИП-2
Плотность при 20 °С, г/см^3	1,028	1,20	1,123
Показатель активности водородных ионов (pH)	10,8	8,5	9,3
Массовая доля ионов хлора, %	0,1	0,1	0,1

Таблица 2. Результаты ситового анализа измельченного цемента

Название интенсификатора	Остаток на сети			
	0,08	0,063	0,04	0,03
Без интенсификатора	7,3	12,0	14,9	17,4
Литопласт ИМ	6,8	7,4	10,0	12,3
Литопласт ИП-1	7,1	8,3	9,4	13,5
Литопласт ИП-2	7,6	8,5	9,3	14,2

Список литературы

1. *Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.*
2. *Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.*
3. *ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия.*
4. *ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка.*

РАЗЖИЖИТЕЛИ ФИРМЫ «ПОЛИПЛАСТ» В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЕВОГО ШЛАМА

Дж. С. Мазманян[1], Т. М. Саргсян[2], А. С. Багдагулян[2],
Г. Б. Папян[3], А. С. Казарян[4], С. В. Мазманян[3]
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]ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн»
0308, Армения, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцараиаин, 1

[4]ООО «Армат-Груп»
0086, Армения, г. Ереван, ул. Арташисяна, стр. 105

Шлам подаваемый в печь при производстве цементного клинкера по мокрому способу, имеет бингамовские а не ньютоновские реологические свойства. Характер его течения определяется двумя параметрами:

1. Пластической вязкостью, которая графически определяется как угол наклона прямой, соответствующей зависимости между напряжением сдвига и скоростью сдвига;

2. Пределом текучести, т. е. энергией, которую нужно сообщить бингамовскому пластичному материалу для его течения.

Как известно для производства 1 кг клинкера требуется 1,56 кг сухой сырьевой смеси.

В зависимости от содержание воды в шламе получаются следующие минимальные энергозатраты в МДж: 20 % – 1,06, 30 % – 1,81, 40 % – 2,82, 50 % – 4,32.

Очевидно, что снижение влажности шламов приведет к значительному энергосбережению, которое будет более существенным, чем больше снизится влажность.

Обычно высокую влажность нужно удерживать тогда, когда в шлам вводится глина с высоким содержанием монтмориллонита, которое способствует образованию прочных гранул в цепной зоне и снижению пылеуноса из печи, но при этом расход сжигаемого в печи топлива увеличивается.

Обычно для разжижения шлама используют силикат или карбонат натрия, лигнины/ лигносуфонаты и триполифосфат натрия.

В данной работе нами предпринята попытка, сохраняя текучесть шлама, уменьшить его

Таблица 1. Физико-химические показатели Литопласт 1М и Литопласт 2М

Наименование показателей	Показатели качества	
	Литопласт 1М	Литопласт 2М
Массовая доля воды, %	3,5	4,2
Насыпная плотность, кг/м^3	500	500
Показатель активности водородных ионов (pH) водного раствора с массовой долей вещества 2,5 %	11,1	11,0
Массовая доля ионов хлора в сухом веществе, %	0,1	0,1

Таблица 2. Результаты воздействия разжежителей на свойства шламов

Название показателей	Без разжижителя	Литопласт 1М	Литопласт 2М
Количество, %	–	2,0	2,0
Растикаемость, см	5,5	5,5	5,5
Влажность, %	38,0	34,8	34,4

влажность с помощи разжижителей фирмы «Полипласт» Литопласт 1М и Литопласт 2М, в форме сухого порошка.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели Литопласт 1М и Литопласт 2М.

В таблице 2 приведены результаты воздействия разжежителей на свойства шламов.

Из данных приведенных в таблице 2 можно сделать следующие выводы:

- С помощи разжижителей фирмы «Полипласт» можно снизить влажность сырьевого шлама и оставить неизменимым его растикаемость.
- Дальнейшем при процессе получения клинкера будут выяснены энергозатраты на кг клинкера.

Список литературы

1. *Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.*
2. *Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.*

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

М. Н. Макарова, Т. М. Букреева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина
МАОУ школа «Перспектива» г. Томска
634040, Томск, улица Иркутский тракт, 212, enotgood2004@gmail.com

В настоящее время в составе нефти, добытой на разных месторождениях всё чаще обнаруживается наличие тяжёлых смол, которые пагубно влияют на продукты, получаемые из углеводородных смесей.

В связи с ухудшением качества получаемого из нефтепродуктов, судового, печного, автомобильного топлива, увеличиваются потребляемость товаров и выбросы в атмосферу. У техники, работающей на этом топливе, в разы снижается срок эксплуатации, что также имеет пагубное влияние на окружающую среду. Следовательно, необходим анализ состава нефтепродуктов, не прошедших гидроочистку на предмет тяжёлых смол и оптимизация качественных показателей производимой продукции [1–2]. В связи с этим была поставлена цель: проанализировать групповой состав не гидроочищенного нефтепродукта посредством жидкостно-адсорбционной хроматографии.

Работа была проведена на базе лаборатории Томского Политехнического Университета. Анализ был осуществлён посредством лабораторной установки для хроматографического анали-

за «Градиент-М». Пробой для анализа стал не гидроочищенный вакуумный газойль, который был получен из смеси Казахстанской и Западно-Сибирской нефти, отобран перед поступлением в секцию гидроочистки производства глубокой переработки нефти С-100. Начальным этапом работы стала подготовка пробы и хроматографической колонки. Навеска 0,1 г анализируемой пробы и растворена в смеси бензола и циклогексана в соотношении 1 : 7. В чистую хроматографическую колонку через воронку, соединенную с колонкой муфточкой, засыпается силикагель (неподвижная фаза) и уплотняется. В верхний слой силикагеля в хроматографической колонке микрощприцем осторожно вводилось 2 мкл раствора пробы. Приготовленная колонка была помещена в фиксатор колонок лабораторной установки, далее программа начинала регистрировать выход высококипящих нефтепродуктов основываясь на теплопроводности.

Колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография является одним из самых точных анализов, позволяющих качественно проанализировать полученный результат разделения компонентов. В основе хроматографического анализа лежит многократный процесс сорбции-десорбции (поглощение-выделение), который происходит между подвижной фазой (элюентом) с растворенной пробой и неподвижным сорбентом. Компоненты сложных смесей, проходя по неподвижной фазе, поглощаются с разной скоростью и в разном количестве за счёт различной сорбируемости [3].

В данном методе хроматографии в качестве неподвижной фазы может выступать оксид алюминия, активированный уголь, флоризил (синтетический силикат магния), оксид магния и др. но основное предпочтение отдаётся силикагелю. В качестве растворителя используются наименее полярные вещества, например – гептан, гексан, пентан, циклогексан. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки – колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки по сорбенту благодаря перепаду давления. Разделение компонентов происходит с разной скоростью за счёт разных адсорбционных способностей. Каждый компонент выделяется пиком в программе, связанной с промышленной установкой [3].

После завершения проведения эксперимента в качестве результатов программа составляет хроматограмму и процентное содержание каждой фракции в анализируемой пробе.

В результате данного анализа с учётом порядка выхода фракций нами были получены следующие результаты:

- 1 пик – парафино-нафтеновые углеводороды – 74,2 %
- 2 пик – легкие ароматические углеводороды – 12,9 %
- 3 пик – средние ароматические углеводороды – 4,4 %
- 4 пик – тяжёлые ароматические углеводороды – 6,8 %
- 5 пик – смолы I – 1,2 %
- 6 пик – смолы II – 0,5 %
- 7 пик – асфальтены – 0 % (не обнаружено).

В результате исследования нами было выяснено, что не гидроочищенные нефтепродукты действительно не являются полностью пригодными для дальнейшего использования в крупных масштабах. Нами была отмечена перспективность дальнейшего внедрения вакуумного газойля в нефтяную отрасль. Данная углеводородная смесь является основным сырьём для более глубокой очистки нефти. Следовательно, повышение качества сырья приведёт к выходу нефти на новых уровень качества и спроса, что положительно скажется на экономической отрасли. Также, подробность и точность группового состава анализируемой углеводородной смеси позволяет полагаться на дальнейшее активное использования хроматографического анализа как в нефтяной отрасли, так и в промышленной. В наших дальнейших планах основное место занимает продолжение данного исследования с углубленным изучением химического состава нефтепродуктов, выявления и устранения пагубного влияния на процесс производства продуктов и окружающую среду.

Список литературы

1. *Суханов В. П. Переработка нефти: Учебник для средних и проф.-техн. учебных заведений / В. П. Суханов. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1979. – 335 с.*
2. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.I. – СПб.: Изд во НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.*
3. *Колбин М. А., Васильева Р. В. «Жидкостный хроматограф для анализа высокомолекулярных продуктов нефтепереработки». «Заводская лаборатория», 1971. – № 7.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЭКОТОКСИКАНТОВ

В. П. Молодых, Р. О. Гуляев, С. А. Крикунова
Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШХБМТ ТПУ П. С. Постников

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Хлорбензолы (ХБ) выбрасываемыми в атмосферу предприятиями, являются одними из самых распространенных и опасных экотоксикантов и наносят значительный ущерб окружающей среде и здоровью человека, ХБ экологически стабильны и с трудом удаляются из-за их устойчивости к биоразложению, что впоследствии приводит к биоаккумуляции [1]. Устойчивый и экологически чистый процесс адсорбции может стать новым индустриально доступным решением [2]. Однако разработка эффективных и технологически доступных сорбентов способных к удалению ХБ остается сложной и актуальной задачей [3]. Благодаря прочным связям C–Cl хлорбензолы трудно поддаются деградации, и более рациональным подходом является их удаление из загрязненной воды. Использование металл-органических каркасов усиленных галогенными связями в качестве дополнительного стимула связывания и полученных из отходов бутылок-ПЭТ может стать новым технологически доступным сорбентом. Благодаря сочетанию высокой пористости и высокой удельной поверхности Металл-органические каркасы (MOFs) уже активно проявили себя как в качестве эффективных сорбентов для очистки воды от органических экотоксикантов [4], однако их неизбирательная сорбция остается серьезной проблемой.

Таким образом, в данной работе представлена стратегия разработки функционального MOFs содержащего доноры галогенных связей для очистки воды от ХБ. Схема получения функционального UiO-66-I из использованных бутылок-ПЭТ представлена на рисунке 1.

Структура разработанного нами материала UiO-66-I была подтверждена рядом спектроскопических методов. Полученный материал UiO-66-I состоит из смешанных лигандов терефталевой и 2-йод терефталевой кислот в молярном соотношении 50/50 % прочно связанных с металлическими центрами циркония, такое соотношение лигандов позволяет добиться выдающимися сорбционными свойствами такими по отношению к широкому спектру ХБ. В дальнейшем планируется всестороннее исследование механизмов образования связывания донора ГС в UiO-66-I между галогенированными экотоксикантами.

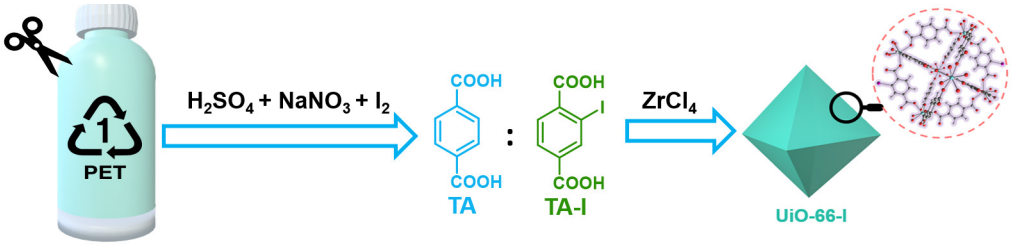


Рис. 1. *Схема получения функционально металл-органического каркаса обладающего донорами галогенных связей, путем химической переработки использованных бутылок ПЭТ*

Список литературы

1. *Jafari A. J. et al. Synthesis of new composite based on TiO_2 immobilized in glass fibers for photo-catalytic degradation of chlorobenzene in aqueous solutions // Environ Res., 2022. – Vol. 204.*
2. *Olshtrem A. et al. Plasmon-assisted MXene grafting: Tuning of surface termination and stability enhancement // 2d Mater., 2021. – Vol. 8. – № 4.*

3. *Yue K. et al. Recent advances in strategies to modify MIL-125 (Ti) and its environmental applications // J Mol Liq., 2021. – Vol. 335.*

4. *Semyonov O. Smart recycling of PET to sorbents for insecticides through in situ MOF growth // Applied Materials Today. Elsevier BV, 2021. – Vol. 22. – P. 100910.*

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНА «С» В ЯБЛОКАХ И ЭКЗОТИЧЕСКИХ ФРУКТАХ МЕТОДОМ ЙОДОМЕТРИИ

А. С. Полисадова[1], Н. А. Осипова[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШПТ ТПУ Н. А. Осипова

[1]МАОУ Сибирский лицей
634041, г. Томск, ул. Усова, 56

[2]Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина,30

Витамин «С» (аскорбиновая кислота, АК) играет важную роль в регуляции окислительно-восстановительных процессов в организме человека, участвует в синтезе коллагена, стероидных гормонов и катехоламинов, обмене фолиевой кислоты и железа, способствует повышению сопротивляемости организма к различным инфекциям путем стимулирования синтеза интерферона [1, 2]. Витамин «С» представляет особую ценность в рационе человека, так как из-за произошедшей мутации в одном из ферментов биосинтеза АК человек утратил возможность вырабатывать ее самостоятельно [3]. Суточная потребность в витаминах удовлетворяется при сбалансированном и полноценном питании. В последние годы, согласно результатам, проведенным Институтом питания РАМН, недостаток витамина «С» выявлен у 80–90 % населения, а его дефицит достигает 50–80 % [4]. Особенно эта проблема актуальна для регионов с длительным и холодным периодом зимы. Основным источником витамина «С» для человека являются растения. Для Сибири большую часть года это, как правило, плоды растений, выращенные в других регионах, и реализуемые через розничную торговую сеть. Информация о содержании АК во фруктах, имеющаяся в литературе, многообразная, и часто, противоречивая, приводится без учета сортовой принадлежности плодов, региона произрастания, периода хранения, экологических факторов и др. Целью данной работы является определение и сравнительный анализ содержания витамина «С» в яблоках различных сортов и экзотических фруктах, доступных в торговых сетях в конце зимнего сезона.

Для определения витамина «С» во фруктах был выбран один из вариантов титриметрического анализа – метод йодометрии [5], основанный на взаимодействии витамина «С» с йодом. Раствор йода (J_2) способен окислять АК с образованием бесцветной дегидроаскорбиновой кислоты. При титровании йодом применяется специфический индикатор – раствор крахмала. Амилоза, входящая в состав крахмала образует с йодом соединение синего цвета. Объектом исследования выбраны несколько сортов яблок и экзотических фруктов (тропических и субтропических), приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Содержание витамина «С» во фруктах

Название фрукта	мг в 100 гр. сока
Яблоко «Голден»	18,13
Яблоко «Рэд»	17,93
Яблоко «Симиренко»	16,86
Груша «Вермонт»	4,34
Апельсин	22,81
Мандарин	16,33
Цитрус Свити	34,48
Грейфрут	29,00
Лайм	13,11
Киви	14,05

Для выполнения эксперимента в химической лаборатории были приготовлены: 1) раствор йода эквивалентной концентрации 0,01 моль-экв./л; 2) 0,05 % раствор крахмала; 3) свежевыжатый сок из фруктов объемом 100 мл. Для титрования брали 10 мл сока и разбавляли его до 30 мл дистиллированной водой. Эксперимент

повторяли три раза. Эквивалентную концентрацию $C_э$ (моль-экв./л) витамина «С» оценивали по формуле:

$$C_э\,(\text{вит. С}) = \frac{Cэ(J2) \cdot V(J2)}{V(\text{вит. С})}$$

где $C_э(J_2)$ − эквивалентная концентрация раствора йода, моль-экв./л; $V(J_2)$ − объем йода, пошедший на титрование, мл; V(вит. С) − объем аликвоты (объем пробы, взятой для титрования).

Учитываем эквивалентною массу витамина «С», $M_э$ (вит. С), коэффициент разбавления, и оцениваем его концентрацию мг в 100 граммах сока:

$$\text{С (вит. С)} = \frac{Cэ(\text{вит. С}) \cdot Мэ}{1000} \cdot 3$$

Результаты показали, что наибольшая концентрация витамина «С» наблюдается в свити, грейпфруте, апельсине. Содержание АК в яблоках различных сортов отличается не более чем 5 %, близкими значениями концентрации обладает и мандарин. Более чем в два раза ниже по сравнению с лидером, концентрация АК в лайме и киви. Низкое содержание витамина «С» зафиксировано в груше.

Полученные данные следует учитывать при составлении рациона питания населения.

Список литературы

1. *Дудкин М. С., Щелкунов Л. Ф. Новые продукты питания. – М.: Наука, 1998.*
2. *Davey M. W., Van Montagu M., Inze D. at al. // J. of the Sci. of Food and Agric., 2000. – V. 80. – P. 825–860.*
3. *Nishikimi M., Yagi K. Biochemistry and Molecular Biology of Ascorbic Acid Biosynthesis. In: Harris J. R. (Ed.). Subcellular Biochemistry (Ascorbic Acid: Biochemistry and Biochemical Cell Biology). Boston. Springer, 1996.*
4. *Спиричев В. Б. Обогащение пищевых продуктов витаминами и минеральными веществами. – Новосибирск, 2005. – 548 с.*
5. *Васильева П. Д., Матвеева Э. Ф., Хондяева Т. В., Багрова Н. В. Химический эксперимент в проектах школьников: Учебно-метод. пособие. – Астрахань: Издатель: Сорокин Р. В., 2015. – 128 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПЛАСТИКА

Е. А. Попова, Т. М. Букреева

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

МАОУ школа «Перспектива» г. Томска

634029, Томск, улица Никитина, 6, katiapp15@gmail.com

В настоящее время переработка вторичного сырья – популярное направление в современной промышленности. Вторичные полимеры – это дешевое сырье, получаемое в результате переработки пластика. В настоящее время количество полимерных отходов растёт с каждым днём. Их переработка – это не только защита природы от экологической катастрофы, но и устранение дефицитов полимерного сырья, сохранение природных ресурсов человечества [1–3]. В связи с этим была поставлена цель: исследовать получение металл-органических каркасных структур из производных ТФК, полученной вторичной переработкой полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Для анализа собирались и измельчались пластиковые бутылки. Переработка пластика была проведена в лаборатории Томского Политехнического университета. Начальным этапом исследования стал гидролиз ПЭТ с получением терефталевой кислоты (ТФК), для проведения которого использовался водный 5 %-ный раствор NaOH, реакция проводилась под небольшим вакуумом при температуре 80 °С в течение 10 часов при перемешивании. Получаемая динатриевая соль ТФК разбавлялась водой, очищалась и обрабатывалась серной кислотой. ТФК осаждали из раствора, фильтровали, промывали и высушивали. После этого проводилось поэтапные синтезы, в ходе которых мы получили про-

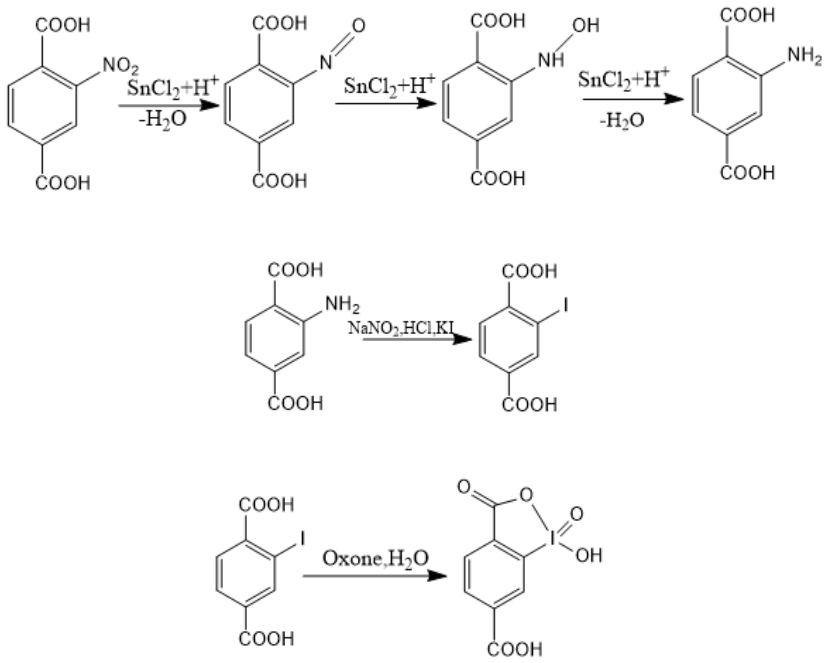


Схема 1.

изводные терефталевой кислоты и металл-органические каркасные структуры.

В результате проведенных работ была получена терефталевая кислота вторичной переработкой ПЭТ. Мы выяснили, что, перерабатывая измельчённый пластик методом гидролиза, итоговый выход ТФК из 5 г навески ПЭТ составил 1,14 г, остаток перерабатываемого ПЭТ – 3,92 г, степень деградации – 21,6 %. После проверки состава полученной кислоты методом ИК–спектроскопии, было установлено, что полученная ТФК идентична химически чистой. Также были синтезированы производные ТФК: нитротерефталевая, аминотерефталевая, 2-йодтерефталевая, 4-карбокси-2-йодозилбензойная кислоты, а также пробный образец металл-оганической каркасной структуры на основе терефталата никеля, полученный с использованием темплатного синтеза. Схемы химических реакций, приведены ниже.

В ходе работы мы выяснили, что переработка ПЭТ методом гидролиза оказалась перспективной для получения ТФК, которая в дальнейшем может быть использована в качестве сырья для изготовления металл-органических каркасных структур, а также других органических соединений, производных терефталевой кислоты.

Список литературы

1. *Бордунов В. В. и др. Перспективные полимерные волокнистые материалы для очистки воздуха // Известия Томского политехнического университета, 2002. – Т. 305. – Вып. 3: Проблемы и перспективы технологий атомной промышленности: тематический выпуск. – С. 222–226.*
2. *Переработка полиэтилентерефталата химическим способом с выделением терефталевой кислоты: сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф., Томск, 2020 г. – Томск: Изд. дом Том. гос. ун-та, 2020. – 360 с.: ил.*
3. *Переработка отходов ПЭТ // GalPET official site, 2007. – URL: http://www.galpet.com.ua/pererabotka-othodov-pet#a4 (дата обращения: 08.06.2022).*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НОВОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРИДИНА

Е. Д. Романова, П. В. Кормачева
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры органической и фармацевтической химии ЧГУ им. И. Н. Ульянова С. В. Федосеев
МБОУ «Лицей № 2»
г. Чебоксары, ул. Шевченко, д. 2, cheb-liceischool2@rchuv.ru

В настоящее время обостряется потребность общества в создании новых лекарственных препаратов, обладающих разнообразной биологической активностью, которые существующими технологиями не всегда удается реализовать. Наш проект нацелен на решение этой проблемы, а именно на направленный синтез биологически активных структур и расширение научного и промышленного потенциала региона и страны в целом в сфере создания новых лекарственных препаратов. **Актуальность** работы обусловлена тем, что на сегодня важным аспектом фармацев-тической деятельности является непрерывный поиск новых химических соединений, обладающих выраженным фармакологическим действием, при этом вызывающих меньше побочных ответных реакций организма. Разнообразная биологическая активность производных пирроло[3,4-с]пиридин-1,3-диона вызывает интерес к синтезу и изуче¬нию свойств новых представителей этой серии с целью поиска потенциальных биологически активных структур. Поэтому разработка методов синтеза ранее неизвестных производных пирроло[3,4-с]пиридин-1,3-диона является актуальной задачей современной органической химии.

Цель исследования: Разработать новый метод синтеза ранее неизвестных производных пирроло[3,4-с]пиридин-1,3-диона на основе 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов. **Методы исследования:** анализ литературы, эксперимент, гравиметрический метод исследования, метод тонкослойной хроматографии, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, сравнение, обобщение и анализ полученных результатов.

Производные пирроло[3,4-с]пиридина используются как антиоксиданты, антибактериальные, противоопухолевые, противовоспалительные, и противогрибковые средства; проявляют анальгетическую, противораковую активность, эффективно снижают уровень глюкозы в крови. Заметим, что существующие методы получения пирроло[3,4-с]пиридин-1,3-дионов зачастую ограничены варьированием заместителей при пиридиновом цикле. Преимуществом нашей стратегии является наличие галогена в пиридиновом цикле, что открывает более широкие возможности в варьировании заместителей.

Анализ полученных результатов. 1. В настоящем исследовании представленная стратегия была успешно применена в синтезе ранее неизвестных производных пир-

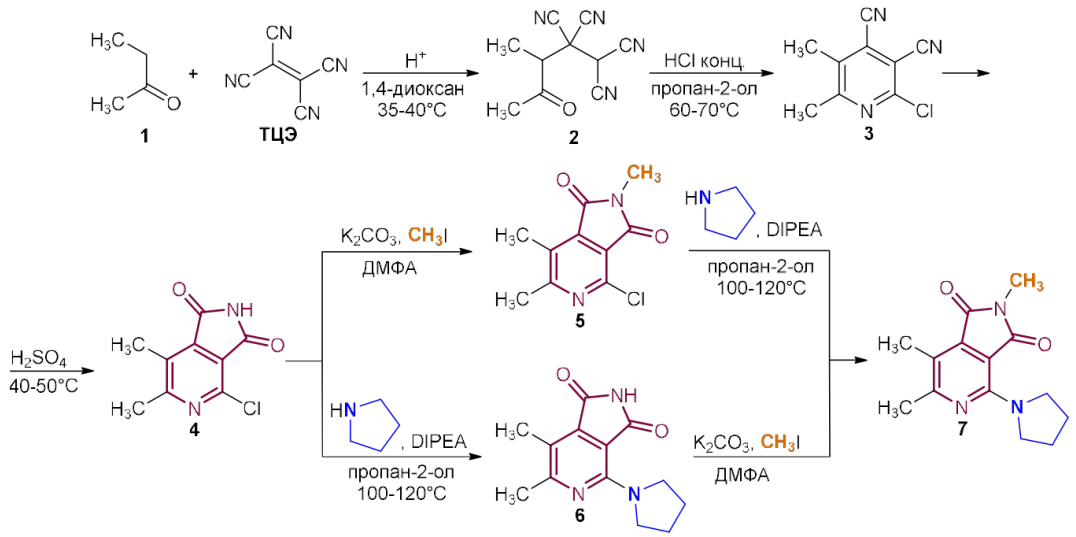


Схема 1.

роло[3,4-c]пиридин-1,3-диона на основе 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов. Установлено, что на основе разработанной технологии синтеза возможно получение 2,6,7-триметил-4-(пирролидин-1-ил)-1H-пирроло[3,4 c]пиридин-1,3(2H)-диона – нового производного пирроло[3,4-c]пиридина. 2. Реализовано два подхода к синтезу N-замещенных пирроло[3,4-c]пиридин-1,3-дионов, выявлен наиболее оптимальный. В ходе проведения исследования, был сделан вывод, что наличие в молекуле пирроллопиридина NH-фрагмента и галогена позволяет достаточно легко ввести необходимую фармакофорную группу и получить молекулы с заданной биологической активностью. 3. Проведено исследование структуры синтезированных соединений методом масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Достоверно установленная структура полученных соединений соответствует планируемым результатам. Планируется изучение биологической активности синтезированного в ходе настоящего исследования нового функционализированного производного пирроло[3,4-c]пиридина.

Список литературы

1. *Klyuchko S. V., Chumachenko S. A., Shablykin O. V., Brovarets V. S., Russian Journal of General Chemistry, 2021. – 91. – 348–356 c.*
2. *Kondrat'eva G. Ya., Aitzhanova M. A., Bogdanov V. S., Stashina G. A., Sedishev I. P., Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2020. – 36. –584–592 c.*
3. *Muszalska, I., Acta Polonial Pharm. Drug. Res., 2010. – 67. – 233c.*
4. *Yu M., (Ken) Zhang J., Wang Y., Zhu J., Kayser F., Medina J. C. et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2014. – 24 (1). – 156–160.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИДРОКСИПРОЛИНА НА СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Ю. В. Савина[1,2]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. Ю. Колосова[2]

[1]ГБОУ учреждение города Москвы «Школа № 1568 имени Пабло Неруды»
127221, Москва, пр. Шокальского, д. 7, к. 2, yssavina05@gmail.com

[2]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) – гетерофазные макропористые полимерные гели кристаллизационного типа, образующиеся в результате криогенной обработки (т.е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) концентрированных растворов данного полимера [1]. В настоящее время криогели ПВС применяются во многих областях в качестве материалов биотехнологического и биомедицинского назначения. Благодаря сочетанию таких свойств криогелей ПВС как нетоксичность, биосовместимость, гипоаллергенность, пористость и прекрасная механическая прочность область применения этих гелей ежегодно расширяется.

В данной работе криогели ПВС были сформированы из водного раствора полимера с концентрацией последнего 100 г/л. В исходный раствор поливинилового спирта добавляли навески гидроксипролина так, чтобы концентрации гидроксипролина варьировались от 0,1 до 1,0 моль/л. Формирование проводили в программируемом криостате FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали и инкубировали при температуре –20 °C в течение 12 ч, а затем нагревали для оттаивания со скоростью 0,03 °C/мин.

Для всех полученных криогелей как с добавками гидроксипролина, так и без была измерена температура плавления гелей и оценены физико-механические свойства (модуль Юнга на автоматическом анализаторе структуры TA-Plus).

Так, значение модуля упругости E для криогеля без добавок составляло 10,3 ± 0,2 кПа. Для образца, содержащего добавки гидроксипролина с концентрацией 0,1 моль/л, значение модуля составляло – 7,95 ± 0,24 кПа, а для образца, сформированного при концентрации гидроксипролина 1,0 моль/л, значения модуля состав-

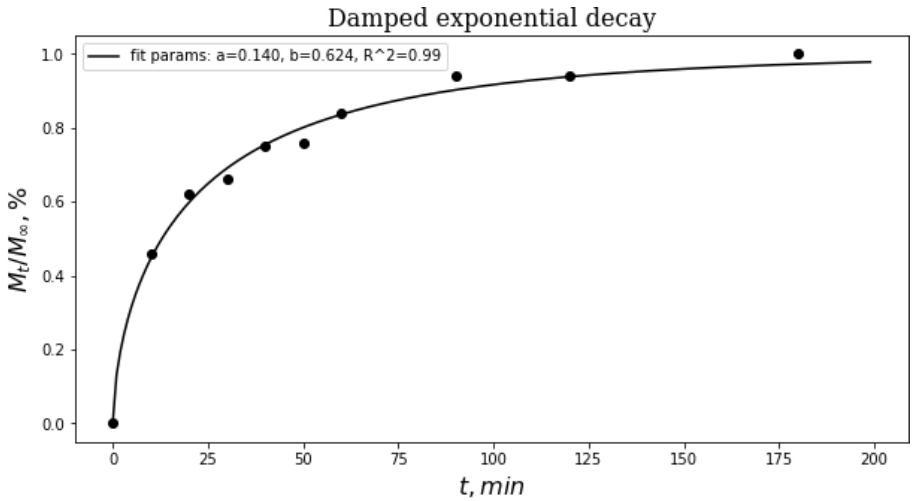


Рис. 1. *Кинетическая кривая высвобождения гидроксипролина в водное окружение (расчет параметров уравнения по формуле Вейбулла)*

ляли уже 20,0 ± 0,3 кПа. То есть с увеличением концентрации добавки в исходном растворе полимера, происходит повышение жесткости образцов, полученных в результате криогенной обработки этих исходных растворов полимера. Известно, что некоторые добавки являются космотропными (например, NaCl) и способны промотивировать водородные связи в цепи полимера [2]. Очевидно, что и гидроксипролин обладает космотропными свойствами.

Значения температуры плавления также повышались с ростом концентрации гидроксипролина в образце. Так, образцы, сформированного при концентрации добавки 0,1 моль/л плавились при 71,3 ± 0,15 °С, а образцы, сформированные при концентрации гидроксипролина 1 моль/л плавились уже при 79,55 ± 0,2 °С. Плавление геля это фактически плавление узлов пространственной сетки геля, то чем выше температура плавления геля, тем больше образовавшихся узлов в трехмерной сетке геля, то есть с увеличением концентрации гидроксипролина в исходной системе происходит образование дополнительных узлов в гелевой матрице.

Поскольку гидроксипролин – одна из ключевых аминокислот для синтеза коллагена, которая активно применяется в косметологии, то на следующем этапе работы были проведены исследования по изучению кинетики выхода гидроксипролина из гелевой матрицы в водное окружение.

Высвобождение аминокислоты из гелевой матрицы протекает свободно и достигает максимального значения за 2 часа. Рассчитанный коэффициент уравнения Вейбулла b = 0,624 показывает, что в данной системе нет препятствий для диффузии аминокислоты [3]. Таким образом, полученные криогели поливинилового спирта могут быть потенциальными носителями депо-форм гидроксипролина. Полученные криогелевые матрицы безусловно могут найти применение в косметологии в качестве патчей.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 075-03-2023-642).

Список литературы

1. *В. И. Лозинский // Успехи химии, 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 641–655.*
2. *В. И. Лозинский, Н. Г. Сахно // Коллоидн. Журн., 2011. – Т. 73. – № 2. – С. 225–233.*
3. *K. Kosmidis, P. Argyrakis // Pharm. Res., 2003. – V. 20. – P. 988–995.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА МАТРИЦЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Е. Е. Семенов
Научный руководитель – директор ДНК им. П. А. Чихачева А. Н. Порохнов
Дом Научной Коллаборации им. П. А. Чихачева
Советский проспект, д. 73, Кемерово, semenov.yegor.06@mail.ru

В настоящее время в современной науке, равно как и в современной экономике существует тренд сравнительно простого, чаще всего одностадийного, преобразования дешевого сырья в полезные продукты с выдающимися свойствами. Наиболее заметен этот тренд в производстве новых углеродных наноструктурированных материалов, где есть возможность получить продукт из недорогого растительного или ископаемого сырья подобрав определенные условия его высокотемпературной обработки. В рамках этого тренда, а также учитывая отлаженные технологии производства низкомаржинального сырья (активированного угля) актуальность приобретает предлагаемый метод модификации поверхности углеродного сырья, позволяющий качественно улучшить свойства углеродного материала, образовав на его поверхности дополнительные наноструктуры.

В основе метода лежит образование углеродных наноструктур, представляющих собой углеродные нанотрубки, на матрице графита (или другого углеродного материала) в присутствии металлических частиц (катализатора) в условиях сверхвысокочастотного излучения.

Используя подобную технологию нами были синтезированы наноструктуры на матрице активированного угля, продукта массового производства, применяемого в основном в качестве сорбента для очистки сточных вод, нефтяного сорбента.

В ходе работы активированный уголь был механически диспергирован до рабочих фракций 0,11–0,5 мм и < 0,11 мм. Затем полученные порошки были пропитаны ацетатом никеля и железа. Для этого порошки были залиты раствором ацетата металла, обработаны ультразвуком в течении 30 минут и высушены в термошкафу при 60 °С при атмосферном давлении, а затем под вакуумом. Концентрация ацетатов металлов подбиралась, с учетом отношения металла к углероду 1 : 10 по массе в конечном продукте. Далее смесь подвергалась обработке сверхвысокочастотным излучением в течение 10 минут в разреженной до давления 0,15 Атм атмосфере.

Структура материала исследовалась методом рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния, способность накапливать заряд исследовалась циклической вольтамперометрией.

Результаты исследования показали что, на поверхности материала образуются углеродные наноструктуры, которые могут увеличить его сорбционную ёмкость. Учитывая хорошие магнитные свойства материала, можно предположить его применение как магнитного сорбента. Также, было установлено что электрическая ёмкость материала повышается в 3,25–3,75 раза относительно исходного активированного угля.

Перспективой работы является изучение влияния условий синтеза, катализатора и пропорций смешивания на свойства получаемого материала. Также в ближайшее время (в пределах II квартала 2023 года) планируется проверить катализирующую способность получаемого вещества относительно реакций кросс-сочетания.

Список литературы

1. *Алексенский А. Е. и др. Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния // Журнал технической физики, 2013. – Т. 83. – № 11. – С. 67–71.*
2. *Пенцак Е. О., Гордеев Э. Г., Анаников В. П. Невинная природа углеродного носителя в металл/углеродных катализаторах: травление/питтинг против роста нанотрубок под микроволновым облучением // ACS Catalysis, 2014. – Т. 4. – № 11. – С. 3806–3814.*
3. *Швенке А. М., Хёппенер С., Шуберт Ю. С. Синтез и модификация углеродных наноматериалов с использованием микроволнового нагрева // Advanced Materials, 2015. – Т. 27. – № 28. – С. 4113–4141.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ В НЕФТИ

П. С. Скирневский
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова
МБОУ Лицей при ТПУ
ул. Аркадия Иванова 4, skirasha@yandex.ru

Современная промышленность немыслима без использования нефти. Эта черная маслянистая жидкость является одним из самых важных полезных ископаемых, которое открыл человек. Сырая нефть из скважин не пригодна к использованию, потому что содержит разнообразные примеси, в том числе солей хлора. Их наличие в нефти является потенциально опасным для нефтеперерабатывающих предприятий, и выявляются они лишь в процессе очистки технологического оборудования, трубопроводов и резервуаров.

Прежде чем поступить на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) сырая нефть должна быть предварительно обессолена. Содержание хлористых солей согласно требованию ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» не должна превышать 40 мг/л.

На практике используется два метода определения хлористых солей. Первый вариант основан на извлечении примесей водой (метод А). Второй базируется на полном растворении нефти в специальных веществах органического происхождения (метод Б).

Сутью первого метода является извлечение солей хлора из нефти водой и их дальнейшем титровании в водной вытяжке. Для этих действий требуется большое количество приготавливаемых реактивов, имеющих ограниченный срок годности, что неудобно и требует дополнительных затрат.

Цель данной работы в разработке метода определения концентрации хлористых солей в нефти с использованием полимерных оптических сенсоров.

В качестве объектов исследования были выбраны 5 разных проб нефти: Федюшкинское месторождение скв. 117 (проба 1), Линейное меторождение (проба № 2), Дукменское месторождение скв. 110 (проба № 3), Столбовое месторождение скв. 78R (проба № 4) и скв. 260 (проба № 5). Анализ хлористых солей в нефтях проводили по ГОСТ 21534-76 (Табл. 1), а также при помощи полимерных оптических сенсоров (оптоидов).

Полимерный оптический сенсор представляет собой полимерную матрицу синтезированную на основе метилметакрилата (ММА) где в качестве активного компонента использована комплекс ртути (II) с дифенилкарбазоном. При взаимодействии с хлорид-ионами образуются устойчивые комплексы с ртутью (II), результатом чего является ослабление окраски комплекса. Реакция протекает по следующей схеме:

$$Hg\,[\text{дифенилкарбазон}]_2 + 2Cl^- + 2H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow Hg(Cl)_2 + 2\text{дифенилкарбазон}$$

Определение хлористых солей с использованием полиметилметакрилатных оптодов проводили в водной вытяжке. Для этого 100 мл нефти подкисляли 2 мл 0,1н раствором HNO_3, в полученный раствор вносили пластинку (полимерный оптический сенсор) и выдерживали 5 минут. Затем определяли изменение интенсивности окрашивания пластинки путем определе-

Таблица 1. Содержание хлористых солей в исследуемых пробах нефти

Номер пробы	Содержание хлористых солей, мг/л	Характеристика погрешности
1	2450,7	±137,2
2	19,8	±4,2
3	1798,5	±100,7
4	809,5	±35,0
5	418,2	±35,0

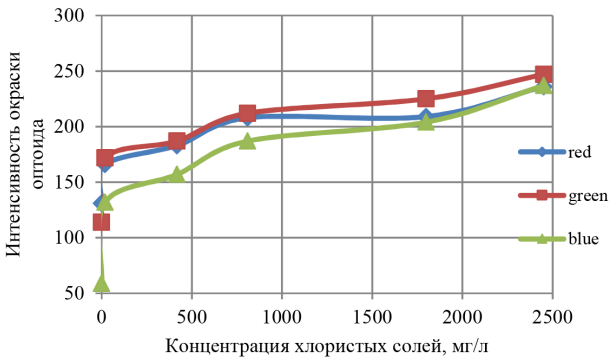


Рис. 1.

ния интенсивности цвета (Рис. 1). Цвет пластинки был разложен на а спектры (red, green, blue).

Согласно полученным результатам наблюдается изменение интенсивности окраски полимерного оптода, которую можно зафиксировать с использованием как на спектрофотометра, так и при помощи различных программных продуктов.

Таким образом, оптические химические сенсоры, являются перспективными для определения хлор соединений в нефти, что обуславливает их возможность внедрения в лабораторную практику.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТМАСС НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА

В. Д. Солодовникова
Научные руководители – к.х.н., доцент ТПУ А. А. Троян;
учитель МАОУ школы «Перспектива» Т. М. Букреева

МАОУ школа «Перспектива»
г. Томск, улица Никитина 6, verasolodovnikova82@gmail.com

Пластмассы в настоящее время играют огромную роль во всех сферах жизнедеятельности человека: используются во многих видах промышленности, в медицине (рассасывающиеся хирургические нити, импланты) и в тканевой инженерии. Пищевая сфера связана с производством в крупных масштабах упаковки, пленки. Производство и повсеместная эксплуатация пластмасс ведет к истощению важнейшего исчерпаемого и не возобновляемого природного ресурса – нефти. Во время добычи и транспортировки большое количество вещества попадает в окружающую среду и нарушает биохимическое равновесие в природе. Разливы нефти приводят к гибели животных и растений. Для решения проблем, связанных с нефтью, человечество пытается сократить ее использование и создает материалы-аналоги, например, биопластмассы. Целью работы является получение биополимера на основе термопластичного крахмала с подбором и оптимизацией использования различных связующих компонентов. На основании данной цели выделены следующие задачи:

1. Анализ имеющихся источников, поиск технологии и подходящих компонентов для проведения синтеза;
2. Получение биополимеров разного состава по растворной технологии;
3. Анализ свойств полученных биополимеров.

Для исследования были выбраны биоразлагаемые полимеры на основе крахмала. Такой выбор был связан с большим количеством доступного сырья и полезными свойствами (гидрофильностью, устойчивостью к действию органических растворителей, возможностью биохимического разложения в краткие сроки), отсутствующими у полимеров, произведенных из нефтепродуктов.

Термопластифицированный крахмал (ТПК) в настоящее время является одним из главных направлений исследования для производства относительно дешевых биоразлагаемых материалов

Для приготовления раствора с крахмалом был отвешен крахмал и связующее, например, МАН, адипиновая, фумаровая, щавелевая кислоты. В вещества при помощи механической пипетки в разных соотношениях вливались глицерин, этанол, соляная кислота, добавлялась вода. Для приготовления раствора с поливиниловым спиртом в определенное количество спирта добавлялась вода. Оба раствора ставились на водяную баню и магнитную мешалку. При достижении температуры 85 °С, засекался таймер на 30 минут. После 30 минут перемешивания, растворы сливались в один химический стакан и снова на температуре 85 °С перемешивались 10 минут. Далее раствор переливался в мерный цилиндр и в него добавлялась дистиллированная вода. Полученный раствор разливался в две чашки Петри и оставлялся на несколько дней в химической лаборатории ТПУ для перехода в другое агрегатное состояние.

В результате выполнения проекта:

1. Была выбрана растворная технология, подобраны реагенты для проведения эксперимента.

2. Получены биоразлагаемые пленки на основе термопластифицированного крахмала и поливинилового спирта.

3. Определено оптимальное соотношение крахмала и поливинилового спирта, равное 1 : 2.

4. Проведен эксперимент по введению дополнительных связующих агентов (адипиновой, щавелевой, фумаровой кислот, малеинового ангидрида) в структуру пленки.

5. Пленки были исследованы с определением внешних характеристик и толщины. Пленка с наименьшей толщиной и лучшими внешними характеристиками – пленка с добавлением малеинового ангидрида.

В дальнейшем планируется провести сравнение полученных пленок по прочностным характеристикам на универсальной испытательной машине AI-7000-M, определение степени водопоглощения пленок, определение времени биоразложения полученных пленок как в почве, так и при помощи бактерий.

Список литературы

1. *Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Алексеенко А. А., Дробышевская Н. Е., Урецкая О. В. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор). // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого, 2015. – № 2. – С. 31–41.*

2. *Крутько, Э. Т., Прокопчук Н. Р., Глоба А. И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс». – Минск: БГТУ, 2014. – 105 с.*

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА «ЗЕЛЁНЫХ» РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ЭКСТРАГЕНТОВ

А. А. Трей[1], Е. Я. Полетыкина[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Л. Зиновьев

[1]МБОУ лицей при ТПУ
634028, Томская обл., г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 4, aline.trei@yandex.ru

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томская обл., г. Томск, пр. Ленина, 30, e.y.poletykina@gmail.com

Растворителями называют химические соединения, [1] которые способны растворять различные вещества, т.е. образовывать с ними однородные смеси переменного состава из двух или более компонентов.

Органические растворители активно применяют в промышленной сфере и для бытовых целей. Однако они обладают существенными недостатками: [2] для их производства используют невозобновляемые ресурсы, они токсичны для человека и окружающей среды. Исходя из вышесказанного, напрашивается вывод о том, что всё более актуальной задачей становится синтез экологичных и безопасных растворителей, к ним относятся «зелёные» растворители.

Истинный «зелёный» растворитель должен обладать следующими свойствами: нетоксичность, способность к полному биологическому разложению на вещества безвредные для живых организмов и окружающей среды, а также он должен быть произведён из возобновляемых источников сырья.

Примерами «зелёных» растворителей могут служить сложные эфиры молочной кислоты. Так этиллактат [3] соответствует свойствам указанным выше, а благодаря тому, что он не токсичен для человека и подлежит полному биоразложению, его используют в косметической и фармацевтической промышленностях.

Этиллактат получают реакцией этерификации молочной кислоты с этанолом. Классическим гомогенным катализатором для проведения данной реакции является серная кислота. Но с таким катализатором реакционная масса подвержена осмолению, а также возможны побочные реакции. Для снижения негативного влияния применяемых катализаторов, актуальным является поиск новых катализаторов данных процессов; перспективными считаются гетерогенные катализаторы. Такие катализаторы

термостабильны, просты для утилизации, и их легко отделить от продуктов реакции.

Нами был предложен ряд новых гетерогенных катализаторов для получения этилового эфира молочной кислоты, и исследовано их влияние на выход целевого продукта. Кроме того, была разработана методика хроматографического количественного определения продукта в реакционной массе. Синтез этиллактата проводился этерификацией при постоянном перемешивании с обратным холодильником в течение 24 ч. при нормальном давлении, температура бани составляла 100 °С. В результате исследования нами был предложен экологичный кремнийсодержащий катализатор, который соответствует принципам «зелёной» химии. В результате использования данного катализатора выход этиллактата составил 99 %.

Список литературы

1. *Byrne F. P. et al. // Sustainable Chemical Processes, 2016. – V. 4. – P. 1–2.*
2. *Díaz-Álvarez A. E. et al. // Chemical Communications, 2011. – V. 47. – № 22. – P. 6208–6227.*
3. *Pereira C. S. M., Silva V. M. T. M., Rodrigues A. E. // Green Chemistry, 2011. – V. 13. – № 10. – P. 2658.*

ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ

А. А. Трофимова[2]
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ А. Г. Каренгин[1]

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

[2]Лицей при Томском политехническом университете, Россия
634028, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 4, aak264@tpu.ru

На Томском подземном водозаборе при подготовке воды для использования в пищевой сфере из подземных источников регулярно образуется огромное количество (до 3000 т) отходов подготовки воды (ОВП) в виде осадков из гидроксидов металлов, включающих железо (30,3 %), марганец (4,5 %), кремний (4,0 %), кальций (1,0 %), магний (0,26 %), алюминий (0,1 %), медь (0,05 %), вода – остальное [1, 2].

Такие же отходы появляются на станциях по «смягчению» воды в городах Стрежевой, Кедровый и др., где вода берется напрямую из подземных источников.

Эти отходы с большим содержанием железа и марганца могут стать серьезной сырьевой базой для применения в металлургии (концентраты для производства сталей и сплавов, противопригарные краски), а также для изготовления конкурентноспособной продукции и товаров народного потребления (красящие пигменты, тротуарная и облицовочная плитка).

Применяемые традиционные термические технологии переработки ОВП протекают во много стадий, не являются энергоэффективными и экологически безопасными [3].

Перспективным является применение для утилизации ОВП воздушной плазмы, генерируемой высокочастотным факельным плазмотроном (ВЧФ-плазмотроном) в составе установки «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13» (рабочая частота – 13,56 МГц, колебательная мощность до 60 кВт), представленной на рис.1

Цель работы – установление закономерностей влияния мощности воздушной плазменной струи, генерируемой ВЧФ-плазмотроном, на кинетику процесса плазменной утилизации ОВП.

В ходе исследований определены параметры воздушной плазменной струи, генерируемой ВЧФ-плазмотроном в составе установки. Так увеличение анодного тока высокочастотного генератора (ВЧГ) с 2,0 до 3,5 А приводит, при постоянном расходе плазмообразующего газа (3,0 г/с), к повышению мощности воздушной плазменной струи с 16,7 до 24,4 кВт, а ее среднемассовой температуры с 3400 до 4200 К.

Установлено, что время плазменной прокалки образцов ОПВ с начальной массой 30 г при мощности воздушной плазменной струи 18,9 кВт (I_A = 2,5 А), 22,9 кВт (3,0 А) и 24,4 кВт (3,5 А) составляет 14, 8 и 5 минут соответственно.

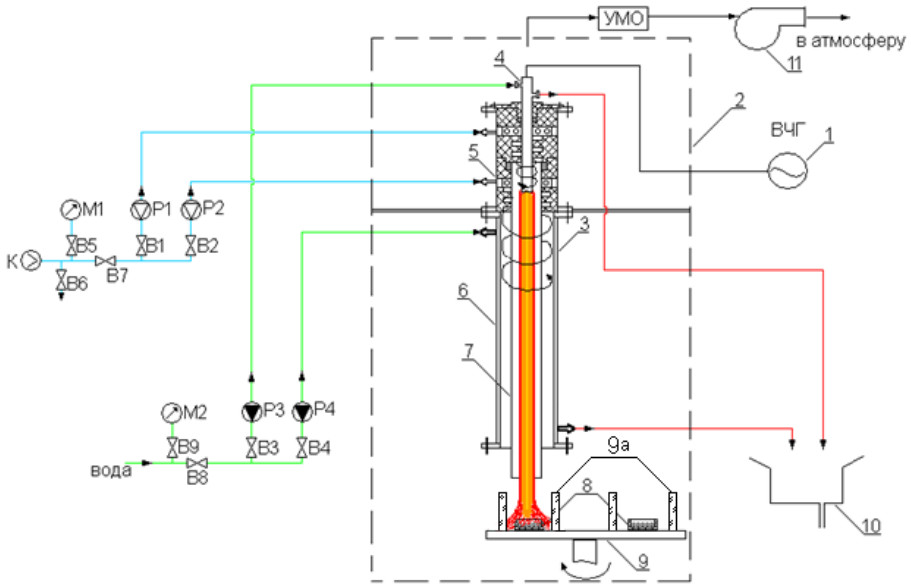


Рис. 1.

Полученные в работе результаты могут послужить основой для создания технологии утилизации отходов водоподготовки в условиях воздушной плазмы.

Список литературы

1. *Лисецкий В. Н., Брюханцев В. Н. Андрейченко А. А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 164 с.*
2. *Патент 2471836 РФ. МПК C09C1/24. Способ получения железооксидных пигментов / Л. В. Герб, О. Д. Лукашевич, Н. Т. Усова. Заявлено 23.06.2011; Опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1.– 6 с.*
3. *Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. – Л.: Ленгосхимиздат, 1949. – 624 с.*

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ

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

Вопрос очистки промышленных сточных вод остро стоит перед любым предприятием. Эффективность решения этой проблемы не только обеспечивает охрану окружающей среды, но и обеспечивает эффективность использования водных ресурсов, а также дает возможность выделения и использования ценных компонентов, содержащихся в стоках. В технологических процессах источниками сточных вод являются:

- воды, образующиеся при протекании химических реакций (они загрязнены исходными веществами и продуктами реакций);
- воды, находящиеся в виде свободной и связанной влаги в сырье и исходных продуктах и выделяющиеся в процессах переработки;
- промывные воды после промывки сырья, продуктов и оборудования; маточные водные растворы;
- водные экстракты и абсорбенты;
- воды охлаждения [1].

В случае сложного химического состава сточных вод, содержащего опасные и вредные компоненты, проводится их предварительная обработка с использованием современных технологий очистки, которая требует сложных тех-

нологических решений и экономических вложений [2].

В данной работе на примере предприятия «Азот» г. Кемерово по производству капролактама (циклический амид ε-аминокапроновой кислоты) предпринята попытка выделения ценного продуктового компонента из сточных вод. В ходе производственной деятельности предприятия формируется значительное количество сточных вод, одним из потоков которых является «рафинат» содержащий до 10–20 % примесей капролактама, сульфата аммония, азота аммонийного. В настоящее время утилизация рафината осуществляется его сжиганием, что требует значительных расходов газообразного топлива и больших финансовых затрат. Таким образом, была поставлена задача оценки количества и состава содержащихся примесей, их выделения из рафината, с последующим выделением капролактама, а также оценка возможности возвращения очищенного стока в цикл производства.

Для оценки количества содержащихся примесей в рафинате, а также возможности очистки сточных вод была проведена дистилляция рафината при температуре начала кипения 100 °С. В результате дистилляции было выделено 79,2 % очищенной воды, оставшуюся часть представлял влажный осадок.

Для определения состава осадка и качества очищенной воды использовали метод ИК-спектроскопии. Анализ очищенной воды показал отсутствие каких-либо примесей в ее составе. В ИК-спектре осадка присутствовали полосы поглощения функциональных групп капролактама (υC=O 1642 $см^{-1}$, υC–N 1262 $см^{-1}$), и спектр соответствовал базовому. Для дальнейшего отделения капролактама и очистки его от содержащихся примесей солей можно использовать экстракционный метод, основанный на различной растворимости этих соединений. Для этого необходимо подобрать растворители, которые будут экстрагировать капролактам из смеси.

Капролактам представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте, эфире, бензоле. Сульфат аммония – бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде, но не растворимые в ацетоне, этаноле, диэтиловом эфире. Следовательно, для экстракции капролактама можно использовать органические растворители, наиболее подходящий и безопасный из которых – этанол. Из экстракта в дальнейшем упариванием можно выделить капролактам, а этанол использовать повторно.

Выделенную из стоков воду можно использовать в качестве возвратной для нужд самого предприятия в технологическом процессе (например, для орошения в цеху кальцинированной соды).

Для реализации такой технологии на предприятии необходимо внедрить установки для выпаривания и экстрагирования, которые конечно тоже потребуют капитальных вложений, но позволят существенно сократить объем сточных вод за счет рециклинга, а также выделить значительное количество продуктового потока, который в настоящее время утилизируется.

Список литературы

1. *Техника защиты окружающей среды / А. А. Ляпков, Е. И. Ионова. Издание 2-е, переработанное. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 317 с.*
2. *Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности Учебное пособие / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева. – Барнаул: Издво АлтГТУ, 2010. – 174 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Д. В. Тхорик
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Бешагина
МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 4, ltpu@education70.ru

В настоящее время для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив (ДТ) используется большое количество современных технологических решений, к которым относятся: введение различных присадок, фильтрование, отстаивание, центрифугирование и другие [1–2]. Но до сих пор остается актуальным создание высокоэффективных и экологически безопасных производств.

Цель работы заключалась в исследовании действия постоянного магнитного поля на низкотемпературные свойства дизельных топлив. Объектом исследования являлись три образца летнего дизельного топлива, которые характеризовались высокими значениями температур застывания, плавления и фильтрации.

В качестве источника постоянного магнитного поля применяли магнитные активаторы (рис. 1), длина которых составляли 15 см и 30 см с индукцией 0,02 Тл и 0,015 Тл,

Исследования низкотемпературных свойств производились с помощью измерителя низко-

Таблица 1. Результаты эксперимента

Образец 1			
Показатели	исходные	после МО	после суток
Tp, °C	–01,0	–00,4	–00,6
Tz, °C	–09,3	–12,2	–12,1
Tf, °C	–04,0	–03,2	–03,2
Образец 2			
Показатели	исходные	после МО	после суток
Tp, °C	–3,7	–4,2	–4,0
Tz, °C	–15,4	–19,0	–18,8
Tf, °C	–10,2	–11,3	–11,0
Образец 3			
Показатели	исходные	после МО	после суток
Tp, °C	–00,9	–01,6	–01,8
Tz, °C	–12,3	–18,6	–18,6
Tf, °C	–05,0	–07,4	–07,3



Рис. 1. *Магнитные активаторы (а – 15 см, б – 30 см)*

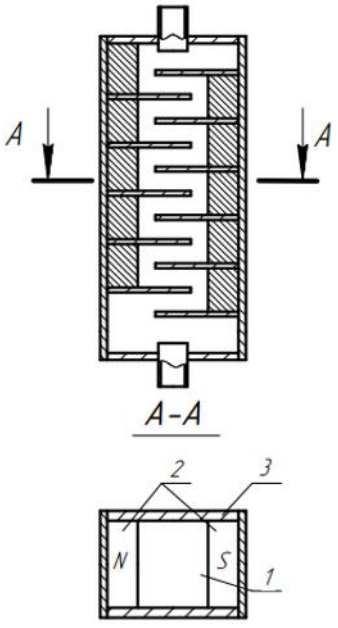


Рис. 2. *Эскиз магнитной системы 30 см: 1 – труба, 2 – высокоэнергетические постоянные магниты, 3 – пластина*

температурных показателей нефтепродуктов ИНПН. Магнитную обработку образцов дизельных топлив проводили однократно и спустя трое суток осуществляли контроль свойств для оценки времени памяти ДТ.

Анализ результатов исследования показал, что однократная обработка дизельного топлива постоянным магнитным полем приводит к значительному снижению значений важных низкотемпературных свойств таких как: температура фильтруемости (Tf) и температура помутнения (Tp), которые уменьшились в среднем для трех образцов на 1–2 °C, температура застывания (Tz) уменьшилась в среднем на 2–6 °C. Положительная динамика улучшения свойств свидетельствует о том, что магнитное поле приводит к разрушению кристаллической структуры парафинистых углеводородов (ПУ) и преобразование длинноцепочных парафинов в более короткие. Полученные результаты также подтвердили с помощью хроматографического исследования распределения н-парафинов в образцах дизельного топлива без обработки и после магнитной обработки.

Список литературы

1. *Пивоварова Н. А., Акишина Е. С., Сальникова Т. В., Лагарова И. Р., Нурмамбетов Д. Д. Преимущества магнитной обработки дизельных топлив // Вестник АГТУ, 2019. – № 2. – С. 7–15.*
2. *Аксютина Л. Е., Пивоварова Н. А. Применение магнитных полей в нефтяной и нефтегазовой промышленности // Вестник АГТУ, 2004. – № 4. – С. 34–42.*

ТОКСИЧНОСТЬ ТАЛОЙ ВОДЫ НА СНЕЖНЫХ СВАЛКАХ ГОРОДА ТЮМЕНИ

А. Е. Усольцева
Научные руководители – магистр Ю. О. Белоусова[2]; учитель химии Г. Г. Щетникова[1]

[1]Гимназия Тюменского государственного университета
625023, г. Тюмень, ул. Пржевальского, 37

[2]Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, usoltseva.nyura@bk.ru

Мониторинг снежного покрова является важной частью оценки уровня загрязнения атмосферы. Кроме того, процессы влажного и сухого выпадения осадков могут стать фактором вторичного загрязнения почв, рек и водоемов. Особое внимание занимает проблема загрязнения окружающей среды, в результате накопления тяжелых металлов (ТМ), в том числе и на территории г. Тюмень [1, 2]. ТМ опасны тем, что они обладают способностью образовывать высокотоксичные органические комплексы, аккумулироваться в живых организмах и нарушать метаболические процессы. Кроме того, они обладают высокой токсичностью, мутагенностью и тератогенностью, могут вызывать онкологические заболевания [3].

Цель данного исследования заключается оценке загрязнения снега, вывозимого с территории города Тюмени на снежные свалки, тяжелыми металлами.

Объектом исследования являлся снежный полигон, расположенный на 24 километре тюменской кольцевой дороги, куда привозят снег с разных районов города. В декабре 2022 года в различных частях полигона было отобрано 4 пробы снега, отбор проводился согласно нормативным документам.

Пробы снега растапливались при комнатной температуре, фильтровались через фильтр «синяя лента». Фильтры с осадком высушивали при 105 °C, затем озоляли при 550 °C и растворяли в 10 %-ной HNO_3. В фильтрате и твердой фазе определяли содержание некоторых тяжелых металлов методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, соответственно.

Концентрация взвешенных веществ в пробах снежной воды изменялась в интервале 0,30–2,34 г/л, при среднем значении 1,37 ± 0,92 г/л. Результаты определения ТМ в фильтрате и твердой фазе представлены в табл. 1. Полученные результаты позволяют заключить, что все исследованные металлы содержатся в снеге преиму-

Таблица 1. Результаты определения содержания тяжелых металлов в фильтрате и твердой фазе на снежном полигоне г. Тюмени

Номер пробы / Элемент	1	2	3	4
Fe	0,0098 / 1107	0,037 / 2843	0,012 / 1882	0,0085 / 4910
Mn	0,017 / 86,07	0,086 / 274,5	0,068 / 164,3	0,044 / 264,7
Ni	0,0099 / 88,49	0,0104 / 285,3	0,0024 / 55,71	0,0111 / 294,5
Cu	0,0044 / 11,63	0,0043 / 21,70	0,0040 / 39,62	0,0037 / 25,76
Cr	≤ 0,0025 / 26,36	≤ 0,0025 / 73,08	≤ 0,0025 / 29,18	≤ 0,0025 / 110,8
Co	≤ 0,0003 / 4,57	≤ 0,0003 / 10,28	≤ 0,0003 / 2,05	≤ 0,0003 / 5,08

Примечание. *Числитель – содержание определяемого элемента в фильтрате (мг/л); знаменатель – содержание определяемого элемента в твердой фазе (мг/кг).*

щественно в твердой фазе, а некоторые из них только в твердой (Cr, Co).

В фильтрате было установлено точечное превышение $ПДК_{рх}$ для Ni (т. 2, 4), среднее содержание составило 0,008 ± 0,004 мг/л. Для Mn и Cu превышение ПДКрх наблюдалось во всех точках отбора, среднее содержание данных элементов составило 0,054 ± 0,029 мг/л и 0,0041 ± 0,0003 мг/л, соответственно.

В твердой фазе содержание Fe превышало фоновое значение [4] во всех точках отбора. Точечные превышения фоновых концентраций наблюдались для Mn (в т. 2,3,4), Co (т. 2) и Ni (т. 2,4).

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ТюмГУ (Министерство науки и высшего образования РФ, контракт 05.594.21.0019).

Список литературы

1. *Гарманова Т. В., Ларина Н. С. // Вестник Тюменского государственного университета, 2012. – № 7. – С. 55–62.*
2. *Крестьянникова Е. В., Козлова В. В., Ларина Н. С., Ларин С. И. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Социальные, гуманитарные, медико-биологические науки, 2015. – Т. 17. – № 5–2. – С. 679–684.*
3. *Ларина Н. С., Катанаева В. Г., Ларина Н. В. Практикум по химико-экологическому мониторингу окружающей среды. – Шадринск: Шадринский Дом Печати, 2007.*
4. *Московченко Д. В., Пожитков Р. Ю., Курчатова А. Н., Тимшанов Р. И. // Вестник Московского университета. Серия 5: География, 2021. – № 3. – С. 13–26.*

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ: АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

С. С. Фадеев
Научный руководитель – учитель химии Н. Л. Бервенская
МАОУ «Кожевниковская средняя общеобразовательная школа № 2»
636160, Томская область, Кожевниковский район, с. Кожевниково,
ул. Карла Маркса, 6, koz2shool@mail.ru

Жесткость воды представляет собой совокупность свойств воды [1], которая содержит преимущественно соли кальция и магния. Качество питьевой воды является актуальной проблемой в современном мире. Если жесткость воды превышает нормы, это может серьезно повлиять на здоровье человека, а применение такой воды нанесет вред технике, используемой в производстве и в быту, поэтому основой моего проекта является изучение свойств воды и определение ее жесткости.

При нагревании жесткой воды, происходит разложение солей кальция и магния с последующим образованием стойкого нерастворимого осадка – накипи. Томская область имеет воду средней жёсткости [3]. Ежедневное употребление такой воды может привести к различным заболеваниям [2], а ее применение – отрицательно повлиять на работу оборудования.

Гипотеза: жесткость воды влияет на деятельность организма человека, а также на эксплуатацию бытовых приборов и оборудования.

Цель работы: исследование питьевой воды в населенных пунктах Томской области Кожевниковского района и определение ее жесткости.

Для исследования были взяты пробы воды из водопроводного крана в жилых домах сел: Кожевниково, Малиновка, Новосергеевка. Также отобрали образцы на водоочистных комплексах в селах Новопокровка и Кожевниково.

Жесткость воды определяли TDS – метром, прибором для определения концентрации примесей в воде. Известно, чем выше их концентрация, тем выше жесткость воды. Определили временную жесткость воды после двух способов ее умягчения: отстаиванием и кипячением. Данные представили в таблице 1.

Так, например, при кипячении воды зафиксировали разложение гидрокарбонатов кальция и магния с образованием углекислого газа и карбонатов этих металлов, которые выпали в осадок:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

Изучив стандартную классификацию воды по степени жесткости, в ходе работы установили, что вода в четырех образцах относится к умеренно-жесткому типу. Соответственно, питьевая вода в данных исследуемых пунктах безопасна для употребления в пищу и использования в производстве и быту. Однако, выявили один образец с небольшой концентрацией ионов магния и кальция, следовательно, она деминерализована. Её использование нежелательно и даже вредно для человека, но такая вода является безопасной для техники. По результатам анализа умягчения воды, выявили, что метод кипячения является наиболее эффективным, так как именно при нем значительное количество карбонатов кальция и магния выпадает в осадок.

Далее планируется исследование питьевой воды в других населенных пунктах района с целью выявления ее безопасности.

Таблица 1. Результаты исследования воды

Населенный пункт	Жесткость воды		
	Результат (первоначальный), мг-экв/л	Отстаивание, мг-экв/л	Кипячение, мг-экв/л
с. Кожевниково (в/кран)	321	299	177
с. Малиновка (в/кран)	321	320	100
с. Новосергеевка (в/кран)	474	474	256
с. Новопокровка (в/о комплекс)	481	474	336
с. Кожевниково (в/о комплекс)	31	31	24

Список литературы

1. *Большой Энциклопедический словарь [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc3p/128742.*
2. *Конева Я. В., Золотарев М. Е., Новикова А. В. // Изучение жесткости и содержание сульфатов в водопроводной воде Беловского и Ленинск-Кузнецкого районов, 2016. – URL: elibrary_42733788_25432717 (дата обращения: 01.02.2023).*
3. *Формула воды [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://aquaformula.ru/.*

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ Г. ТОМСКА

В. В. Фрик
Научный руководитель – к.х.н., А. Н. Вторушина
МБОУ лицей при ТПУ

Загрязнение атмосферного воздуха оказывает негативное влияние на состояние всей биосферы и несёт прямые и косвенные риски для здоровья и качества жизни человека. Поэтому актуален вопрос контроля уровня загрязнения воздушной среды для принятия своевременных мер по снижению негативного воздействия на население.

На сегодняшний день основными источниками воздействия на воздушную среду города являются стационарные (промышленность и топливно-энергетический комплекс) и передвижные (автомобильный транспорт) источники загрязнения. Мониторинг воздушной среды города Томска осуществляется на 59 постах наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха (ПНЗ). Результаты мониторинга находятся в открытом доступе в геоинформационной системе (ГИС) «Мониторинг качества окружающей среды города Томска» [1]. Согласно результатам мониторинга за 2022 год, на пяти выбранных для исследования перекрёстках с высокой транспортной загруженностью зафиксированы превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) по взвешенным частицам, на трёх из них – по хлористому водороду (табл. 1). Практически на каждом загруженном автомобильным трафиком перекрёстке города зафиксированы превышения по одному или нескольким показателям [1]. Целью данной работы была оценка

Таблица 1. Результаты контроля качества воздушной среды города

№	Посты наблюдения за загрязнением воздуха	Водород хлористый	Взвешенные частицы (пыль)	Взвешенные частицы PM 10,0	Результаты суммации
1	проспект Комсомольский – улица Пушкина	0,20/0,55* в 2,75 раз	0,5/0,92 в 1,84 раза	–	1,22
2	проспект Комсомольский – улица Сибирская	–	0,5/0,71 в 1,42 раза	–	1,24
3	проспект Мира – улица Дальне-Восточная	–	–	0,3/0,77 в 2,57 раз	1,18
4	проспект Ленина – улица Учебная	0,20/0,21 в 1,05 раз	0,5/1,24 в 2,48 раза	–	1,35
5	проспект Мира – улица Интернационалистов	0,20/1,7 в 8,5 раз	–	0,3/4,07 в 13,57 раз	1,24

**$ПДК_{м.р.}$/результаты мониторинга (мг/м^3). Ниже – во сколько раз концентрация вещества больше $ПДК_{м.р.}$*

экологических рисков для жителей города Томска при ингаляционном воздействии загрязняющих веществ (ЗВ).

В атмосферу города поступает достаточно широкий перечень вредных веществ. При оценке негативного воздействия воздушной среды на здоровье населения необходимо учитывать суммарное воздействие веществ, обладающих однонаправленным действием, поскольку совместно они способны усиливать негативное воздействие на человека. При оценке совместного воздействия веществ нормирование происходит по ПДК каждого загрязнителя [2]. В данной работе из общего перечня контролируемых вредных веществ эффектом суммации обладают: диоксид азота, оксид углерода, диоксид серы и фенол (табл. 1).

Оценка риска является характеристикой вредных эффектов, способных развиться в результате воздействия факторов среды обитания на человека [3]. В представленной работе был рассчитан индивидуальный канцерогенный эффект и риск развития неканцерогенных эффектов. Индивидуальный канцерогенный эффект оценивался исходя из величины потенциальной суточной дозы и фактора канцерогенного потенциала для контролируемых веществ (бензапирен, бензол, формальдегид). Риск развития неканцерогенных эффектов оценивался с учетом максимально зарегистрированных на рассматриваемых участках концентрациях ЗВ.

По результатам расчёта рисков можно говорить, что на всех рассмотренных участках города есть угроза здоровью населения. Полученные результаты показывают необходимость контроля качества воздушной среды и проведения мероприятий по уменьшению загрязнения: озеленение, разработка и установка очистного оборудования на предприятиях, регулирование транспортного движения, вынос промышленных предприятий на окраины города.

Список литературы

1. *ГИС «Мониторинг качества атмосферного воздуха г. Томска» [электронный ресурс] – режим доступа: https://green.tsu.ru/monitoring/ (дата обращения: 18.12.2022).*
2. *М. В. Горшков. Экологический мониторинг. Учебное пособие. – Изд-во ТГЭУ, 2010. – 313 с.*
3. *Р 2.1.10.1920-04. Состояние здоровья населения в связи с состоянием окружающей природной среды и условиями проживания населения (дата введения: 5.03.2004).*

АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БАЗИДИОМИЦЕТАХ Г. ТОМСКА

С. А. Чаплинская, К. М. Комаров
МАОУ Школа «Персектива»
г. Томск

За последние несколько десятков лет в Российской Федерации возрос интерес к высшим грибам в качестве пищевых продуктов, потребление, которых может превышать нескольких килограммов в год на человека. Однако, нередко упускается из внимания, что шляпочные макромицеты обладают повышенной способностью к аккумуляции ионов тяжелых металлов. Тяжелые металлы могут стать причиной развития аутоиммунных, пищеварительных заболеваний и нарушений нервной системы. Такие плодовые тела могут произрастать в регионах с неблагополучной экологической обстановкой, в том числе и в городах. Поэтому была поставлена цель: выявить закономерность накопления тяжелых металлов, на примере свинца и кадмия, в плодовых телах в зависимости от экологических зон г. Томска.

Объектами исследования выступили базидиомицеты и их субстрат. Для достижения цели с третьей декады мая по вторую декаду сентября 2022 г. мы собирали базидиомицеты с субстратом с различных экологических зон г. Томска. Плодовые тела и субстрат сушили, подготовленные пробы гомогенезировали для анализа в «Ta-Lab».

Было проведено освоение теоретической и практической части при использовании вольтамперометрического анализатора Ta-Lab. Были собраны образцы различных базидиомикотов и субстрата с восьми различных мест на территории г. Томска. Приготовлены пробы плодовых тел и измерены концентрации свинца и кадмия.

В ходе работы была полностью освоена теория при использовании вольтамперометрического анализатора, взяты и зафиксированы образцы исследования, проведено приготовление их к анализу. В настоящее время планируется увеличить область объектов исследования и собрать образцы базидиомицетов и их субстрата с популярных мест сбора грибов на территории г. Томска с последующим анализом.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

К. Р. Шарыпова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, elmshar@mail.ru

Каталитический крекинг сырья нефти относится к термокаталитическим процессам переработки нефтяных фракций с целью получения компонента бензина с высоким октановым числом (фракция С5 – 195 °С, средний выход 45–55 %), легкого газойля (фракция 195–340 °С, 13–19 %), и непредельных жирных газов – углеводородов С3–С4, преимущественно олефинового ряда, которые применяют в качестве сырья для производства нефтехимии [1]. В качестве катализаторов используются синтетические кристаллические алюмосиликатные катализаторы.

Сырьем каталитического крекинга могут быть как вакуумный газойль – прямогонная фракция с пределами выкипания 350–540 °С, так и смесевые потоки, которые содержат побочные продукты других вторичных процессов.

Целью работы является прогнозирование показателей процесса каталитического крекинга при переработке нефтяного сырья различного состава с применением математической модели.

Задачи работы включают определение углеводородного состава двух образцов сырья каталитического крекинга с применением жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением и оценку влияния состава смесевого сырья на выход целевых продуктов и кокса с применением математической модели процесса [2]. Определение плотности выполнено в соответствии с ГОСТ 3900-2022, Определение углеводородного состава выполнено методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением с использованием прибора «Градиент-М».

На рисунке 1 представлены результаты прогнозных расчётов по модели, выполненных для оценки влияния состава перерабатываемого сырья на выход лёгких олефинов и бензиновой фракции при задании постоянных параметров режима работы лифт-реактора. На рисунке 2 представлено влияние состава сырья на содержание кокса на катализаторе и активность катализатора.

Прогнозные расчеты показали, что при переработке сырья 1 выход бензиновой фракции с октановым числом 93 п. выше на 8,5 т/сут. Состав сырья 2 обеспечивает больший выход легких олефинов (806,5 т/сут). Вследствие большего содержания смолистых компонентов в сырье 2, содержание кокса на катализаторе выше и ниже активность катализатора на выходе из реакционного аппарата на 6,1 %.

Таблица 1. Результаты лабораторных испытаний нефтяного сырья с установки каталитического крекинга

Группа углеводородов	Содержание, % мас.	
	Сырье 1	Сырье 2
Насыщенные углеводороды	63,2	78,0
Ароматические углеводороды	34,1	18,0
Смолы	2,7	4,0
Плотность, г/см^3	0,892	0,8858

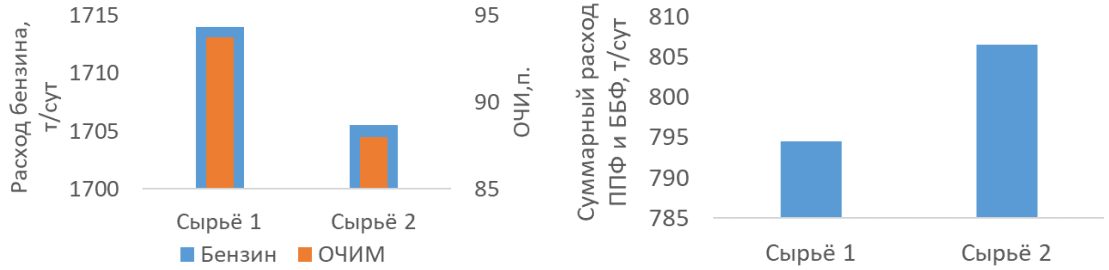


Рис. 1. *Расход бензина и легких олефинов при переработке сырья 1 и сырья 2 (расчет по модели)*

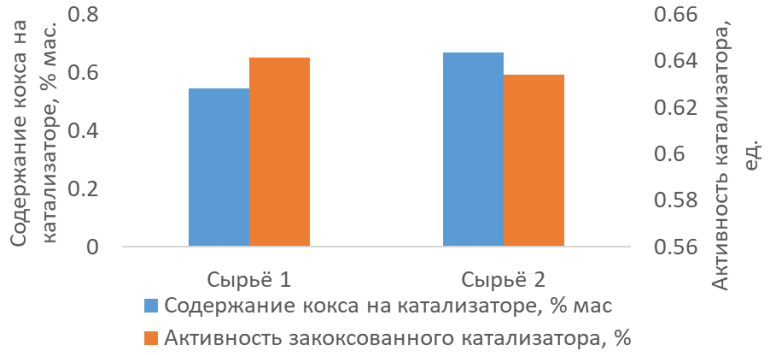


Рис. 2. *Содержание кокса на катализаторе и активность катализатора при переработке сырья 1 и сырья 2 (расчет по модели)*

Таким образом, состав сырья 2 является более благоприятным для производства лёгких олефинов С3–С4, в отличие от сырья 2, обеспечивающего высокий выход высокооктанового бензина. Количество целевых продуктов может быть увеличено при оптимизации параметров технологического режима.

Список литературы

1. *Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1985. – 424 с.*
2. *Nazarova G. Yu., Ivashkina E. N., Ivanchina E. D., Mezhova M. Yu. // Catalysts, 2022. – Vol. 12. – № 1.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ГИРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ ИЗ ПЛОДОВ *Citrus aurantifolia*

В. Ю. Шерстюкова[1], Н. А. Филина[2]
Научный руководитель – к.фарм.н., доцент, доцент кафедры фармацевтической технологии А. Ю. Малютина

[1]ОГБОУ «Лицей № 9 г. Белгорода»
308009, г. Белгород, Народный бульвар, д. 74, sherstyukova.vika97@mail.ru

[2]Белгородский государственный национальный исследовательский университет
308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, д. 85, 213363@bsu.edu.ru

Citrus aurantifolia (семейство *Rutaceae*) – многолетнее вечнозеленое дерево, высота которого может достигать до 3–5 м. Стебель неравномерно тонкий, ветвистый, с короткими и жесткими острыми шипами или шипами длиной 1 см или менее. Листья очередные, от эллиптических до овальных, 4,5–6,5 см длиной и 2,5–4,5 см шириной с небольшими округлыми зубцами по краю. Черешки 1–2 см длиной, узкокрылатые. Цветы короткие и пазушные кисти, несущие несколько цветков, белых и ароматных. Лепестков 5, продолговатые, длиной 10–12 мм. Плоды зеленые, круглые, 3–5 см в диаметре, при надрыве желтые [1].

Citrus aurantifolia произрастает в тропических и субтропических регионах Азии и

Юго-Восточной Азии, включая Индию, Китай, и был завезен в Северную Африку, Европу; активно культивируется как ароматическое растение.

Научный интерес вызывают плоды *Citrus aurantifolia*, также известное под названием «черные лимоны». В народной медицине разных стран растение используется как антибактериальное, противодиабетическое, антигипертензивное, противовоспалительное средство. Встречаются сообщения о наличии антилипидемической, антиоксидантной, антипаразитарной, и антитромбоцитарной активностей. В литературе описывается применение фитопрепаратов на основе *Citrus aurantifolia* для лечения сердечно-сосудистых, печеночных, остеопороза и мочекаменной болезни, а также некоторых форм рака [2–4].

Отчасти столь широкое применение можно объяснить наличием в химическом составе гидроксикоричных кислот.

Таким образом, целью работы явилось определение оптимальных условий экстракции суммы гидроксикоричных кислот в плодах *Citrus aurantifolia*.

Объектом исследования служили высушенные плоды *Citrus aurantifolia*, заготовленные на территории Иракской республики в 2022 г. в период созревания плодов.

Идентификацию гидроксикоричных кислот проводили методом хроматографии на бумаге, подвижной фазой служил 5 % раствор кислоты уксусной, для детектирования пятен использовали пары аммиака. Так методом хроматографии в этилацетатной фракции спирто-водного экстракта из плодов Citrus aurantifolia со стандартными образцами веществ были обнаружены кофейная, феруловая и хлорогеновая кислоты.

Для установления количественного содержания исследуемой группы БАВ использовался модифицированный метод прямой спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Концентрацию гидроксикоричных кислот рассчитывали в пересчете на кислоту хлорогеновую по ее удельному показателю поглощения. Посредством выявления оптимальных условий экстракции (степень измельченности сырья, концентрация спирта этилового, время экстрагирования) данная методика была адаптирована для плодов *Citrus aurantifolia*.

Было установлено, что наиболее полное извлечение гидроксикоричных кислот плодов *Citrus aurantifolia* достигается при использовании степени измельченности сырья 2,0 мм, спирта этилового 40 %; экстракцию вели до истощения сырья, которое наступает через 30 минут. Выход гидроксикоричных кислот при этих условиях составил 9,84 ± 0,26 %.

Таким образом, был установлен основной компонентный состав гидроксикоричных кислот плодов *Citrus aurantifolia* и разработана методика их количественного определения.

Список литературы

1. *Enejoh O., Ogunyemi I., Bala M., Oruene I., Suleiman M., Ambali S. // Journal of Pharmaceutical Innovation, 2015. – № 4. – P. 1–6.*
2. *Elemo O. O., Ishola I. O., Olayemi S. O. // University of Lagos Journal of Basic Medical Sciences, 2022. – Vol. 2. – № 2.*
3. *Bukhari S. N. A., Alamgeer, Saeed S., Asim M. H., Irfan H. M., Ejaz H., Elsherif M. A., Junaid K. // Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2022. – Vol. 2022. – ID. 5871424.*
4. *Christian E. O., Adebayo O. A., Lauretta I. E. // International Journal of Research and Reports in Hematology, 2022. – Vol. 5. – № 2. – P. 56–67.*
5. *Полухина Т. С., Сальникова Н. А., Алахвердиева К. Ш. // Прикаспийский вестник медицины и фармации, 2022. – № 1.*

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ В МЕДИЦИНСКИЕ ИЗДЕЛИЯ

Ю. С. Шматова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Л. Зиновьев
МБОУ лицей при ТПУ
634028, Томская обл., г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 4, jullianasly@gmail.com

В настоящее время перспективным направлением развития фармакологии является улучшение средств доставки терапевтических агентов [1] и контролируемое высвобождение лекарства с необходимой скоростью. Но при огромном разнообразии лекарственных препаратов (ЛП) существуют проблемы с подбором носителей для их доставки. На сегодняшний день существуют модификации полимеров-носителей, используемые в качестве средств доставки ЛП. Полимеры-носители защищают лекарство от деструктивного воздействия различных сред организма, которые в той или иной мере разрушают действующее вещество еще во время его транспортировки. В то же время, благодаря наличию у данных полимеров и сополимеров свойств, позволяющих взаимодействовать со слизистой оболочкой желудочно-кишечного тракта, лекарственный препарат может всасываться с контролируемой скоростью [2].

Нами была предложена идея использования синтетического биорезорбируемого полимера с применением прививки различных органических кислот с целью модификации концевых функциональных групп для регулирования скорости высвобождения ЛП. Наибольший интерес представляют полимеры на основе полимолочной кислоты (ПМК), которые могут образовывать микросферы для защиты ЛП в пищеварительном тракте, доставлять его и высвобождать с контролируемой скоростью. Это позволяет максимизировать фармакологические эффекты лекарственного препарата и минимизировать его побочные действия [2]. Несомненным преимуществом ПМК является возможность создания сфер различных размеров.

В качестве ЛП для исследования его высвобождения из сгенерированных микросфер нами был выбран анальгетик из группы анилидов: парацетамол. В доступной литературе нам не удалось найти данных о применении микросфер из ПМК в качестве средства доставки для пероральных форм парацетамола. В связи с этим была сформулирована цель нашего проекта: выявить наиболее оптимальную модификацию ПМК для парацетамола.

В качестве возможных носителей парацетамола предложены и экспериментально опробованы: чистый полимер ПМК и его модификации на основе лимонной кислоты, уксусной и винной кислот.

Генерация микросфер проводилась на роторном испарителе при постоянном перемешивании со скоростью 180 об/мин, температуре 40 °С и давлении 150 мбар. В качестве высококипящего не смешивающегося с растворителем эмульгирующего агента был выбран биобезопасный полиметилсилоксан.

С помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа проведено исследование скорости высвобождения ЛП из микросфер, образованных разными модификаторами.

В результате нашего исследования мы установили наиболее эффективное средство доставки парацетамола в организм человека.

Список литературы

1. *Сорокоумова М. В., Компанцев Д. В., Щербакова Л. И., Компанцев В. А., Медвецкий А. И., Зяблицева Н. С., Васина Т. М., Санникова Е. Г. Поли-d,l-лактид-ко-гликолид – перспективный полимер для разработки наноситем доставки лекарственных средств (обзор) // Медико-фармацевтический журнал «Пульс», 2022. – Т. 24. – № 8. – С. 42–52.*
2. *Зубенко Н. В. Преимущества применения полимеров и сополимеров молочной и гликолевой кислот для систем доставки противомикробных препаратов пролонгированного действия // Клиническая медицина и фармакология, 2019. – № 12. – С. 20–24.*

Секция 10 Перспективные материалы и нанотехнологии

УПРАВЛЯЕМОЕ ФОРМИРОВАНИЕ 1D И 2D ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ РЕЛЬЕФОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Д. А. Синев, И. Косай, А. Р. Суворов, М. Д. Васильев, Д. А. Рудь, Я. М. Андреева
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Д. А. Синев

Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр. 49, sinev@itmo.ru

Поверхностное структурирование функциональных материалов является важным вопросом для решения задач улавливания света [1], частотной селекции [2] и создания структурных цветов [3], которые могут быть решены при формировании упорядоченных субмикронных решеток. Существенно важным для этих задач является создание не только одномерных, но и двумерных (т. е. фотонных кристаллов [1–2]) структур заданной и управляемой топологии. В настоящее время весьма перспективным использование повторяющихся высокоупорядоченных рельефов, самоорганизующихся под воздействием лазера, известных как лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры (ЛИППС, LIPSS). В настоящей работе мы показываем простой и эффективный подход к созданию одномерных и двумерных рельефов полностью управляемой топологии с перспективой их использования в качестве настраиваемых поляризационных фильтров.

Для создания ЛИППС использовалась коммерческая лазерная система «Минимаркер-2» (ООО «Лазерный центр») на основе иттербиевого волоконного лазера (λ = 1064 нм, диаметр пятна порядка 50 мкм). В качестве образцов использовались пленки титана толщиной 30 нм, напыленные на плавленый кварц, облучение пленки проводили при нормальном падении. Для получения линейно поляризованного лазерного излучения использовалась призма Глана-Тейлора, при этом управление углом между осями симметрии 2D-решеток осуществлялось при повороте плоскости поляризации полуволновой пластиной в процессе сканирования (рисунок 1).

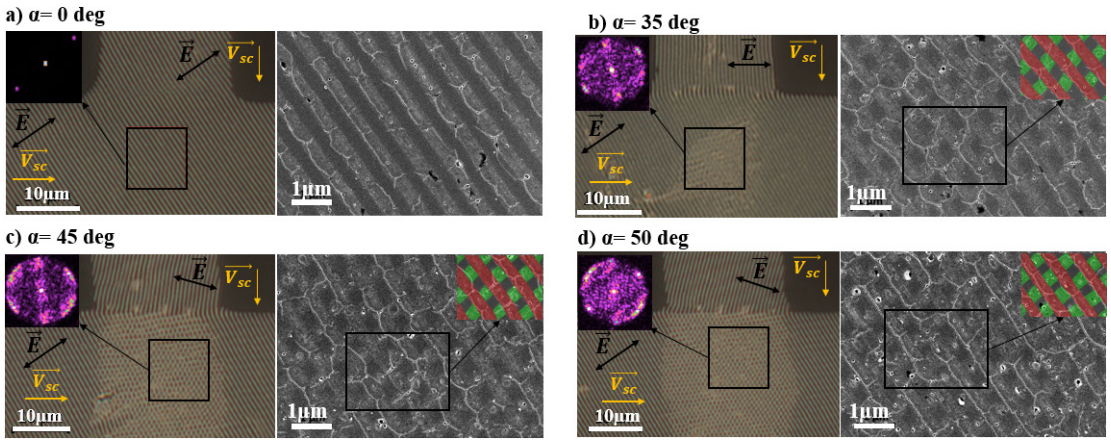


Рис. 1. *Результаты оптической и сканирующей электронной микроскопии 1D- и 2D-периодических решеток, сформированных при различных углах α между расположением плоскостей поляризации $\vec{E}$ излучения при первом и втором сканировании*

Полученные результаты могут быть масштабированы для создания прототипов функциональных покрытий с заданными дисперсионными свойствами и будут положены в основу разработки функциональных покрытий для создания голографических знаков защиты, элементов с заданными трибологическими, поляризационными и тензометрическими свойствами на последующих этапах разработки.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-10241), а также при поддержке научной подготовки бакалавров, магистрантов и аспирантов в рамках выполнения НИР на базе Физико-технического мегафакультета Университета ИТМО (конкурс НИР МиА). Авторы благодарят ЦКП Нанотехнологии СПбГУ за помощь в проведении СЭМ-анализа.

Список литературы

1. *Nirmal A. et al. Light trapping in inverted organic photovoltaics with nanoimprinted ZnO photonic crystals // IEEE Journal of Photovoltaics, 2017. – V. 7. – № 2. – P. 545–549.*
2. *Dang S., Ye H. A visible-infrared-compatible camouflage photonic crystal with heat dissipation by radiation in 5–8 μm // Cell Reports Physical Science, 2021. – V. 2. – № 11. – P. 100617.*
3. *Andreeva et al Laser coloration of metals in visual art and design // (2019) Optical Materials Express, 2019. – V. 9. – № 3. – P. 1310-1319.*

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

Е. М. Хайруллина, А. С. Левшакова, И. С. Клименко, И. И. Тумкин, М. С. Панов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. А. Маньшина

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26, e.khayrullina@spbu.ru

Бесферментные электрохимические сенсоры относятся к активно развивающему классу устройств, которые привлекают все больше внимания благодаря своему потенциалу в различных областях применения, от биомедицинской диагностики до мониторинга окружающей среды [1]. В виду достаточно широкого спектра применения, востребованными являются электродные материалы как на гибких поверхностях, которые должны сохранять функциональность, например, при ношении на теле, повторяя форму объекта, так и на жестких подложках, в том числе в устройствах для полевого контроля, где износостойкость и долговечность являются более важными параметрами, чем эргономика и удобство.

Одним из основных преимуществ бесферментных сенсоров является их высокая чувствительность ввиду непосредственного переноса электрона от молекулы определяемого вещества на электрокаталитически активный центр электрода без участия медиатора или фермента. Также стоит отметить их стабильность и надежность, так как ферментные сенсоры часто страдают от ограниченного срока хранения из-за возможной денатурации или деградации ферментов.

В данной работе было разработано несколько подходов на основе использования лазерного излучения для синтеза рабочих электродов для бесферментного детектирования различных аналитов. Лазерные методы синтеза обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными подходами, такими как масштабируемость и высокая локализация процесса, что позволяет создавать электроды заданной геометрии на подложках любой формы. При этом комбинация лазерного синтеза и модификации материалов с помощью подходов мокрой химии позволяет получить широкий спектр композитных систем с улучшенными сенсорными характеристиками, в том числе чувствительностью, диапазоном определяемых концентраций и т. д. [2].

Основное внимание уделено методам лазерно-индуцированного осаждения из раствора (ЛОМР), лазерному восстановительному спеканию и лазерной активации поверхности диэлектриков с последующим меднением. Данные подходы позволяют получать локализованные металлические структуры на основе меди и никеля на поверхности диэлектриков, которые в дальнейшем были использованы в качестве рабочих электродов в электрохимическом анализе

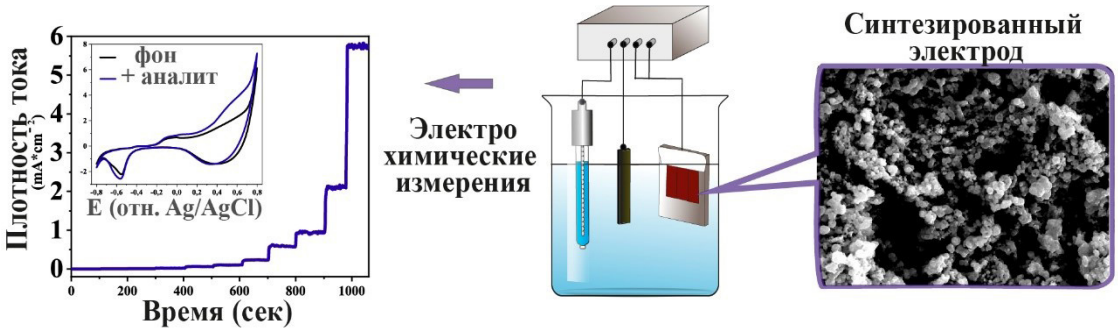


Рис. 1. *Схема эксперимента по исследованию сенсорных свойств синтезированных электродов [3]*

(рис. 1). Для каждого подхода были оптимизированы условия лазерного воздействия, разработаны методики синтеза материалов с высокой адгезией и электропроводностью, а также способы модификации поверхности электродов для усиления электрохимической активности к целевому аналиту.

Электрокаталитическая активность по отношению к целевым аналитам была исследована с помощью циклической вольтамперометрии и амперометрии, также изучено мешающее влияния наиболее распространенных примесей и долгосрочная стабильность сенсорных свойств получаемых материалов.

Е. М. Хайруллина выражает благодарность Санкт-Петербургскому Государственному Университету за покрытие расходов, связанных с представлением результатов на конференции (Pure ID 102737187). И. С. Клименко выражает благодарность РНФ (проект 23-29-00493) за финансирование работ по исследованию электрохимических свойств материалов, синтезированных на ПЭТ подложках.

Список литературы

1. *Hwang D. W. и др. // Anal. Chim. Acta, 2018. – V. 1033. – P. 1–34.*
2. *Khairullina E. M. и др. // Microchim. Acta, 2022. – V. 189. – № 259.*
3. *Khairullina E. M. и др. // Materials, 2021. – V. 14 (10). – № 2493.*

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ НА ОСНОВЕ СУБФТАЛОЦИАНОВ БОРА

А. С. Агранат
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Т. В. Дубинина
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, alina.agranat@gmail.com

Активно развивающимся направлением терапии онкологических заболеваний является фотодинамическая терапия (ФДТ) – химиотерапия, активированная светом. Одно из требований к эффективным фотосенсибилизаторам для ФДТ – высокие значения квантового выхода генерации синглетного кислорода и коэффициентов экстинкции.

В связи с этим высокую значимость и актуальность приобретает поиск новых соединений, которые могут быть использованы в методе ФДТ одновременно в качестве фотосенсибилизатора для генерации активных форм кислорода и флуорофоров для визуализации клеток опухоли. Данный подход, сочетающий в себе диагностику, терапию и мониторинг результатов лечения, отвечает принципам нового направления – тераностики. Перспективными агентами для тераностики являются рассмотренные в данной работе аналоги порфиринов – субфталоцианины бора [1].

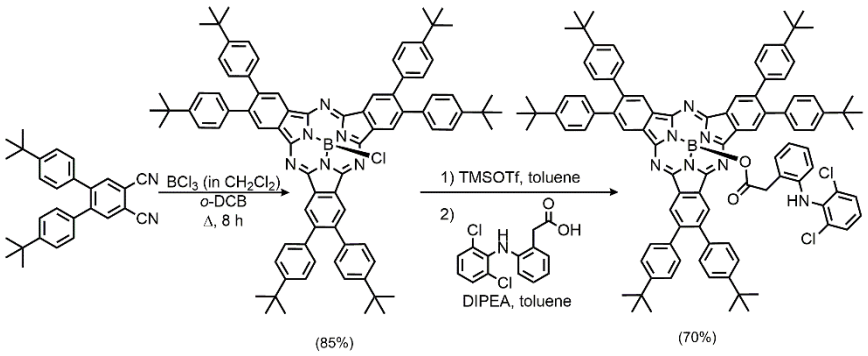


Схема 1. *Схема синтеза целефого комплекса субфталоцианин-диклофенак*

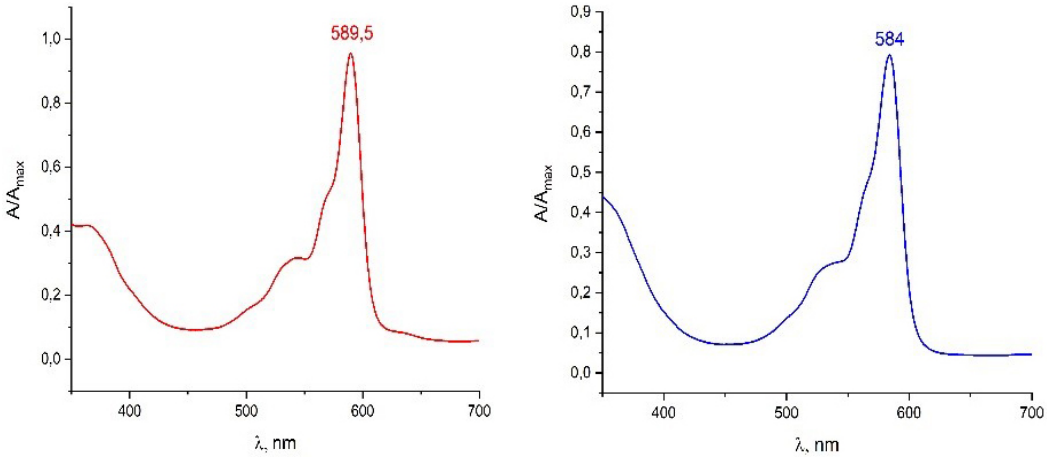


Рис. 1. *Спектры поглощения незамещенного субфталоцианина и комплекса субфталоцианин-диклофенак (зарегистрированы в бензоле)*

Макрокольцо соединений данного класса имеет коническую форму, что лишает их склонности к агрегации, тем самым повышая растворимость в большинстве органических растворителей. Еще одно преимущество субфталоцианинов перед их тетрапиролльными аналогами – достаточно высокие выходы флуоресценции, что отвечает требованием к тераностикам.

Оптические и фотохимические свойства субфталоцианинов бора в значительной степени варьируются в зависимости от природы периферических заместителей и аксиального лиганда. Введение объемных аксиальных заместителей не только влияет на фотохимические свойства субфталоцианинов бора, но и увеличивает их растворимость и биодоступность, а использование биологически активных соединений в качестве лигандов позволяет создавать лекарства двойного действия.

На первой стадии синтеза осуществляется сборка субфталоцианинового макрокольца темплатным методом в присутствии трихлорида бора. Затем проводят реакцию нуклеофильного замещения по атому бора. Такое замещение проходит в достаточно мягких условиях. В качестве нуклеофила использовалась диклофенаковая кислота, полученная по стандартной процедуре гидролиза.

Структуры полученных веществ подтверждены при помощи ЯМР-спектроскопии ^{1}H, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI TOF и тонкослойной хроматографии.

Показано, что при замещении аксиального хлора на объемный диклофенак наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения с 589,5 нм до 584 нм.

Для полученных соединений исследованы такие фотохимические свойства как квантовые выходы генерации синглетного кислорода и квантовые выходы флуоресценции, важные для веществ-тераностиков.

Список литературы

1. *Claessens C. G., González-Rodríguez D., Rodríguez-Morgade M. S., Medina A. and Torres T., Chemical Reviews, 2014. – 114. – 2192–2277.*

СОРБЦИЯ НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ Ag-СОДЕРЖАЩИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2-4

Г. Н. Альтшулер, Г. Ю. Шкуренко, В. Н. Некрасов, О. Г. Альтшулер
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией
сорбционных процессов в углехимии Г. Н. Альтшулер

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН
650000, Россия, г. Кемерово, пр.Советский 18, centr@coal.sbras.ru

Пиридинкарбоновые кислоты и их производные обладают высокой биологической активностью. Никотиновая кислота – водорастворимый витамин группы В. Изоникотиновая кислота, используется в качестве сырья для получения противотуберкулёзных препаратов. Показана противотуберкулёзная эффективность препаратов на основе комплексных соединений серебра и меди [1–3]. Для адресной доставки лекарственных средств перспективно применение наноконтейнеров на матрицах сетчатых полимеров.

В данной работе проведен экспериментальный анализ равновесных фаз, включающих: сульфокатионит КУ-2-4 и водные растворы, в которых присутствовали молекулы никотиновой или изоникотиновой кислоты (HL), а также катионы Ag^+ и H^+. Выполнен расчёт равновесных фаз раствора и сульфокатионита по константам образования комплексов пиридинкарбоновых кислот и константам ионных обменов.

Расчётные и полученные в ходе исследования значения концентраций катионов в полимере совпадают в пределах ошибки определения для всех катионов, принимающих участие в обмене ($[H_2L]^+$, Ag^+, H^+) в рассмотренном интервале равновесных составов в системах, содержащих никотиновую (рис. 1.) и изоникотиновую (рис. 2.) кислоты. Таким образом, по константам образования комплексов и константам ионных обменов есть возможность рассчитывать состав полимера, приведённого в равновесие с водным раствором, содержащем катионы 3 и 4 – пиридинкарбоновых кислот и Ag^+, зная его состав.

Возможность достижения необходимых соотношений, а также высоких концентраций пиридинмонокарбоновых кислот и катионов Ag^+ может являться физико-химической основой получения новых биологически активных препаратов.

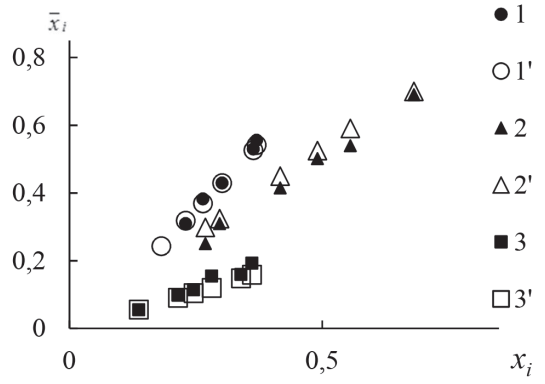


Рис. 1. *Зависимость эквивалентной доли катионов в полимере от концентрации катионов в растворе никотиновой кислоты и нитрата серебра: $[H_2L]^+$ (1), Ag^+ (2), H^+ (3) – эксперимент; $[H_2L]^+$ (1'), Ag^+ (2'), H^+ (3') – расчет*

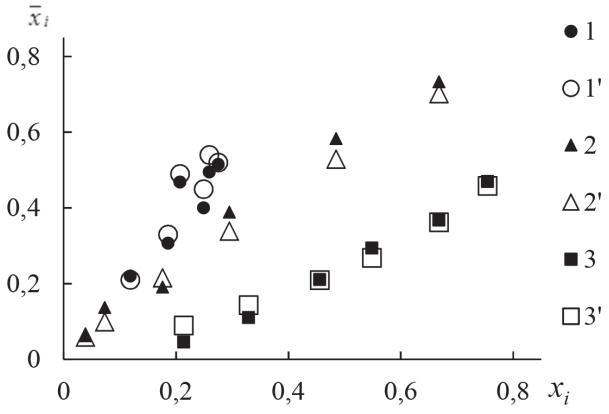


Рис. 2. *Зависимость эквивалентной доли катионов в полимере от концентрации катионов в растворе изоникотиновой кислоты и нитрата серебра: $[H_2L]^+$ (1), Ag^+ (2), H^+ (3) – эксперимент; $[H_2L]^+$ (1'), Ag^+ (2'), H^+ (3') – расчет*

Список литературы

1. *Sandbhor U., Padhye D., Billington D. et al. // J. Inorg. Biochem., 2002. – V. 90. – № 3–4. – P. 127.*
2. *Cuin A., Neves A., Szpoganicz B. et al. // J. Inorg. Biochem., 2007. – V. 101. – № 2. – P. 291.*
3. *Oliveira J. S., Sousa E. H. S., Basso L. A. et al. // Chem. Commun., 2004. – V. 3. – № 3. – P. 312.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА МЕДИ

Ю. В. Антипова, Д. В. Карпов, С. В. Сайкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения С. В. Сайкова

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 81, john12345768@yandex.ru

Большое внимание к изучению свойств наночастиц на основе ферритов переходных металлов обусловлено возможностью их широкого применения в биомедицине, создании магнитных устройств записи, космической и химической промышленности [1, 2].

Целью настоящей работы является получение наночастиц феррита меди посредством реакции топохимического разложения оксалатного предшественника и изучение физических свойств полученных наночастиц.

Для получения прекурсора в 30 мл воды растворяли 1,00 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 2,23 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, затем раствор солей при постоянном перемешивании вливали в 100 мл раствора, содержащего 1,96 г оксалата натрия. Осадок желтого цвета отделяли путем центрифугирования, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали при 100 °С. Полученный прекурсор прокалива-

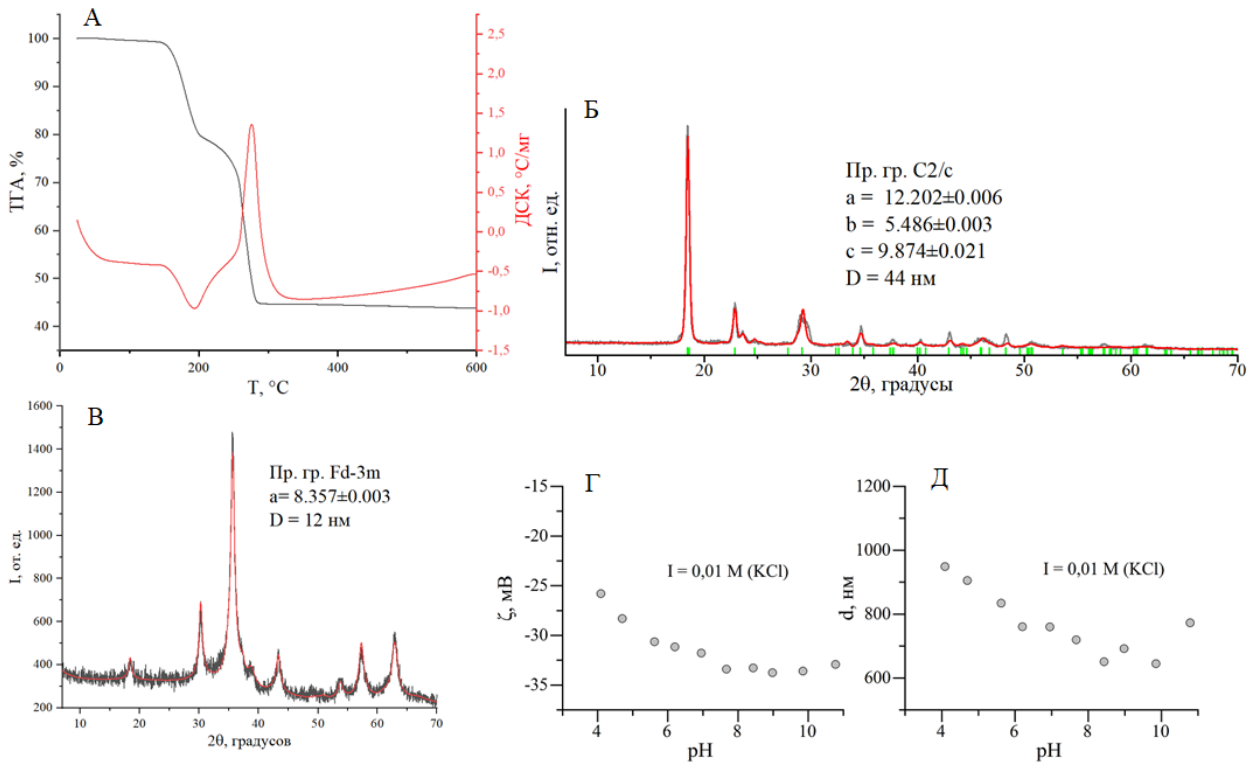


Рис. 1. *А – Термограмма продукта осаждения солей железа и меди оксалатом натрия; Б – Рентгенограмма продукта осаждения солей железа и меди оксалатом натрия; В – Рентгенограмма образца наночастиц феррита меди; Г – Зависимость ζ-потенциала частиц от pH; Д – Зависимость гидродинамического диаметра частиц от pH*

ли при 300 °С на электроплите в течение 20 минут, пока цвет порошка не изменился с желтого на черный. Стабилизацию коллоидного раствора наночастиц феррита меди с концентрацией 1 г/л осуществляли добавлением 100 мкл 0,1 М однозамещенного цитрата натрия.

Прекурсор исследовали методами ТГА и ДСК. Термическое разложение полученного оксалата осуществляется в две стадии (рисунок 1, А). Первая стадия сопровождается потерей 18,5 % массы и эндотермическим эффектом (173,19 °С), что связано с удалением кристаллогидратной воды. Затем, безводная смесь разлагается в диапазоне температур от 220 °С до 270 °С (потеря 37,7 % массы образца). Следующим стадиям соответствуют совмещенные эндо- и экзотермические эффекты (разложение оксалатного прекурсора и окисление продуктов разложения кислородом воздуха, соответственно). Наблюдаем относительно низкую температуру разложения (до 300 °С) полученного оксататного прекурсора.

Рентгенограмма прекурсора (рисунок 1, Б) соответствует рентгенограмме $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, скорее всего, медь изоморфно замещает часть железа в данном оксалате. Отсутствие других пиков, не описываемых структурой оксалата железа, говорит о монофазном характере полученного прекурсора.

Согласно РФА продукт прокаливания соответствует фазе феррита меди кубической структуры. Размер ОКР составил 12 нм. Рефлекс при 38° отвечает фазе CuO (< 2 масс. %).

По результатам визуального наблюдения, золи стабильны в течение 60 минут, после чего частицы агломерируют и выпадают в осадок.

По данным DLS, среднее значение ζ-потенциала золей составляет –31 мВ (рисунок 1, Г), что может свидетельствовать о стабилизации за счет электростатического фактора. Отрицательное значение ζ-потенциала объясняется адсорбцией цитрат-ионов на поверхности наночастиц феррита меди. Среднее значение гидродинамического диаметра частиц составило 769 нм (рисунок 1, Д). Это значение соответствует размерам агрегатов наночастиц, которые содержатся в исследуемой суспензии.

Список литературы

1. *Silva E., Brasileiro I. L, Madeira V. S., Farias B. A., Ramalho M. L. A., Rodriguez-Aguado E., Rodriguez-Castellon E. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. – 8. – 5. – 104–132.*
2. *Lu J., Ma S., Sun J., Xia C., Liu Z., Wang Z., Zhao X., Gu Z. // Biomaterials, 2009. – 30. – 15. – 2919–2928.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМЫ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ $MnFe_2O_4$ И $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$

А. И. Бакшеев, 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, artem27cc@gmail.com

Введение. В современной медицине развитие методов таргетной доставки лекарств имеет большой потенциал вследствие наличия большого спектра функциональных возможностей у носителей терапевтических препаратов, вследствие чего повышается эффективность лечения различного рода заболеваний. В свою очередь, применение магнитоэлектрических наночастиц (МЭ НЧ) «ядро-оболочка» может позволить добиться высоких качественных результатов в области тераностики как способа доставки лекарств. Благодаря своей структуре МЭ НЧ, обладающие магнитоэлектрическими свойствами, могут быть покрыты биосовместимыми материалами, вследствие чего возможна безопасная и управляемая доставка препаратов строго к необ-

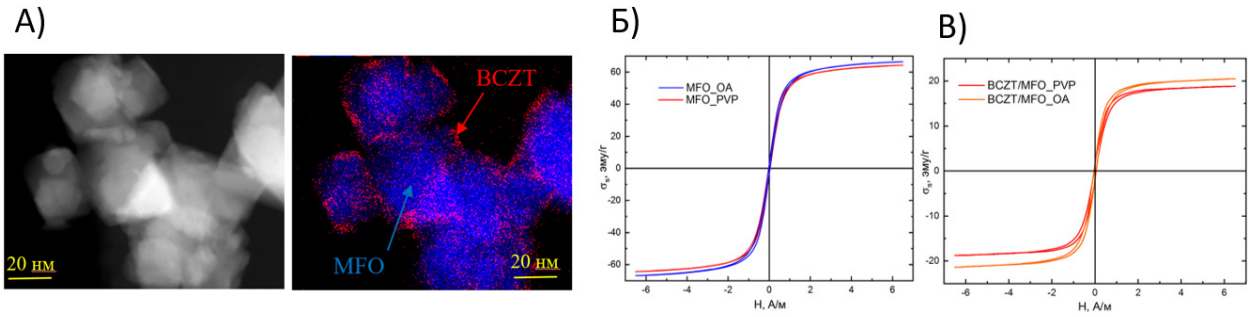


Рис. 1. *ПЭМ-изображения МЭ НЧ на основе ядер, обработанных ОА*

ходимым тканям. Также покрытие ядер оболочкой позволяет повысить их диспергируемость, конъюгацию с другими биоактивными молекулами, тепловую и химическую стабильностью и т. д. [1]. Основной проблемой, возникающей при получении НЧ «ядро-оболочка», является потребность в максимально возможном сохранении магнитных свойств ядер и формировании структуры, обеспечивающей полное покрытие ядер оболочкой из необходимого материала. Вследствие этого, для определения применимости магнитоэлектрических НЧ из определенного материала в медицине, а также достижения максимальной эффективности при доставке терапевтических препаратов, необходимо провести анализ тонкой структуры на предмет взаимодействия материалов ядра и оболочки и установить проявление магнитных свойств.

Целью данной работы является получения МЭ НЧ, состоящих из ядер феррита марганца (MFO) и сегнетоэлектрической оболочки $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), а также изучение магнитных свойств и тонкой структуры МЭ НЧ.

Материалы и методы. Для получения НЧ был использован гидротермальный метод. Синтез ядер проходил при температуре 200 °C в течение 3 часов. Для поддержания стабильности коллоидного раствора ядер была осуществлена обработка поливинилполиридоном (PVP) и олеиновой кислотой (OA). Синтез оболочки был осуществлен при той же температуре, но уже в течение 24 часов. Для анализа магнитных свойств полученных наночастиц использовался вибрационный магнитометр, а изучение структуры производилось посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Результаты. Результаты ПЭМ позволили подтвердить формирование тонкой оболочки BCZT на поверхности ядер MFO, функционализированных как OA, так и PVP (рис. 1). Исследование магнитных свойств НЧ выявило снижение намагниченности насыщения MFO после формирования оболочки BCZT. Так, значения намагниченности для ядер, обработанных OA и PVP, составили 66 ± 5 и 64 ± 5 эме/г, соответственно. В случае МЭ НЧ, полученных на основе обработанных OA и PVP ядер, значение намагниченности составили 21 ± 2 и 19 ± 1 эме/г, соответственно. Данные показатели выше значений намагниченности насыщения для известных аналогов на основе потенциально токсичных материалов, например, МЭ НЧ с использованием ядер феррита кобальта $CoFe_2O_4$, для которых намагниченность насыщения составляет 14,93 эме/г [2].

Заключение. Результаты проведенных исследований позволили установить успешное формирование структуры «ядро-оболочка» для наночастиц на основе MFO и BCZT. Установлена необходимость функционализации поверхности ядер MFO для формирования оболочки BCZT. Разработанные МЭ НЧ имеют высокую намагниченность насыщения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511.

Список литературы

1. *Krishnendu Chatterjee, Sreerupa Sarkar, K. Jagajjanani Rao, Santanu Paria / Advances in Colloid and Interface Science, 2014. – Vol. 209. – P. 8–39.*
2. *Ajith S. Kumar, C. S. Chitra Lekha, S. Vivek, Venkata Saravanan, K. Nandakumar, Swapna S. Nair / Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. – Vol. 418. – P. 294–299.*

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ Ni/Ag ЧАСТИЦ

М. Е. Бейсенбекова, Я. А. Висурханова, Е. А. Соболева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н. М. Иванова

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, monika_99@list.ru

Целью данной работы является синтез ультрадисперсных биметаллических Ni/Ag частиц и изучение их электрокаталитических свойств в электрогидрировании *о*- и *п*-нитрофенолов (*о*-НФ и *п*-НФ) для получения *о*- и *п*-аминофенолов, которые являются интермедиатами в производстве многих лекарственных препаратов.

Ультрадисперсные Ni/Ag и Ag/Ni частицы были синтезированы последовательным химическим восстановлением катионов никеля и серебра гидразингидратом в водно-этанольной среде без и с добавлением поливинилового спирта (ПВС). Для получения Ni/Ag частиц сначала было проведено восстановление катионов никеля гидразингидратом, затем Ni-частицы были отделены центрифугированием, далее полученные частицы были подвергнуты ультразвуковой обработке в течение 30 мин в водно-этанольной среде, и восстановление катионов серебра гидразингидратом было проведено в присутствии никелевых частиц. Ag/Ni частицы также были получены по аналогичной методике, отличающейся тем, что сначала были восстановлены катионы серебра, а затем – никеля. Для проведения экспериментов были выбраны следующие мольные соотношения реагентов: $Ni:Ag = 0{,}034:0{,}019$; $Ni:N_2H_4 = 0{,}034:1{,}023$; $Ni:NaOH = 0{,}034:0{,}273$; $Ag:N_2H_4 = 0{,}019:0{,}465$; $Ag:NaOH = 0{,}019:0{,}037$. Строение и морфологические особенности синтезированных ультрадисперсных частиц были исследованы методами рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием CuKα-излучения в диапазоне углов (2θ) 15–90° и электронной микроскопии на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию *о*- и *п*-НФ с применением синтезированных ультрадисперсных частиц как электрокатализаторов выполнены в электрохимической диафрагменной ячейке в водно-щелочном католите при силе тока 2,5 А и температуре 30 °С. Порошковые композиты наносили на поверхность горизонтально расположенного медного катода (площадью 0,126 $дм^2$). Анодом служила Pt-сетка. Начальная концентрация органического вещества составляла 0,040 моль/л.

Согласно рентгенофазовым анализам, в составе Ni/Ag частиц присутствуют, в основном, кристаллические фазы восстановленных металлов. Подобный фазовый состав имеют и Ag/Ni частицы, за исключением появления небольшого количества гидроксида никеля. Средние размеры частиц в фазах с наибольшей интенсивностью равны 35,2 нм для Ag и 18,2 нм Ni. Исследованиями на электронном микроскопе установлено, что Ni/Ag частицы имеют округлую форму и собраны в крупные агломераты, окутанные плёнкой из прозрачных чешуек. По результатам энергодисперсионной спектроскопии, округлые частицы состоят из никеля с небольшим содержанием серебра в виде тонкой оболочки. Кроме этого, имеются и отдельные частицы серебра различной формы, соединенные друг с другом в разветвлённые цепочки. Микроскопическое исследование частиц Ag/Ni выявило наличие как крупных частиц из серебра (размерами ~ 1–2 мкм), не полностью покрытых тонким слоем никеля, так и более мелких «колючих» частичек (размерами ~ 120–200 нм), состоящих из Ni и Ag почти в равных количествах. Т. е., эти мелкие «колючие» частицы имеют ядро из серебра и оболочку из никеля.

Выполненными экспериментами установлено, что электрохимическое восстановление нитрогруппы в *о*-НФ и *п*-НФ до аминогруппы в *о*-АФ и *п*-АФ на Cu-катоде (без катализатора) осуществляется со средними скоростями 4,1 и 5,7 мл H_2/мин и довольно высокой степенью превращения *о*-НФ и *п*-НФ (82,0 и 92,6 %, соответственно). Наилучшие характеристики электрокаталитического гидрирования *о*-НФ получены с применением ультрадисперсных Ni/Ag частиц, синтезированных без и в присутствии ПВС: скорость повышается до 9,3 и 15,3 мл H_2/мин, соответственно, конверсия гидрируемого вещества достигает почти 100 %. Электрокаталитическое гидрирование *п*-НФ на Ni/Ag частицах, полученных без и с ПВС, в аналогичных условиях проходит со скоростью 9,4 и 14,5 мл H_2/мин, соответственно, конверсия *п*-НФ составляет поч-

ти 100 %. Однако гидрирование *о*-НФ и *п*-НФ с применением Ag/Ni частиц осуществляется с невысокими скоростями: 4,0 и 5,1 мл H_2/мин, соответственно.

Таким образом, частицы Ni/Ag в форме «ядро в оболочке», синтезированные последовательным восстановлением никеля и серебра, проявили высокую электрокаталитическую активность в электрогидрировании *о*- и *п*-изомеров нитрофенола. Магнитное ядро никеля, покрытое серебром, и расположенный вне ячейки магнит способствовали удержанию этих частиц на катоде.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГЕЛИ ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ С ФИБРИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

А. А. Беляева[1,2], И. В. Третьяков[1], А. В. Кирейнов[1], Ю. А. Нащечкина[3], В. И. Солодилов[1], Е. Г. Коржикова-Влакх[4], С. М. Морозова[1,5]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. М. Морозова

[1]Московский государственный технический университет им. Баумана Москва

[2]Институт физиологически активных веществ РАН Черноголовка

[3]Институт цитологии Российской академии наук Санкт-Петербург

[4]Институт высокомолекулярных соединений РАН Санкт-Петербург

[5]Химический факультет Университета Торонто Торонто, belanastal_a@mail.ru

Коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) вызывают большой интерес из-за их биосовместимости, механической прочности и фибриллярной структуры. Добавление к ним стимулчувствительных компонентов приводит к получению «умных» материалов, перспективных для культивирования клеток, доставки лекарств и раневых повязок. Поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) является термочувствительным полимером, изменяющим молекулярную конформацию «клубок-глобула» при изменении температуры выше нижней критической температуры раствора (НКТР) в воде.

В данной работе исследовано гелеобразование коллоидной системы на основе НКЦ и ПНИПАМ и изучены её структура, биосовместимость, термочувствительные свойства и пригодность для 3Д печати (рис. 1).

Показано, что коллоидные гели ПНИПАМ/НКЦ обладают фибриллярной структурой (рис. 1), термочувствительной прозрачностью и биосовместимостью с эпидермальными клетками человека (А-431). Физически сшитые гидрогели были термочувствительными и могли обратимо изменять свою прозрачность от полупрозрачной (25 °С) до непрозрачной (37 °С).

Механические свойства гидрогеля можно регулировать изменением общей концентрации или массовых соотношений ПНИПАМ и НКЦ. Показано, что модуль хранения (*G*') гидрогеля увеличивается при увеличения общей концентрации компонентов, температуры (рис. 2а) и сильно зависит от соотношения компонентов (рис. 2б).

Биосовместимость гидрогеля, возможность варьирования механических свойств от состава, наряду с простотой его приготовления, делают гидрогель ПНИПАМ / НКЦ перспективным материалом для культивирования клеток, тканевой инженерии, раневых повязок и 3D-биопечати [1].

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

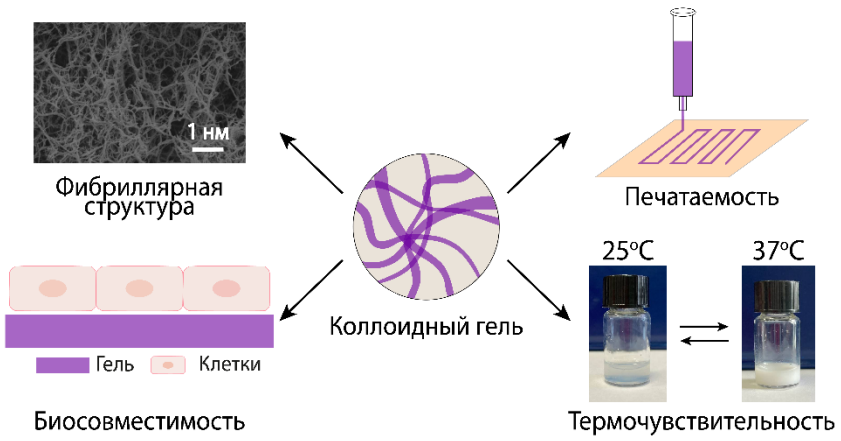


Рис. 1. *Свойства коллоидного геля*

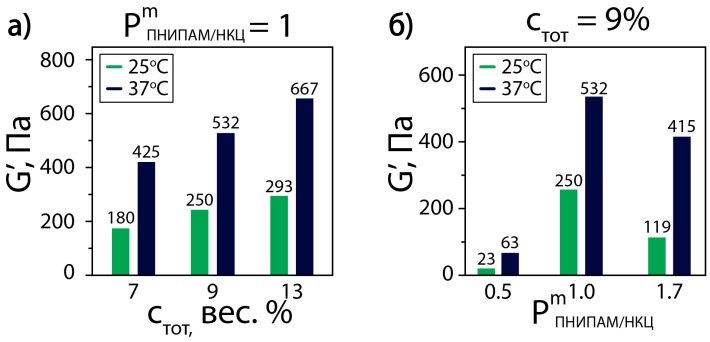


Рис. 1. *Значения модуля G' гидрогеля в зависимости от а) общей концентрации стот и б) массовых соотношений ПНИПАМ к НКЦ*

Список литературы

1. *Belyaeva A. A, Tretyakov I. V., Kireynov A. V., Nashchekina Y. A., Solodilov V. I., Korzhikova-Vlakh E. G., Morozova S. M. // J. Colloid Interface Sci., 2023. – V. 635. – P. 348–357.*

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ PP@UiO-66 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ: ОТ ДИЗАЙНА К ПРИМЕНЕНИЮ

Д. В. Брянкин, Р. О. Гуляев
Научные руководители – д.х.н., профессор ИШХБМТ ТПУ П. С. Постников;
к.х.н., научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ О. А. Гусельникова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dvb43@tpu.ru

Пандемия COVID-19 существенно увеличила потребление полипропилена (PP) как основного компонента одноразовых масок для защиты дыхательных путей, ежегодно производство медицинских PP-масок составляет более 3 килотонн в неделю. В то же время, вопрос утилизации масок до сих пор остается открытым, так как простое сжигание крайне нежелательно с точки зрения экономики замкнутого цикла и устойчивого развития [1]. Сегодня, переработка использованных PP-масок остается серьёзным технологическим вызовом, требующим разработки стратегий, соответствующих принципам циркулярной экономики.

В то же время активно возрастает потребность в доступных материалах для селективно-

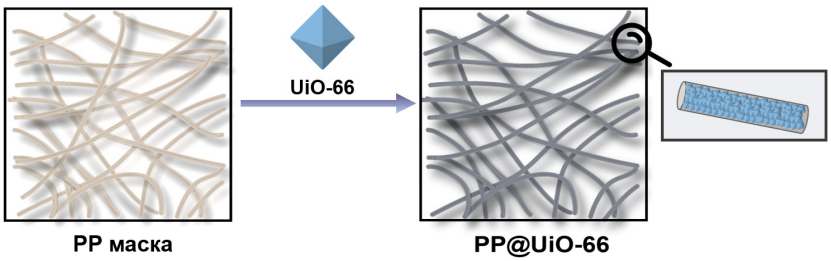


Рис. 1. *Схема получения волокнистой мембраны со смешанной матрицей ПП@UiO-66*

го газоразделения. Большинство полимерных мембран ограничены балансом между проницаемостью и селективностью из-за механизма растворения-диффузии, который ограничивает их эффективность разделения газов [2]. Напротив, высокопористые металл-органические каркасы (MOFs) обладают превосходной селективностью, но худшей технологичностью и высокой ценой [3]. Таким образом, разработка новых материалов со смешанной матрицей для селективного газоразделения, является актуальной технологической задачей современной науки.

В данной работе разрабатывалась технологическая мембрана со смешанной матрицей на основе волокон медицинских PP-масок, покрыты слоем MOFs UiO-66 для селективного газоразделения. Схема получения волокнистой мембраны со смешанной матрицей продемонстрирована на рисунке 1.

В качестве исходного материала использовались фрагменты внутреннего нетканого слоя медицинских PP-масок. Иммобилизацию UiO-66 на волокна нетканого фрагмента осуществляли путём нанесения UiO-66 с помощью метода вакуумной инфузии [4]. В результате получали мембрану, состоящую из нетканых волокон PP с иммобилизованными кристаллитами UiO-66 на поверхности.

Исследование полученных мембран PP@UiO-66 с помощью метода рентгеноструктурного анализа демонстрируют появление основных характерных пиков на 7,3° и 8,5° свидетельствующих о наличии кристаллической фазы UiO-66. Изучение морфологии поверхности мембраны с помощью метода сканирующей электронной микроскопии также подтверждает наличие гомогенно распределенных кристаллов UiO-66 на поверхности PP волокон.

Таким образом, на основании полученных результатов, материал PP@UiO-66 является перспективным материалом для дальнейших исследований в качестве мембраны для селективного газоразделения.

Список литературы

1. *Selvaranjan K. Environmental challenges induced by extensive use of face masks during COVID-19: A review and potential solutions // Environmental Challenges. Elsevier BV, 2021. – Vol. 3. – P. 100039.*
2. *Jheng, L.-C.; Park, J.; Wook Yoon, H.; Chang, F.-C. Mixed Matrix Membranes Comprising 6FDA-Based Polyimide Blends and UiO-66 with Co-Continuous Structures for Gas Separations // Separation and Purification Technology, 2023. – Vol. 310.*
3. *Lu, X.; Tang, Y.; Yang, G.; Wang, Y.-Y. Porous Functional Metal–Organic Frameworks (MOFs) Constructed from Different N-Heterocyclic Carboxylic Ligands for Gas Adsorption / Separation // CrystEngComm., 2023. – Vol. 7.*
4. *Chowdhury I. R.; Summerscales J. Cool-Clave-An Energy Efficient Autoclave // J. Compos. Sci., 2023. – Vol. 7.*

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА И СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Е. О. Булышева, Ю. Б. Терес
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р. А. Зильберг

Уфимский университет науки и технологий
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, rector@uust.ru

Основной стратегией создания электронных устройств с превосходной гибкостью и растяжимостью является использование мягких материалов с высокой подвижностью носителей заряда [1]. Различные неорганические материалы, широко применяемые для изготовления таких устройств, обладают высокой проводимостью и воспроизводимыми характеристиками, однако относительно высокая плотность и жесткость этих материалов не соответствуют вышеперечисленным требованиям. Одним из возможных вариантов преодоления отмеченных недостатков при создании материалов для гибких носимых устройств является применение композитов [1]. При таком подходе введением в матрицу токопроводящего полимера наночастиц веществ с нужными свойствами удается повысить проводимость или придать полупроводниковые свойства.

В данной работе нами были разработаны нанокомпозитные тонкие структуры на основе полимера – полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамида хитозана (ПЭК) [2–5], допированные различными углеродными наночастицами: одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ), оксидом графена (ОГ), а также углеродсодержащими сорбентами разной удельной поверхности Carboblack C и Carbopack. Вольтамперометрические исследования были проведены в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием в качестве рабочего электрода стеклоуглеродного электрода (СУЭ).

При выборе оптимального состава композитов на основе ПЭК и углеродных наночастиц критериями оптимальности служили значения максимальных токов пиков окисления стандартного окислительно-восстановительного зонда гексацианоферрата калия (II/III). Оценено влияние концентрации наночастиц: Carboblack C, Carbopack, ОГ, ОУНТ в ПЭК на вольтамперные характеристики эквимолярной смеси гексацианоферрата калия (II/III). Установлено, что потенциалы окисления и восстановления при этом не изменяются, а токи окисления варьируются статистически значимо. При увеличении концентрации наночастиц CarboblackC и Carbopack от 1 до 2 мг/мл наблюдается увеличение токов окисления, дальнейшее увеличение содержания наночастиц Carboblack C и Carbopack приводит к росту относительного стандартного отклонения и, следовательно, к уменьшению воспроизводимости измерений. Установлено, что при увеличении содержания наночастиц ОГ и ОУНТ в диапазоне от 1 до 3 мг/мл токи окисления $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ возрастают. Таким образом, для дальнейших исследований выбрали нанокомпозиты, полученные на основе концентрации наночастиц Carboblack C и Carbopack 2 мг в 1 мл ПЭК, а для ОГ и ОУНТ 3 мг в 1 мл ПЭК.

По данным циклической вольтамперометрии с использованием стандартной окислительно-восстановительной пары $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ эффективная площадь поверхности, рассчитанная по уравнению Рэндлса-Шевчика для СУЭ/ПЭК увеличилась в 1,30 раз, для СУЭ/ПЭК-Carboblack C в 1,33 раза, для СУЭ/ПЭК-Carbopack в 1,43 раза, для СУЭ/ПЭК-ОГ в 1,59 раз, и для СУЭ/ПЭК-ОУНТ в 1,69 раз по сравнению с СУЭ. Характеристика электронного переноса на рассматриваемых электродах исследовалась с использованием импедансометрии. В диаграммах Найквиста полукруг в области высоких частот соответствует лимитирующей стадии переноса заряда. Прямолинейный участок в области меньших частот описывает диффузионную составляющую переноса заряда. Был сделан вывод, что добавление наночастиц свидетельствует о снижении сопротивления переносу заряда по сравнению с СУЭ в 3,07 раза для СУЭ/ПЭК, в 5,94 раз для СУЭ/ПЭК-CarboblackC, в 8,31 раз для СУЭ/ПЭК-Carbopack, в 9,13 раз для СУЭ/ПЭК-ОГ и в 16,27 раз для СУЭ/ПЭК-ОУНТ, что сопоставимо с данными циклической вольтамперометрии.

Наибольший транзисторный эффект наблюдался у нанокомпозита СУЭ/ПЭК-ОУНТ,

имеющего подвижность носителей заряда 1,123 $см^2/В·с$, в связи с чем возможно дальнейшее его применение при создании полевых транзисторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169.

Список литературы

1. *Salikhov R. B., Zilberg R. A., Mullagaliev I. N., Salikhov T. R., Teres Y. B. // Mendeleev Commun, 2022. – Vol. 32. – № 4. – P. 520–522.*
2. *Zilberg R. A., Vakulin I. V., Teres Y. B., Galimov I. I., Maistrenko V. N. // Chirality, 2022. – Vol. 34. – № 11. – P. 1472–1488.*
3. *Zilberg R. A., Berestova T. V., Gizatov R. R., Teres Yu. B. // Inorganics, 2022. – Vol. 10. – № 8. – P. 117.*
4. *Зильберг Р. А., Терес Ю. Б., Загитова Л. Р., Жигалова А. А., Ибрагимова А. А. // Вестник Башкирского университета, 2021. – Т. 26. – № 4. – С. 877–885.*
5. *Яркаева Ю. А., Дубровский Д. И., Зильберг Р. А., Майстренко В. Н., Корнилов В. М. // Журн. Аналит. химии, 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1108–1118.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ Co-Pd

А. Д. Варыгин[1,2], А. А. Попов[2]
Научный руководитель – д.х.н., доцент Ю. В. Шубин

*[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1*

*[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, a.varygin@g.nsu.ru*

К пористым сплавам относятся би- или полиметаллические губчатые структуры, состоящие из фрагментов, соединенных перемычками. Такие структуры обладают высокой удельной поверхностью по сравнению с массивными металлическими сплавами и проявляют активность в электрохимических процессах за счет облегченного массопереноса. Пористые сплавы применяются в гетерогенном катализе и сенсорных системах.

Известно, что сплавы металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) способны катализировать пиролиз углеводородов с получением углеродных наноструктурированных волокон (УНВ). Одним из ключевых свойств таких катализаторов является подверженность углеродной эрозии (УЭ) – разрушению сплава под действием агрессивной среды с образованием каталитически активных сплавных частиц. Ранее было обнаружено, что пористые сплавы Ni-Mo и Ni-W эффективно катализируют разложение $C_2H_4Cl_2$ за счёт положительного взаимного влияния составляющих сплав металлов. Преимуществом пористых сплавов является то, что они легче поддаются УЭ, чем массивные сплавы.

В недавних экспериментах нами было обнаружено, что пористые сплавы на основе кобальта, а именно Co-Pd, также являются перспективными катализаторами пиролиза углеводородов. В работе предложена методика синтеза пористых сплавов $Co_{1-x}Pd_x$ путем восстановительного термолиза предшественников, представляющих собой микрогетерогенные смеси, полученные совместным осаждением исходных соединений металлов в неравновесных условиях. В качестве исходных соединений металлов использовались аммиачные комплексы ($[Co(NH_3)_6Cl_3$ и $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$) либо нитраты ($Co(NO_3)_2$ и $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$). Совместное осаждение осуществлялось избытком охлажденного ацетона (метод замены растворителя) либо избытком щелочного раствора. Образование пористых сплавов происходит в результате термолиза полученных микрогетерогенных предшественников в водороде и самосборки атомов металлов после удаления из их окружения газообразных продуктов термолиза. Необходимая температура термолиза предшественников подбиралась с помощью термического анализа.

Процесс формирования сплавов изучен методом РФА *ex situ* на примере сплава $Co_{0,9}Pd_{0,1}$, полученного из аммиачных комплексов. Показано, что фаза металлического палладия формируется при 150 °C, фазы кобальта – при 400 °C.

Признаки сплавления металлов наблюдаются при температуре 500 °С и выше. Полученные сплавы представляли собой смесь двух твердых растворов $Co_{1-x}Pd_x$ одного и того же состава, но закристаллизованных в трехслойной (гцк) и двухслойной (гпу) упаковке. Установлено, что оптимальным является способ получения сплавов $Co_{1-x}Pd_x$ из нитратов ($\{Co(NO_3)_2\}_{1-x}$ + $\{[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]\}_x$).

Элементный и фазовый состав всех полученных сплавов устанавливался методами АЭС, ААС и РФА. Состав твердых растворов определялся исходя из данных РФА на основе градуировочной зависимости удельного атомного объема сплава от содержания Pd, построенной на основе литературных данных. С помощью РФА показано, что соотношение гцк:гпу фаз твердых растворов $Co_{1-x}Pd_x$ различно для сплавов, полученных из аммиачных комплексов (1 : 1) и из нитратов (2 : 1). Размер фрагментов губчатой структуры, морфология частиц и удельная поверхность сплавов в зависимости от температуры прокаливания были исследованы методами ПЭМ, СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ. Показано, что с увеличением температуры прокаливания с 400 до 800 °С размер поликристаллических фрагментов увеличивается на порядок, а удельная поверхность снижается более чем в два раза.

Проведены каталитические испытания полученных образцов в реакциях разложения этилена, смеси углеводородов C_3–C_4 и смеси углеводородов C_2–C_4 с метаном. Для экспресс-тестов эксперименты проводились в проточном реакторе (несколько образцов в одном эксперименте), для получения более точных данных – в реакторе с весами Мак-Бейна. Каталитическая активность сплавов определялась в массе наработанного УНВ на грамм сплава. Исследована также зависимость активности катализаторов от температуры прокаливания при синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-13-00414).

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Fe-Co И КАРБОНИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА

А. А. Васильев, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН
119991 Россия, г. Москва, Ленинский проспект 29, raver.vasiljev@mail.ru

В настоящее время разработка основ синтеза новых перспективных материалов с заданными физико-химическими свойствами продолжает оставаться предметом интереса многих научных групп. Особое внимание уделяют методам получения и исследованию так называемых металл-углеродных нанокомпозитов, свойства которых являются суперпозицией свойств металлической и углеродной составляющих и определяются как размерами и химическим составом металлических наночастиц, так и структурой углеродной матрицы. Так, металлические наночастицы, состоящие из двух и более компонентов, демонстрируют улучшенные функциональные свойства по сравнению с монометаллическими аналогами [1]. Свойства углеродных материалов определяются как морфологией и пористостью, так и наличием функциональных групп на поверхности [2].

Ранее нами предложен оригинальный подход к получению металл-углеродных нанокомпозитов, заключающийся в одновременном формировании металлических наночастиц и углеродного носителя. Полученные таким методом металл-углеродные нанокомпозиты на основе ИК-пиролизованного хитозана и наночастиц Fe-Co проявили высокую каталитическую активность в реакции Фишера-Тропша [3]. Метод заключался в термической обработке под действием ИК-излучения прекурсора на основе совместного раствора природного полисахарида хитозана и солей железа и кобальта. Путем варьирования условий синтеза оказалось возможным регулировать дисперсность и состав биметаллических наночастиц, а также структуру углеродного носителя. Удельная площадь поверхности нанокомпозитов, полученных данным методом, как правило, не превышает 300 $м^2/г$. Известно, что высокоразвитая поверхность и пористость углеродного носителя ускоряют диффузию химических реагентов через поры к активным центрам, улучшая теплоотвод, замедляя спека-

ние активной фазы и повышая устойчивость к отравлению. В данной работе предложен способ увеличения удельной площади поверхности готовых металл-углеродных нанокомпозитов. Подход заключается в пропитке синтезированных при разных температурах нанокомпозитов водным раствором щелочи с последующей термообработкой под действием ИК-излучения.

Исследовано изменение структурных характеристик образцов после активации, проведенной в присутствии гидроксида калия. Установлено, что в результате щелочной активации происходит увеличение удельной площади поверхности нанокомпозитов до 700 м^2/г. Стадия щелочной активации не приводит к существенным изменениям фазового состава и морфологии углеродного носителя, однако влияет на размеры наночастиц Fe-Co. Средние размеры наночастиц Fe-Co после щелочной активации увеличиваются в 2–3 раза с сохранением равномерности их распределения в углеродной матрице. Показано, что щелочная обработка приводит как к структуризации углеродного носителя, так и его окислению.

Список литературы

1. *Nikolaev S. A., Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Chistyakova P. A., Ezzhelenko D. I., Shilina M. I. // Catal. Today, 2021. – V. 379. – P. 50–61.*
2. *Wang Y.-J., Fang B., Li H., Bi X. T., Wang H. // Prog. Mater. Sci., 2016. – V. 82. – P. 445–498.*
3. *Vasilev A. A., Ivantsov M. I., Dzidziguri E. L., Efimov M. N., Muratov D. G., Kulikova M. V., Zhilyaeva N. A., Karpacheva G. P. // Fuel, 2022. – V. 310. – (122455).*

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МИКРОКАНАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

А. С. Васильев
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Н. Морозов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, alexandr.s.vasilyev@gmail.com

В настоящее время неорганические фотоактивные материалы на основе диоксида титана находят широкое применение в различных высокотехнологичных направлениях [1]. Особый интерес представляет фотокатализ, который являются одним из самых перспективных методов очистки водной среды от органических загрязнителей [2]. В фотокатализе достигается полная минерализация таких трудноокисляемых соединений как фенола без использования дополнительных окислителей и образования вторичных загрязнителей. Однако в фотокатализе необходимо обеспечивать эффективный массоперенос и непрерывное облучение поверхности фотокатализатора светом, что создает существенные сложности при конструировании фотокаталитических реакторов. Одной из самых перспективных конструкций для фотокаталитических систем является микрореактор [3]. В то же время создание фотокаталитических микроканальных систем требует разработки новых подходов получения фотоактивных материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследования по получению микроканальных систем на основе TiO_2 с регулируемой геометрией микроканалов. Морфология сформированных микроканалов исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в ЦКП им. Д. И. Менделеева на электронном микроскопе JSM 6510 LV («JEOL», Япония).

Микроканалы с фотоактивным покрытием из TiO_2 получали с использованием методов электролитического осаждения и фотолитографии. На пластинку металлического титана марки ВТ-1.00 наносили фотолитографическую маску, которая задавала геометрические характеристики формируемых микроканалов. Нанесение фотоактивного слоя проводили анодированием титановой пластинки в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 25 °С в этиленгликоле, содержащем 0,5 мас. NH_4F и 4 мас. % H_2O. Пример микроструктуры полученных каналов с шириной 0,5 мм представлен на рисунке 1.

Видно, что в результате предложенного метода на поверхности металлического титана происходит образование микроканалов, на дне которых формируется пленка из высокоупорядоченной матрицы нанотрубок (НТ) TiO_2, обла-

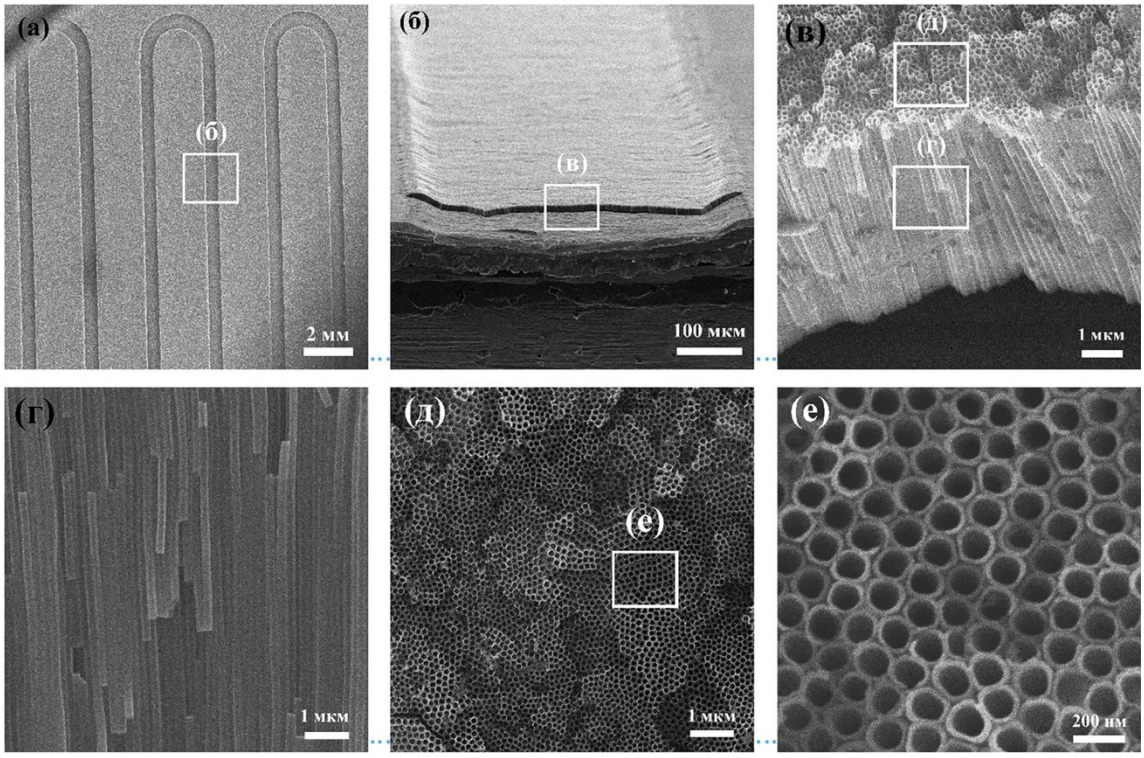


Рис. 1. *СЭМ-изображения поверхности и сечения микроканалов на плоской титановой пластине до герметизации*

дающих узким распределением по размерам и высокой степенью гексагональной упорядоченности.

В результате проделанной работы были получены фотокаталитические микроканальные системы с шириной микроканалов от 0,5 мм и высотой от 50 мкм, внутренняя поверхность которых покрыта слоем наноструктурированного TiO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева в рамках программы «Приоритет-2030» (проект № ВИГ-2022-030).

Список литературы

1. *Haider A. J., Jameel Z. N., Al-Hussaini I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications // Energy Procedia, 2019. – V. 157. – PP. 17–29.*
2. *Морозов А. Н., Тхант З. П., Почиталкина И. А. Фотокаталитическая деструкция азокрасителей в воде с использованием высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок диоксида титана // Теоретическая и прикладная экология, 2022. – № 4. – С. 111–118.*
3. *Nagamine S., Inohara K. Photocatalytic microreactor using anodized TiO_2 nanotube array // Advanced Powder Technology, 2018. – V. 29. – № 12. – P. 3100–3106.*

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ МАТЕРИАЛОВ (NH_2)-UiO-66 НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ С НАСТРАИВАЕМЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В. В. Вергун
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. В. И. Исаева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Россия, г. Москва, Ленинский проспект 47, polubrat@mail.ru

Металл-органические каркасы (MOF) – новый класс гибридных координационных полимеров. Особое внимание уделяется каркасу UiO-66 ($[Zr_6O_4(OH)_4]bdc_6$, bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат), а также его аминофункциализированному аналогу NH_2-UiO-66 ($[Zr_6O_4(OH)_4]abdc_6$, abdc = 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат). Структура UiO-66 содержит два типа регулярно расположенных микропор (0,8 и 1,1 нм), обладает высокой удельной поверхностью (до 1160 $м^2/г$), стабильна в широком диапазоне pH, отличается высокой термической (до 500 °C) и радиационной стабильностью. Помимо этого, материал UiO-66 является широкозонным полупроводником (E_g = 4 эВ) и обладает выраженной фотокаталитической активностью [1].

Уникальные свойства материалов UiO-66 позволяют использовать его для задач газовой и жидкостной адсорбции, катализа [2] и фотокатализа, а также биомедицинских применений. В ряде случаев, свойства UiO-66 могут быть значительно улучшены путем создания в его матрице системы транспортных мезопор.

Согласно классическому методу, синтез UiO-66 проводят в разбавленных растворах (0,01 М) в N,N-диметилформамиде (ДМФА), исходя из $ZrCl_4$ и H_2bdc (130 °C, 24 ч). Синтез мезопористого UiO-66, как правило, проводится с использованием модуляторов (HCOOH, AcOH, HCl), что приводит снижению выхода [3].

В настоящей работе, синтез мезопористых материалов UiO-66 и NH_2-UiO-66 с контролируемой пористостью проводили в среде ДМФА с использованием $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в высоких концентрациях (0,125–2 М) в условиях СВЧ-активации реакционной массы (2,45 гГц, 5 Вт/мл, 30 мин) согласно оригинальной методике.

Для повышения производительности и снижения затрат, целесообразно повышение концентрации реагентов. При концентрациях до 0,2 М, реакционная масса приобретает стурктуру геля, в диапазоне 0,2–0,4 М вязкость геля значительно повышается. Это затрудняет теплоперенос, что в условиях СВЧ-нагрева приводит к взрывному кипению. При более высоких концентрациях, реакционная масса уплотняется (рис. 1), при этом в ней формируются трещины, а испарение растворителя с их поверхности устраняет взрывное кипение. Повышение концентрации реагентов свыше ~0,6 М для UiO-66 и ~0,8 М для NH_2-UiO-66 приводит к их неполному растворению в процессе синтеза и, тем самым, – к снижению выхода.

Выход целевого продукта достигает максимальных значений до 93,1 % для UiO-66 и 96,9 % для NH_2-UiO-66 в случае синтеза из растворов с концентрацией 0,25 М, что значительно выше, чем при классическом методе синтеза (77,2 и 71,0 %).

По мере повышения концентрации реагентов, повышается объемная доля мезопор в матрице синтезированных материалов (до 90 %), при этом, удельная поверхность (БЭТ) по сравнению с материалами, синтезированными клас-

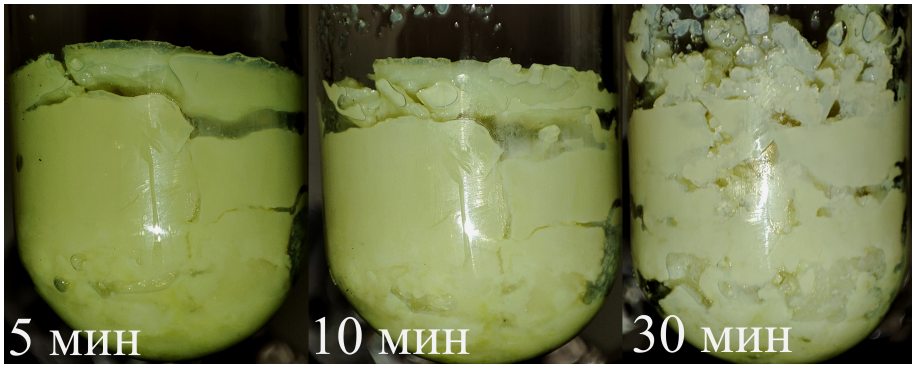


Рис. 1. *Гелеобразование в процессе синтеза NH_2-UiO-66, CZr = 0,5 М*

сическим методом возрастает для UiO-66 (до 1045 м^2/г), а для NH_2-UiO-66, напротив, снижается (до 467 м^2/г).

В настоящей работе показано что изменение концентрации реагентов приводит к регулированию удельной поверхности, пористости и размера частиц образцов (NH_2)-UiO-66 в широком диапазоне. Разработаный метод СВЧ-синтеза материалов (NH_2)-UiO-66 с высокой фазовой чистотой характеризуется высоким выходом целевого продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № 075-15-2021-591.

Список литературы

1. *Winarta J., Shan B., Sean M. et al. A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal–organic framework // Cryst. Growth Des., 2020. – Vol. 20. – P. 1347–1362.*
2. *Isaeva V. I., Chernyshev V. V., Vergun V. V., et al. The Impact of Functionality and Porous System of Nanostructured Carriers Based on Metal–Organic Frameworks of UiO-66-Type on Catalytic Performance of Embedded Au Nanoparticles in Hydroamination Reaction // 2023. – Vol. 13 (1). – P. 133–157.*
3. *Schaate A., Godt A., Lippke J. et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals // Chem. Eur. J., 2011. – Vol. 17. – P. 6643–6651.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ 3-D ПЕЧАТИ

Я. Верхошанский, Д. А. Ткачев
Научный руководитель – д.т.н., заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии И. А. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, пр. Ленина, 36, verkhoshanskiy@yandex.ru

Керамические материалы, в частности, из группы оксидных керамик, обладая рядом повышенных физико-механических свойств, таких как как высокая прочность, твёрдость, устойчивость к коррозии, истиранию и окислению, находят применение в нефтегазовой промышленности, машиностроении, авиационной промышленности, медицине и т. д. При этом, развитие уровня техники, обуславливает повышение сложности геометрии узлов механизмов. Распространенный на текущий момент метод инжекционного литья имеет ограничения в части производства сложнопрофильных изделий ввиду трудоемкости и высокой стоимости изготовления пресс-форм. В этой связи, всё большую актуальность приобретают аддитивные технологии изготовления изделий из порошковых керамических материалов. Целью настоящей работы является исследование возможности стереолитографической 3-D печати с использованием керамического порошка ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3, исследование структуры и свойств полученных данным методом материалов.

В качестве исходных материалов использовались керамические порошки ZrO_2, стабилизированные 3 мол. % Y_2O_3, марки TZ-3Y-E производства TOSOH (Япония) и ДЦИ-3 производства АО ЧМЗ (Россия). В качестве связующего использовалась коммерчески доступная смола на основе смеси метакрилатов с фотоинициирующей добавкой производства HarzLabs (Россия). Для более равномерного распределения частиц порошкового материала и снижения вязкости суспензии использовалась диспергирующая добавка марки BYK-111 (Disperbyk). Для подготовки УФ-отверждаемой суспензии керамические порошки предварительно смешивались с 3 масс. % диспергирующей добавки. Далее порошок смешивался с фотоотверждаемой смолой до получения однородной массы с содержанием порошка от 50 до 70 масс. %. Полученная смесь использовалась для стереолитографической 3-D печати в конфигурации «bottom-up» [1] с использованием УФ источника света с длиной волны 405 нм. Толщина слоя составляла 80 мкм. с временем засветки 30 секунд. Также были получены образцы посредством ручного нане-

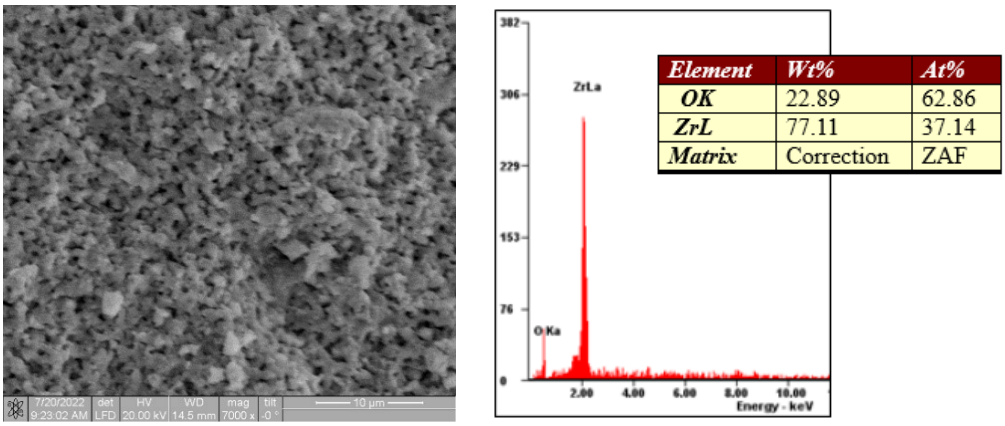


Рис. 1. *Микроструктура спеченного образца керамики на основе порошка марки TZ-3Y-E и результаты интегрального энергодисперсионного анализа элементного состава*

сения слоев с последующей полимеризацией УФ-излучением с длиной волны 395–405 нм, что соответствует «top-down» конфигурации стереолитографической 3-D печати [1]. После печати производилась термическая обработка полученных образцов для удаления связующего и спекания. Спекание осуществлялось при температуре 1400 °C с выдержкой 1 час. После спекания весь полимерный наполнитель (30–50 масс. %) был удален, что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа по элементному составу (рис. 1). При содержании порошка керамики в 70 масс. % потеря по массе составила 31,8 %; линейная усадка 29,4 %; плотность 4,13 г/см^3 (~70 % от теоретической плотности ZrO_2).

Результаты исследования микротвердости полученных материалов показали, что образцы, содержащие 50 масс. % ZrO_2, обладают наибольшей микротвердостью, по сравнению с образцами керамики, полученной на основе суспензий с содержанием 70 масс. % ZrO_2. Образцы, изготовленные в конфигурации «bottom-up», обладают твёрдостью в 2,5 раза больше (845 Hv), чем образцы, изготовленные вручную, аналогично конфигурации «top-down» стереолитографической 3-D печати. Это обуславливается тем, что при наращивании слоев вверх, без приложения усилия при наложении последующего слоя, не обеспечивается достаточная межслойная адгезия. В то время как в конфигурации «bottom-up» материал в ходе полимеризации нового слоя дополнительно прижимается платформой, на которой осуществляется печать.

Список литературы

1. *Santoliquido O., Colombo P., Ortona A. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the "bottom-up" and the "top-down" approaches // Journal of the European Ceramic Society.*

НАНОЧАСТИЦЫ CuO/ZnO С ВЫСОКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Е. А. Ворнакова, О. В. Бакина
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, ovbakina@ispms.tsc.ru

В последние десятилетия в связи с появлением новых устойчивых к антибиотикам бактериальных штаммов, активно ведется поиск новых антибактериальных агентов [1], среди которых перспективными являются бикомпонентные наночастицы, благодаря синергетическому эффекту компонентов [2]. Известно, что оксиды CuO и ZnO обладают антибактериальной активностью, биосовместимы, имеют низкую токсичность и невысокую стоимость [3]. Ожидается, что совмещение оксидов на уровне одной части-

цы будет способствовать появлению синергетического эффекта в частицах CuO/ZnO.

В настоящей работе совместным электрическим взрывом (ЭВП) медной и цинковой проволочек в кислородсодержащей атмосфере были получены бикомпонентные наночастицы CuO/ZnO. Соотношение оксидов металлов в наночастицах регулировалось диаметром проволочек. По данным просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100, JEOL) установлено, наночастицы CuO/ZnO имеют неправильную форму независимо от содержания компонентов. С увеличением содержания ZnO в образцах средний размер наночастиц, определенный при помощи седиментационного анализа (CPS 24000, CPS Disk Instruments), увеличивался от 74 нм до 102 нм, удельная поверхность (Сорбтометр М, Катакон) увеличивалась от 5,6 до 9,2 $м^2/г$, дзета-потенциал (ZetaSizer Nano ZSP, Malvern) при pH = 7 снижался от 39,5 ± 0,5 мВ до 31,7 ± 0,3 мВ. По данным рентгенофазового анализа (XRD-6000, Shimadzu)

На рентгенограммах наночастиц CuO/ZnO основные рефлексы соответствуют фазам ZnO (PDF Card No 01-078-3325), CuO (PDF Card No 00-002-1040) и в меньшей степени Cu2O (PDF Card No 01-078-5772). Интенсивность рефлексов коррелирует с содержанием меди и цинка в наночастицах.

Антибактериальную активность наночастиц CuO/ZnO исследовали диско-диффузионным методом в отношении бактерий *Escherchia coli* (ATCC 25922) и MRSA (ATCC 43300). Наночастицы CuO/ZnO обладали бóльшей антибактериальной активностью, чем наночастицы соответствующих оксидов, полученных ЭВП. Диаметр зоны задержки роста бактерий в присутствие наночастиц ZnO и CuO не превышал 12,0 ± 0,2 мм, в то время как для образцов CuO/ZnO он достигал 18,3 ± 0,3 мм. Антибактериальная активность наночастиц CuO/ZnO может определяться тремя механизмами действия: электростатическим взаимодействием с мембраной клетки; генерацией активных форм кислорода (АФК); выделением катионов металлов. Количество ионов Cu^{2+} и Zn^{2+}, которое выделялось при экспозиции наночастиц CuO/ZnO в течение 24 часов достигало 0,33 мг/л и 0,69 мг/л, соответственно. Таким образом, инактивация бактерий происходила без существенного выделения ионов меди и цинка в раствор. Благодаря положительному заряду наночастицы могут быстро связываться с отрицательно заряженной бактериальной мембраной, что приводит к изменению проницаемости мембраны за счет деполяризации. Кроме того, возможность вклада генерации АФК требует дальнейших фотокаталитических исследований.

Список литературы

1. *Makvandi P. // Advanced Functional Materials, 2020. – V. 30. – № 22. – P. 1910021.*
2. *Suo H. // Materials Letters, 2019. – V. 234. – P. 253–256.*
3. *Lozhkomoev A. S. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. – V. 30. – P. 13209–13216.*

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ TiO_2/poly(triazine imide) И ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

М. С. Головин, Р. С. Морозов, Е. К. Попова, В. П. Захарченкова, А. Т. Миронова

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. И. Большаков

Южно-Уральский государственный университет

454080, golovinms@susu.ru

Нитрид углерода – органический полупроводниковый материал, который зарекомендовал себя как перспективная фотокаталитическая платформа, благодаря своей стабильности, дешевизне, простоте использования, высокой удельной поверхности и нетоксичности.

Природа нитрида углерода допускает множественные структурные и аллотропные модификации [1]. Молекулярная структура на основе триазиновых или гептазиновых звеньев позволяет создавать линейные, разветвленные или двумерные полимеры с почти бесконечно делокализованными р-электронами, сильно сокра-

щающие запрещенную зону. Большинство литературы, касаемо нитрида углерода относится к графитированному нитриду на основе гептазина, однако с помощью ионотермального синтеза был получен другой перспективный аллотроп – политриазинимид (на основе триазина). Данный материал за счет высокой степени кристалличности и лучшей проводимости показал себя как отличный фотокатализатор в области органического синтеза [2].

Другой полупроводник – диоксид титана является универсальным материалом, применяющийся в различных сферах производства от пищевых красителей до электрохимических сенсоров [3]. Диоксид титана в форме анатаза также обладает фотокаталитической активностью, демонстрируя хорошие показатели, например, в реакциях окисления красителей.

Не удивительно, что исследователи предприняли попытку объединить эти два полупроводника вместе для потенциальной возможности улучшения характеристик материалов. Однако, в литературе не упоминается попытка синтеза композита диоксида титана с политриазинимидом. Поэтому, было решено провести синтез композитного материала TiO_2/poly(triazine imide) и использовать его в качестве фотокатализатора.

Получен композитный материал TiO_2/poly(triazine imide) гидротермальным способом. Где в качестве прекурсора диоксида титана был использован пероксокомплекс титана, а политриазинимид добавлялся уже в готовом виде в автоклав. Ниже представлен пример микрофотографии образца, снятого на СЭМ.

Материал представляет собой частички формой рисовых зерен, имеющие длину несколько сотен нанометров и ширину несколько десятков нанометров.

В докладе будет описано влияние времени гидротермальной обработки и соотношения компонентов на материалы и применение композитов в качестве фотокатализаторов.

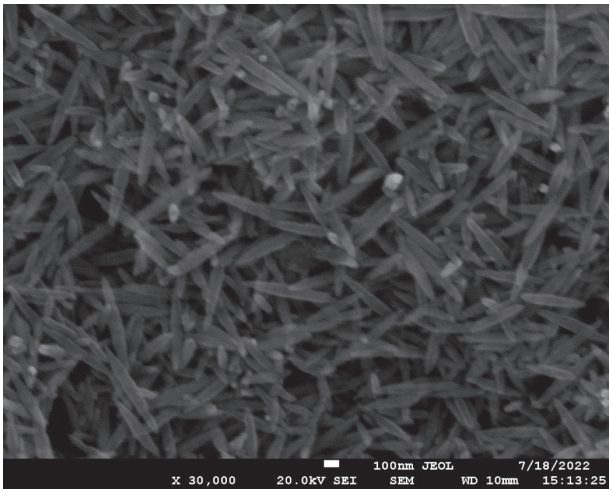


Рис. 1. *Микрофотография образца TiO_2/PTI*

Список литературы

1. *Bojdys M. J., Müller J., Antonietti M., Thomas A. // Chemistry – A European Journal, 2008. – V. 14. – P. 8177–8182.*
2. *Morozov R. S., Golovin M. S., Uchaev D. A. // Journal of Chemical Sciences, 2021. – V. 133. – 17 p.*
3. *Bai J., Zhou B.// Chem. Rev., 2014. – V. 114. – P. 10131–10176.*

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД ОТ КЛАСТЕРОВ К ФИБРИЛЛАМ В КОЛЛОИДНЫХ ГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

С. С. Голубков[1,2], С. М. Морозова[2]
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник С. М. Морозова

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несменянова 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

Коллоидные гели на основе наночастиц (НЧ) востребованы для применения в биомедицине, косметической и пищевой промышленности. Их механические свойства, размер и форму пор, скорость формирования геля можно регулировать соотношением компонентов. Было показано, что коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) вследствие ее анизотропной формы имеют фибриллярную структуру, в то время как коллоидные гели на основе изотропных частиц, например, латексов, имеют структуру фрактальной сетки. В данной работе исследуется структурный переход от фибриллярных структур к кластерам в гелях на основе смеси изотропных и анизотропных частиц.

В качестве анизотропной компоненты были использована НКЦ, полученная кислотным гидролизом, а в качестве изотропных НЧ положительно и отрицательно заряженные латексы на основе 1H,1H,5H-октафторпентил метакрилата (Flu). Латекс был получен методом эмульсионной полимеризации и имел следующие характеристики: радиус частиц – 22 нм, полидисперсность – 1,11, ζ-потенциал –77 мВ.

Для получения гелей из индивидуальных частиц гелирование проводили с помощью раствора органической соли (1,5-пентандиаммоний, N,N,N,N',N',N'-гексаметил-, дибромид). Полученные гели лиофилизовали и исследовали их структуру с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и нанотомографии (Рисунок 1).

Для исследования переходного состояния между кластерами и фибриллами были получены гели из НКЦ и латекса с различным соотношением компонентов. Реологические исследования материалов показали, что они проявляют тиксотропные свойства и их вязкость изменяется от 10^4 Па•с при сдвиговом усилии 0,001 $с^{-1}$ до 5 Па•с при сдвиге 40 $с^{-1}$.

Также для гелей была определена фрактальная размерность методами анализа изображений и с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (Курчатовский Источник Синхротронного Излучения). Полученные фрактальные

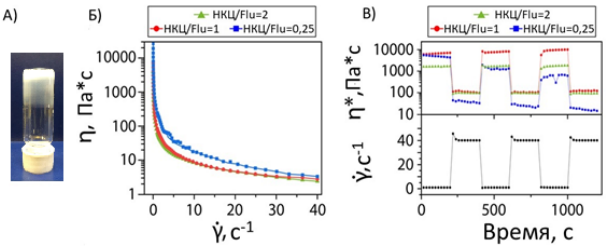


Рис. 2. *А) Флип-тест геля из НКЦ и латекса в соотношении НКЦ/латекс 0,25. Б) Зависимость вязкости от скорости сдвига для гелей НКЦ/латекс с разным соотношением. В) Реологические свойства гелей с различным соотношением компонентов*

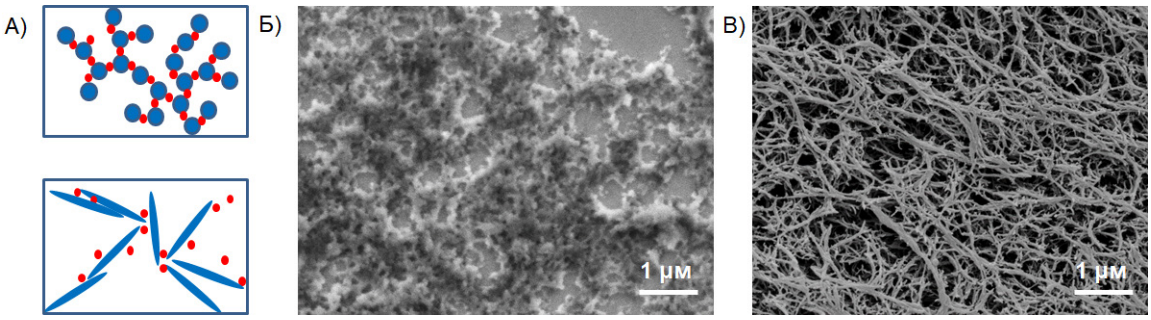


Рис. 1. *А) Схематичное изображение гелеобразнование изотропных и анизотропных частиц с раствором соли. Б–В) СЭМ-изображения лиофилизованных гелей, полученных на основе изотропных (Б) и анизотропных частиц (В)*

размерности лежат в пределах от 1,6 до 2,6 и позволяют сделать вывод о механизме гелеобразования в различных системах.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

МАКРОПОРИСТЫЕ 3D-СТРУКТУРЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОТОТИПОВ КОМПОЗИТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ В РАСТВОРИМУЮ ФОРМУ

Д. О. Голубчиков, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев
Научный руководитель – к.х.н., доцент В. И. Путляев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, dddannn2113@gmail.com

Одной из наиболее актуальных проблем современной ортопедии остается создание материалов для костных имплантатов [1]. Разработка дизайна материалов для костной инженерии требует создания пористой архитектуры имплантата, для обеспечения остеокондуктивности [2]. Основным подходом к созданию пористых имплантатов является 3D печать [3], имплементированная для формирования структур на основе различных материалов. Для создания 3D форм на основе термопластичных биополимеров, таких как полилактид (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ) или полигидроксибутират (ПГБ) традиционно используется технология экструзионной печати (FDM), которая, тем не менее, не позволяет достичь необходимого разрешения печати. Альтернативным способом формирования является создание удаляемых структур, которые предварительно формируются методами реплики или 3D печати. В качестве удаляемых добавок могут используются полимеры, удаление которых производится в процессе обжига целевой керамической формы. Альтернативой выжигаемым полимерам могут быть растворимые керамические/полимерные формы [4], с использованием полиэтилентерефталата (ПЭТ) или оксосульфата магния.

Целью данной работы являлась разработка метода создания прототипов композитных имплантатов с использованием метода удаляемой формы.

На первой стадии работы производилось создание полимерной удаляемой формы для создания растворимой керамической структуры. В качестве материала для печати удаляемой формы использовался фотополимер Castable Wax Resin. Удаление с последующим обжигом сульфатной керамики производилось по схеме Standard Burnout (2019) (Рисунок 1). На следующей стадии методом литья под низким давлением (LPIM) производилось наполнение сульфатной формы раствором композита с последующим растворением удаляемой формы.

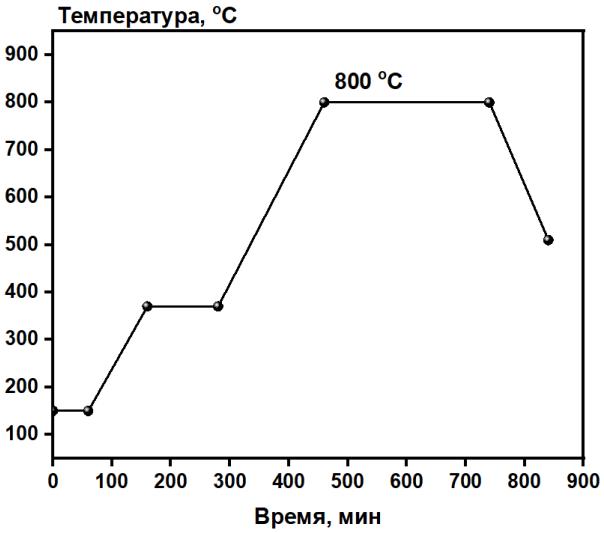


Рис. 2. *Схема удаления полимерной формы с последующим обжигом при 800 °C (Na_2SO_4) и 850 °C (K_2SO_4)*

Фазовый состав полученной сульфатной керамики был исследован методом РФА. Согласно полученным данным образец с заданным содержанием сульфата 10 % содержал фазы $MgSO_4$ и $Na_6Mg(SO_4)_4$. Соотношение Mg/Na для данного образца по данным РСМА составило 6,5. Полученные образцы обладают достаточной прочностью (предел прочности на сжатие 5,2 МПа) для использования в процессе формирования пористой архитектуры композитного прототипа имплантата методом литья под низким давлением.

Список литературы

1. *Golubchikov D. и др. Powder Synthesized from Aqueous Solution of Calcium Nitrate and Mixed-Anionic Solution of Orthophosphate and Silicate Anions for Bioceramics Production // Coatings, 2023. – V. 13. – № 2. – P. 374.*
2. *Ghayor C., Weber F. E. Osteoconductive microarchitecture of bone substitutes for bone regeneration revisited // Front. Physiol, 2018. – V. 9. – № JUL.*
3. *Zuev D. M. и др. Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate Powders for Production of Bioceramics and Composites by 3D Printing // Russ. J. Inorg. Chem., 2022. – V. 67. – № 7. – P. 940–951.*
4. *Sun J. и др. Fabricating High-Resolution Metal Pattern with Inkjet Printed Water-Soluble Sacrificial Layer // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020. – V. 12. – № 19. – C. 22108–22114.*

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НАНЕСЁННЫХ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ЭЛАСТОМЕРА

О. Р. Гордая, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, И. М. Чиркова, М. С. Рыбаков
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор С. Д. Шандаков

ФГБОУ ВО Кемеровский государственный университет
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, mikranscha@mail.ru

Гибкие электропроводные материалы в настоящее время пользуются большим исследовательским интересом ввиду потенциально разнообразных применений от электронной кожи, до систем мониторинга здоровья и обнаружения движения. Для получения структур с такими характеристиками в качестве альтернативных сенсорных материалов используются наноматериалы, в частности однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), позволяющие получать гибкие и электропроводные покрытия.

В настоящей работе были изготовлены и исследованы эластичные электропроводные структуры на основе сеток ОУНТ, нанесенных на подложку из полидиметилсилоксана (ПДМС), как без растяжения, так и нанесенных на предварительно растянутую на 100 % от исходной длины подложки. Таким образом, получали «плоские» и «волнистые» структуры сеток ОУНТ, нанесенных на ПДМС. Кроме того, были изготовлены эластичные структуры с предварительно уплотненной сеткой ОУНТ (пропитывание этанолом), допированные 10 мМ водно-спиртовым раствором $HAuCl_4$, а также содержащие слой частиц восстановленного оксида графена (ВОГ). Восстановление оксида графена осуществлялось в парах гидразина гидрата. Для изготовления использовались два вида сеток ОУНТ с длинами пучков ~2–5 мкм [1] и ~20–40 мкм [2, 3] соответственно, диаметры нанотрубок ~2 нм.

Были проведены электромеханические испытания образцов, растяжение при помощи испытательной машины Shimadzu EZTest (скорость 1 мм/мин) и измерение электрического сопротивления измерителем Keithley 2450 Source Measure, а также был посчитан коэффициент тензочувствительности K [4]:

$$K = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon},$$

где R_0 – исходное сопротивление (в отсутствие деформации), ΔR – изменение сопротивления в результате деформации, $\varepsilon = \Delta l/l_0$ – относительная деформация.

Испытания на деформацию продемонстрировали, что ΔR во многом зависит от структуры покрытия ОУНТ и способа её обработки. Так «плоские» сетки при растяжении до 40 % имели K = 0,58 для сетки с пучками ~20–40 мкм и K = 1,38 для сетки с пучками ~2–5 мкм, также сетки показали более быстрое возрастание R, максимальный темп роста показал образец с сеткой с короткими пучками (~2–5 мкм) ОУНТ. «Волнистые» сетки при растяжении до 100 % имели K = 0,2 и показали стабильность R в широком диапазоне деформаций (при растяжении до 62 %, ΔR в пределах 1 %), что обусловлено особенностями перестройки структуры сетки, т.е. разглаживанием структуры на первых этапах с преимущественным сохранением контакта между УНТ. Образцы, с уплотненной этанолом сет-

кой ОУНТ, а также допированные сетки ОУНТ при растяжении на 50 % имеют более высокие значения $K \sim 2–2{,}25$ ввиду увеличения площади контактов трубок друг с другом.

Образцы с сетками покрытыми частицами ВОГ имели более высокую чувствительность к деформации при растяжении до 50 %, для сетки с длинными пучками (~20–40 мкм) $K \sim 3–5{,}4$ в то время как сопротивление возрастало в 1,5–2,5 раза и $K = 15{,}8$ для сетки с короткими пучками (~2–5 мкм) с увеличением сопротивления в 5 раз. Высокая чувствительность таких образцов возможно связана с изменением степени перекрывания чешуек ВОГ на поверхности сетки ОУНТ при её растяжении.

Таким образом в работе было исследовано влияние структуры покрытия сетки и способа её обработки на электромеханические свойства эластичных проводящих подложек ОУНТ. Возможность управлением формирования микроразрывов в чувствительном элементе – перспективный подход к созданию высокочувствительных тензорезистивных датчиков.

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. // Carbon, 2018. – Vol. 126. – P. 522–531.*
2. *Moisala A. et. al. // Carbon, 2005. – Vol. 43. – P. 2066–2074.*
3. *Moisala A. et. al. // Chem. Eng. Sci., 2006. – Vol. 61. – P. 4393–4402.*
4. *M. A. Zhilyaeva et al. // Carbon, 2019. – Vol. 150. – P. 69–75.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Е. В. Григорьева
Научный руководитель – старший преподаватель Ю. В. Назаркина
Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
124498, kotya.v.gr@gmail.com

Наноструктурированный оксид вольфрама за счет своих фотокаталитических свойств, является перспективным материалом для использования в качестве фотокатализатора для очистки воздуха, воды от загрязнений, фотоэлектрохимического разложения воды для получения «безуглеродного» топлива [1]. На данный момент не установлены режимы формирования упорядоченных пористых слоев оксида вольфрама, нет данных о том, как зависят геометрические и фотокаталитические свойства анодного оксида вольфрама от скорости вращения вольфрамового электрода. Данная работа посвящена исследованию кинетики анодного окисления вольфрамового вращающегося электрода при различных скоростях вращения в различных режимах формирования.

В ходе работы проводили анодирование вольфрама, предварительно очищенного и отполированного. Электролитом в процессе анодирования служил раствор 0,1 М NH_4NO_3: этиленгликоль: 1 % H_2O [2]. Катодом служил платиновый электрод. Процесс проводили при температуре 40 °С, контролируемой с помощью термостата Termex КРИО-ВТ-01. Для поддержания необходимых гидродинамических условий во время анодирования использовали установку с вращающимся дисковым электродом Autolab RDE 81044. Скорость вращения электрода варьировали в диапазоне 150–1000 об./мин. Анодное окисление проводили в течение 2 ч, далее образцы промывали деионизованной водой.

Изготовленные образцы подвергали термической обработке в муфельной печи ПЛ 20 при температуре 500 °С в течение 2 часов на воздухе [2].

Процесс исследования фотокаталитических свойств полученных образцов наноструктурированного оксида вольфрама проводили под ксеноновой лампой мощностью 150 Вт.

Отожженные синтезированные образцы наноструктурированного анодного оксида вольфрама опускали в водный раствор метилена голубого (МГ). Для учета влияния адсорбции МГ на поверхности образцов, проводили также исследования изменения концентрации раство-

ра при выдерживании образца в растворе МГ в темноте. Оптическое пропускание раствора МГ измеряли с помощью спектрофотометра «Спектрофотометр СФ-102».

Установлено, что наибольшее значение константы деградации достигается при использовании образцов, полученных при скоростях вращения 500 и 750 об./мин. Результаты коррелируют с результатами анализа морфологии образцов, полученных на предыдущем этапе, где было выявлено, что эти пленки оксида вольфрама обладали наибольшей толщиной пористого слоя по сравнению с другими образцами, полученными при скоростях вращения 0–1000 об./мин (250 ± 10 нм) со средним диаметром пор 75 ± 5 нм.

Также проведено исследование кинетики анодного окисления вольфрама при фиксированной скорости вращения электрода в гальваностатическом режиме при плотностях тока (2–12 мА/см^2) и исследование фотокаталитических свойств полученных образцов.

Было выявлено, что в гальваностатическом режиме образцы активнее адсорбировали МГ, но при облучении образцов после длительной выдержки в темноте, показали меньшую скорость фотодеградации метилена голубого, чем образцы, полученные в потенциостатическом режиме. Это может быть обусловлено ухудшением массопереноса из-за наличия большого количества адсорбированного метилена голубого в порах образцов.

Так же исследовалось влияние подложки на процесс формирования оксида и его фтокаталитические свойств. Анодные оксиды вольфрама получали на фольгах толщиной 30, 50 и 100 мкм. Для всех видов подложек было установлено, что с увеличение скорости вращения увеличивается диаметр пор, но только для фольг толщиной 30 мкм были получены цилиндрические пористые структуры диаметром 50–80 нм. Наибольшая скорость фотодеградации метилена голубого была получена именно на таких образцах.

Список литературы

1. *L. Baia, E. Orban, S. Fodor et al // Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. – Vol. 42. – P. 66–71.*
2. *T. Kikuchi, J. Kawashima, S. Natsui, R. O. Suzuki // Applied Surface Science, 2017. – Vol. 422. – P. 130–137.*

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ АПТЭС ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ SERS-АКТИВНЫХ СЕНСОРОВ

К. Н. Гринь
Научный руководитель – к.т.н. И. Н. Фадейкина
Государственный университет «Дубна»
141980, Россия, г. Дубна, ул. Университетская 19/1, grinkostya@mail.ru

Трековые мембраны (ТМ) – пористые полимерные пленки, полученные при пропускании сквозь полимерный материал ионизирующего излучения с последующим травлением, с целью формирования пор. За счёт наличия пор, ТМ обладают достаточно высокой селективностью по отношению ко многим ионам, макромолекулам, белковым соединениям и т. д. Дополнительная модификация поверхности ТМ увеличивает их селективность, что в свою очередь позволит проводить детектирование опасных веществ, бактерий, вредоносных и раковых клеток. Целью данной работы является исследование процессов модификации ТМ для дальнейшей иммобилизации наночастиц (НЧ) Ag на их поверхность. В работе, рассмотрен процесс модификации ТМ, включающий в себя несколько стадий обработки поверхности. Одной из них является воздействие 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), при дополнительной обработке раствором солей алюминия, где гидратированный алюминий выполняет роль якорной группы. В процессе модификации были определены значения дзета-потенциала поверхности ТМ. После всех этапов, растворы НЧ Ag, полученных цитратным и электрохимическим методами [1], были сорбированы на ТМ. После иммобилизации, модифицированные ТМ исследовались на наличие эффекта гигантского комбинационного

рассеяния (ГКР) с использованием тестового вещества 4-аминотиофенола (С = 10^{-7} М).

Экспериментальная часть. Исходные образцы ТМ ($d_{пор}$ = 0,3 мкм, ПЭТФ) были обработаны в этиловом спирте и деионизированной (ДИ) воде, после чего были высушены. Далее, образцы ТМ обрабатывались раствором $AlCl_3$ и высушивались после промывания в ДИ воде, модифицировались в АПТЭС на водяной бане, с последующей температурной обработкой. По формуле Смолуховского определялась величина дзета-потенциала пленок после каждого этапа модификации. НЧ Ag получали химическим цитратным и электрохимическим методами. Через образцы, помещенные в фильтрационную ячейку, пропускали растворы НЧ Ag. Для определения сорбции НЧ на поверхности, исходные и растворы после пропускания исследовали на спектрофотометре в УФ и видимой области спектра. После иммобилизации НЧ Ag, образцы исследовали на наличие эффекта ГКР.

Результаты. При определении величины дзета-потенциала выявлено, что поверхностный заряд ТМ постепенно увеличивался и составил –35,6, –5,3, и –1,8 мВ для ТМ, для ТМ+Al, ТМ+Al+АПТЭС соответственно, что свидетельствует об успешном протекании процесса связывания. Анализ спектров поглощения растворов НЧ Ag до и после иммобилизации показал снижение содержания частиц на 63 % и 61 % для электрохимических и цитратных частиц соответственно.

Модифицированные электрохимическими НЧ Ag ТМ проявляют эффект ГКР света, за счёт появления новых полос поглощения в области 1073, 1134, 1390, 1430 и 1572 $см^{-1}$. В свою очередь, цитратные не проявляют высокой интенсивности ГКР эффекта, однако снижение интенсивности пиков исходного ПЭТФ также свидетельствует об успешной иммобилизации НЧ Ag на его активные центры.

Заключение. Результаты эксперимента показали, что используемая методика модификации ТМ позволяет получить подложки, с иммобилизованными НЧ Ag на своей поверхности. За счет этого, модифицированные ТМ могут быть использованы в качестве ГКР-активных подложек.

Автор выражает благодарность лаборатории НХП ЦПФ ЛЯР ОИЯИ и младшему научному сотруднику Андрееву Евгению Валерьевичу за помощь в проведении эксперимента.

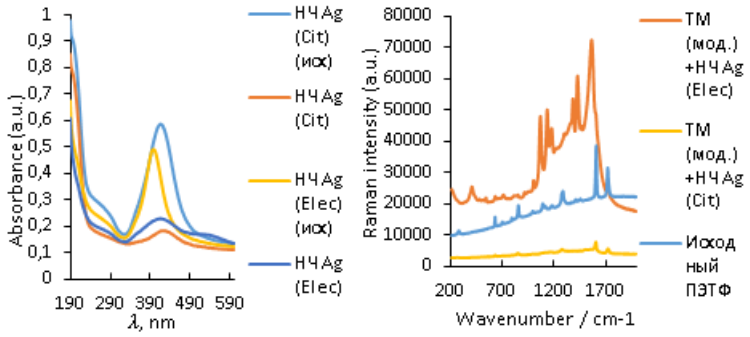


Рис. 1. *Спектр гигантского комбинационного рассеяния света исследуемых ТМ (слева) и спектр поглощения растворов НЧ Ag в УФ и видимой части спектра (справа)*

Список литературы

1. *Криставчук О. В. Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра: Автореф. Дис. канд. хим. наук. – Москва, 2022. – 130 с.*

ДИЗАЙН КОНЪЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ БОРЬБЫ С БАКТЕРИАЛЬНЫМИ ИНФЕКЦИЯМИ

Г. А. Губайдуллина
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Виноградов
Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, gubaidullina@scamt-itmo.ru

Резистентность некоторых микроорганизмов к антибактериальным препаратам становится в настоящее время серьезной проблемой. Одним из эффективных способов борьбы с устойчивостью к антибиотикам является применение металлических наночастиц (НЧ) и их конъюгатов с антимикробными веществами [1, 2]. Использование НЧ в качестве системы доставки лекарств позволяет повысить селективность и эффективность препарата благодаря небольшому размеру НЧ, но в то же время большой площади их поверхности. Параметры НЧ-носителей значительно влияют на взаимодействие антибиотика и мишени. Например, известно, что комбинация нескольких наноматериалов позволяет повысить эффективность воздействия, а модификация поверхности НЧ позволяет изменять проникающую способность конъюгатов на их основе, а также эффективность загрузки антибиотика. Поэтому для использования НЧ в качестве эффективных средств доставки широкого спектра антибиотиков, необходимо синтезировать НЧ с заданными параметрами. Алгоритмы машинного обучения (МО), а также наличие достаточного количества экспериментальных данных в литературе позволяет значительно ускорить процесс поиска подобных НЧ. Задачей нашего проекта является разработка стратегии поиска лекарственных конъюгатов НЧ для борьбы с антибиотикорезистентностью.

В ходе работы над проектом мы собрали уникальную базу данных из доступных литературных источников, содержащую параметры формы и размера 300 НЧ, условия их синтеза, а также информацию об используемом препарате и штаммах бактерий. В качестве методов оценки антибактериальной активности использовались минимальная ингибирующая концентрация (МИК) и минимальная бактерицидная концентрация (МБК), которые описывают эффективность воздействия лекарственного вещества определенной концентрации в очаге инфекции.

Генетический алгоритм МО успешно оптимизирует параметры и является перспективным способом идентификации НЧ и соответствующих им лекарств с желаемыми характеристиками. В результате формирования генетического алгоритма в сочетании с подходом МО можно прогнозировать идеальные параметры конъюгатов лекарств с НЧ для борьбы с антибиотикорезистентностью.

Список литературы

1. *Roshmi T., Soumya K. R., Jyothis M. // Gold Bullentin, 2015. – V. 48. – № 1. – P. 63–71.*
2. *Jelinkova P., Mazumdar A., Pratap V. // Journal of Controlled Release, 2019. – V. 307. – № 1. – P. 166–185.*

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ УСИЛЕННАЯ НЕВАЛЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ, ОБОГАЩЕННЫХ ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Р. О. Гуляев, С. А. Крикунова
Научные руководители – д.х.н., профессор ИШХБМТ ТПУ П. С. Постников;
к.х.н., научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ О. А. Гусельникова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Галогенная связь (ГС) представляет собой слабое взаимодействие, оказывающее сильное влияние на узнавание нуклеофильных молекул. Однако ГС в настоящее время недостаточно изучен в области функциональных материалов для науки о разделении. Здесь мы разрабатываем новый подход введения элементов ГС в UiO-66 для достижения тонкой настройки адсорбционных свойств по отношению к хлорбензолам (ХБ) [1]. Подготовлена, охарактеризована и применена для удаления загрязнений ХБ серия UiO-66 с различным содержанием 2-йодтерефталевой кислоты (I-ТК) (0, 33, 50, 67 и 100 %). Исследование зависимости структура-свойство показывает, что наибольшая адсорбционная способность достигается в случае UiO-66, загруженного 50 % I-ТА (UiO-66-I-50), за счет оптимизированного количества элементов ГС, площади поверхности, а также отсутствие лигандных дефектов в структуре UiO-66. В оптимизированных условиях достигается увеличение адсорбционной емкости по ХБ до ~30 % по сравнению с исходным UiO-66 и обеспечивается селективное улавливание ХБ. Образование ГС между UiO-66-I-50 и ХБ теоретически продемонстрировано расчетами DFT и экспериментально подтверждено с помощью УФ-видимой, Рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Разработанный нами материал UiO-66-I-50 демонстрирует высокую адсорбционную способность по отношению к ХБ и близкую к идеальной селективность при отделении широкого спектра ХБ от нехлорированных ароматических аналогов. Однако, процесс очистки воды с помощью сорбента не решает проблему загрязнения, а лишь локализует ее [2], поэтому нами было принято решение внедрения фотокаталитически активных наночастиц для селективного разложения ХБ под действием света усиленного ГС. Схема фотокаталитической деградации хлорбензола с использованием разра-

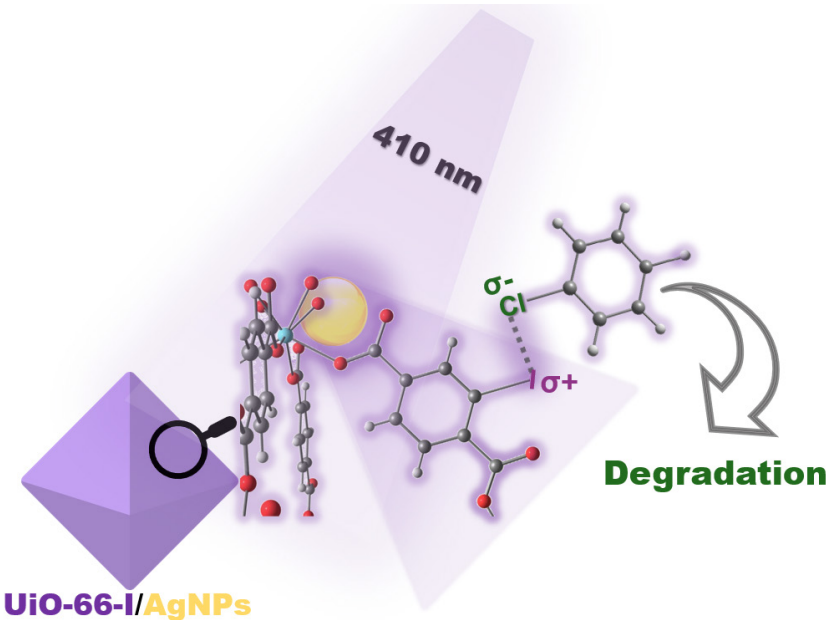


Рис. 1. *Схема фотокаталитической деградации усиленной ГС под действием света на примере хлорбензола*

ботанного нами материала UiO-66-I/AgNPs под действием света представлена на рисунке 1.

Способность разработанного нами материала UiO-66-I-50/AgNPs к образованию ГС было экспериментально подтверждено с помощью спектроскопических методов и математических расчетах. Благодаря усиленному взаимодействию UiO-66-I-50/AgNPs с ХБ материал продемонстрировал беспрецедентную способность к селективной фотокаталитической деградации широкого спектра хлорированных загрязнителей. В будущем мы ожидаем, что продемонстрированная нами стратегия использования ГС заложит основу для разработки новых функциональных фотокаталитических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 23-73-00117.

Список литературы

1. *Jafari A. J. et al. Synthesis of new composite based on TiO_2 immobilized in glass fibers for photo-catalytic degradation of chlorobenzene in aqueous solutions // Environ Res., 2022. – Vol. 204.*
2. *Olshtrem A. et al. Plasmon-assisted MXene grafting: Tuning of surface termination and stability enhancement // 2d Mater., 2021. – Vol. 8. – № 4.*

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА И АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Д. Е. Деулина, Ш. Ли, 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

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) – это композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых равномерно или скачкообразно изменяются по предопределенному и разработанному профилю [1]. При изготовлении ФГМ в структуре материала присутствуют напряжения, которые приводят к расслоению материала и потере его функциональных свойств, поэтому актуальной задачей является разработка и оптимизация технологии ФГМ [2].

Перспективным направлением ФГМ является разработка функционально-градиентной керамики (ФГК), то есть материалов, сочетающих в себе все достоинства ФГМ и состоящих из керамики различных составов.

В работе исследована функционально-градиентная керамика из иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели.

В качестве исходных компонентов использовали коммерческие нанопорошки $MgAl_2O_4$ (MAS) и $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Изготовление ФГК проводили методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС).

Изменение плотности при ЭИПС представлено на рисунке 1г.

Процесс спекания YAG и MAS проходит в одну стадию. Основная доля уплотнения материалов приходится на неизотермическую стадию нагрева. Снижения интенсивности уплотнения при температуре 1000 °C связано с технологическим режимом консолидации материалов и обусловлено промежуточной изотермической выдержкой.

Уплотнение образца функционально-градиентной керамики MAS-YAG (ФГК) несколько отличается. В отличие от образцов MAS и YAG, существенного уплотнения ФГК до температуры 1000 °C не происходит. Интенсивное уплотнение материала наблюдается в диапазоне температур от 1000 °C до 1200 °C. В диапазоне температур от 1200 °C до 1450 °C интенсивность уплотнения замедляется и практически прекращается на участке изотермической выдержки.

Результаты измерения плотности представлены в таблице 1.

Относительная плотность образца ФГК(MAS-YAG) после ЭИПС составляет 98 %.

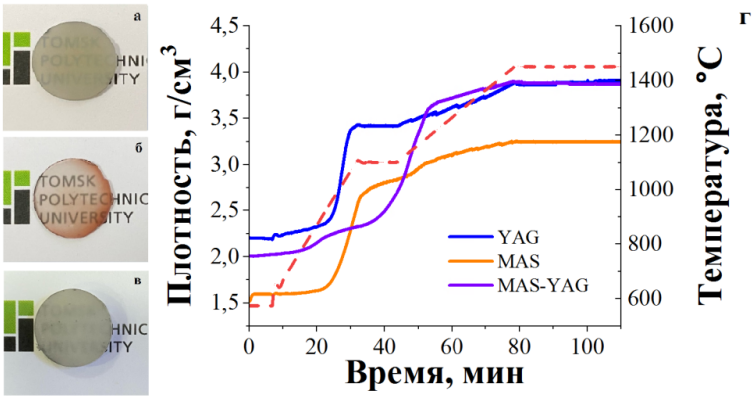


Рис. 1. *Фото образца а) MAS; б) YAG; в) MAS-YAG; г) Изменение плотности порошков YAG и MAS в процессе электроимпульсного плазменного спекания*

Таблица 1. Значения плотности исследуемых образцов

Образец	m, г	h, мм	D, мм	ρ, г/см^3	$\rho_{отн}$, %	$\rho_{теор}$, г/см^3
MAS	1,31	2,36	14,35	3,43	96,68	3,55
YAG	1,28	1,85	14,41	4,24	93,23	4,55
MAS-YAG	2,07	3,24	14,41	3,93	97,79	4,02

Показано, что при изготовлении ФГК основная доля уплотнения приходится на неизотермическую стадию нагрева. В отличие от исходных компонентов, начало уплотнения ФГК смещено в сторону больших температур.

Изготовлена функционально-градиентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели, изучены закономерности протекания процесса спекания и определена плотность и исследуемых материалов.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 21-71-10100 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. *Shanmugavel P.et al. // Eur. J. Sci. Res., 2012. – V. 68. – № 3. – P. 412–439.*
2. *Быков Ю. В. и др. // Физика и химия обработки материалов, 2011. – Т. 4. – С. 52–61.*

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ГРАФЕН-КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ТИТАНОВОГО ИМПЛАНТАТА

Е. М. Догадина, Р. Д. Родригес, С. И. Твердохлебов,
Е. В. Плотников, А. И. Козельская, Е. С. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор Р. Д. Родригес

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, tpu@tpu.ru

Титановые имплантаты являются наиболее распространенными имплантатами для восстановления костей. Для улучшения их интеграции используются различные покрытия на основе фосфата кальция или гидроксиапатита. Однако, чтобы ускорить регенерацию костной ткани, пациенты должны уже в первые дни оказывать нагрузку на поврежденную кость [1]. Поэтому во время послеоперационного восстановления важно правильно подобрать нагрузку на поврежденную конечность. Встроенные датчики деформации помогут при восстановлении кости определить допустимую нагрузку на нее. Более того, титан имеет модуль упругости примерно в

10 раз больший, чем костная ткань [2], что является основной причиной деформации или разрушения имплантата. В этом случае датчик деформации поможет оперативно узнать о перегрузке имплантата.

Кроме того, создание «умного» имплантата может способствовать ускоренной регенерации костной ткани. Например, было показано, что электростимуляция способствует заживлению и регенерации костей как в экспериментах на животных, так и при клиническом лечении [3].

В этой работе с целью изготовления проводящих датчиков, интегрированных в импланты, проводилась лазерная обработка модифицированного графена (Mod-G), нанесенного на титановые подложки с биоактивным кальций-фосфатным (CaP) покрытием.

Кальций-фосфатное покрытие формировалось на титановых пластинах методом микродугового оксидирования (МДО). Затем на CaP покрытие наносилась дисперсия модифицированного графена. Графен был функционализирован солями диазония во время окислительного электрохимического отшелушивания графитового электрода в растворе серной кислоты [4].

Полученный порошок разбавляли этанолом с концентрацией 4 мг/мл. Дисперсию наносили поверх образцов из титана/CaP и сушили. Далее образцы были обработаны лазером с длиной волны 436 нм и мощностью 0,5 Вт.

В результате была получена износостойка проводящая структура, которая выдерживает испытание на истирание в песке в течении двух часов. Фосфат кальция имеет высокопористую структуру из-за метода МДО. Следовательно, одной из причин образования композита является заполнение и покрытие этих пор графеном. Эта гипотеза подтверждается изображениями СЭМ и АСМ. Также были получены спектры комбинационного рассеяния и карта комбинационного рассеяния диоксида титана и G-band графена на границе раздела L-ModG/ModG после воздействия ультразвуком, которые также подтверждают, что графен заполняет поры.

Испытание на изгиб, в котором было показано изменение удельного сопротивления при приложении циклической нагрузки, подтвердило, что конструкция L-modG/CaP/Ti может использоваться в качестве датчика деформации.

Также была оценена токсичность покрытия на культуре клеток фибробластов человека в течение 7 дней. Материал L-modG/CaP/Ti показал отличную биосовместимость к клеткам. И была проверена стабильность материала в условиях, близким к физиологическим, – в растворе DPBS в течение 12 недель. Хотя сопротивление меняется в течение всего периода тестирования, оно остается в пределах значений, подходящих для применения в электронике [5]. Электропроводность сохраняется в течение 12 недель, что соответствует среднему времени заживления кости.

В результате работы была продемонстрирована возможность применения полученных покрытий в электронике, а именно, электрическая цепь произвольной формы. Биосовместимые электроды, созданные масштабируемым и недорогим методом лазерной обработки приближают нас к созданию электроники на титановых имплантатах и способствуют появлению новых парадигм, таких как умные имплантаты и Интернет медицинских вещей.

Исследование проведено при финансовой поддержке проекта Приоритет 2030-НИП/ИЗ-007-0000-2023.

Список литературы

1. *Goodship A. E., Lawes T. J., Rubin C. T. // J Orthop Res., 2009. – № 27. – P. 922–930.*
2. *Garot C, Bettega G, Picart C. // Advanced Functional Material, 2021. – № 31.*
3. *Leppik L., Oliveira K., Bhavsar M., Barker J. // European Journal of Trauma and Emergency Surgery, 2020. – № 46. – P. 231–244.*
4. *Rodriguez R. D.; Shchadenko S.; Murastov G.; Lipovka A.; Fatkullin M.; Petrov I.; Tran T. H.; Khalelov A.; Saqib M.; Villa N. E.; Bogoslovskiy V.; Wang Y.; Hu C. G.; Zinovyev A.; Sheng W.; Chen J. J.; Amin I.; Sheremet E. // Adv. Funct. Mater, 2021. – 2008818. – P. 1–12.*
5. *Zambrano B., Renz A.F., Lienemann T., Vörös K., Lee J. // Advanced Healthcare Material, 2021. – № 10.*

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНООБРАБОТКИ СМЕСИ НА СВОЙСТВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Zr – W_2B_5

М. С. Драник[1,2], Л. Д. Ягудин[1], А. В. Жуков[2], С. В. Чижевская[2]
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. А. И. Малкин

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к. 4, m.dranik@yandex.ru

[2]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9

Одним из перспективных направлений в разработке новых энергетических материалов является применение композиционных порошков-наполнителей, обладающих высокой теплотой сгорания в окислительных средах. Среди элементов, представляющих особый интерес, выделяется бор, т. к. его теплота сгорания превышает этот показатель для углеводородных топлив. Однако широкое применение порошковых композиций на основе бора осложняется спецификой его горения, отсутствием механизма формирования структуры композита и информации о кинетических параметрах процесса, которые, в свою очередь, зависят от условий механического легирования (механообработки) компонентов подобных материалов. Для обеспечения приемлемой скорости и полноты реакции горения бора на поверхность его частиц наносят различные покрытия, в т. ч. металлические. Исследование механизма горения показало целесообразность применения вместо бора борсодержащих соединений: диборида и додекаборида алюминия, боридов магния, титана и циркония, карбида бора и т. д. [1]. Подобные композиты получают методом механического легирования порошков, содержащих, металл (например, цирконий) и бор (либо его соединение), в соотношении, близком к стехиометрическому [2].

Цель данного исследования – установление влияния длительности механообработки смеси порошков Zr и W_2B_5 на формирование структуры композитов и кинетику их окисления.

Механообработку смеси компонентов проводили в течение 3–12 минут в активаторе с гидростатическими обоймами АГО-2У в среде гексана (материал мелющих тел – сталь ШХ-15, соотношение массы порошка к массе шаров 1 : 12).

По результатам электронной микроскопии (JSM-6460LA, JEOL) порошки представляли собой плотные наноструктурированные агломераты пластинчатой формы (рис. 1 а, б).

Неизменность среднего размера частиц даже при ультразвуковой обработке полученных смесей, установленная при изучении влияния длительности механообработки на фракционный состав порошков (микроанализатор Analysette 22 Economy, Fritsch), свидетельствует о прочности образовавшихся агломератов.

Термоаналитические исследований (дериватограф TG/DTA 7300 (SII)) позволили проследить влияние длительности механообработки на температуру начала окисления порошков (рис. 2).

Проведенные эксперименты позволяют заключить, что механообработка смеси Zr и W_2B_5 в АГО-2У сопровождается механическим легированием циркония пентаборидом дивольфрама, а ее продолжительность оказывает влияние на свойства композита.

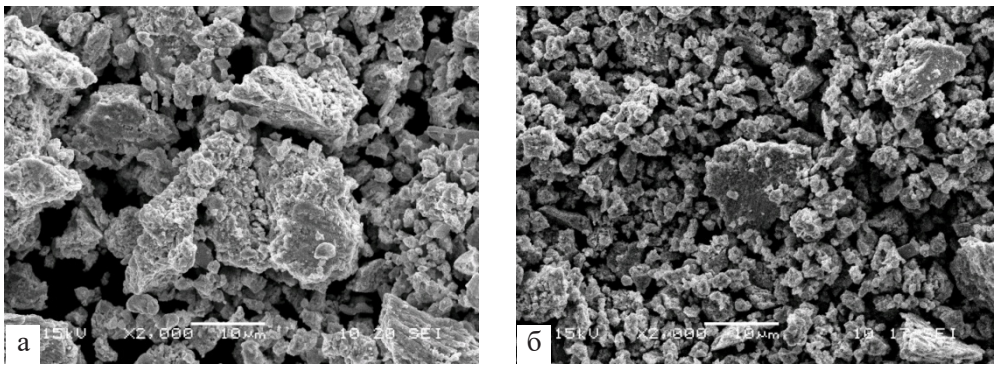


Рис. 1. *Микрофотографии смеси после механообработки в течение 3 (а) и 12 (б) минут*

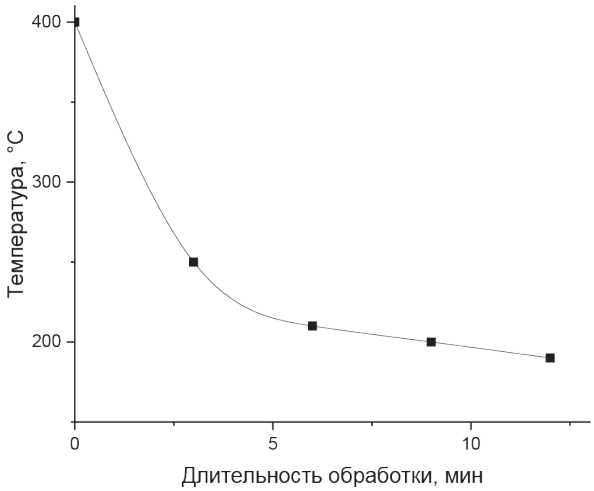


Рис. 2. *Влияние длительности механообработки смесей порошков на температуру начала их окисления*

Список литературы

1. *Whittaker M. L, Cutler R. A, Anderson P. E. // Materials Research Society Proceedings, 2012. – V. 1405. – № 11. – P. 169–174.*
2. *Hastings D., Schoenitz M., Dreizin E. L. // Journal of Energetic Materials, 2020. – V. 38. – № 2. – P. 142–161.*

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ВИСМУТА

М. О. Дударева
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Козлова
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
г. Москва, Ярославское шоссе, 26, modudareva@yandex.ru

В последние годы во всем мире растет обеспокоенность состоянием экологической обстановки, особенно в крупных городах и мегаполисах. Одним из вариантов решения данной проблемы можно считать фотокаталитические цементные материалы, способные окислять некоторые органические и неорганические вещества, токсичные для человека и животных (летучие органические соединения и оксиды азота). Наиболее распространенной фотокаталитической добавкой является наноструктурированный оксид титана в кристаллической модификации анатаз [1, 2].

Однако, оксид титана имеет ряд недостатков, что позволяет осуществлять поиск новых более эффективных фотокаталитических добавок. Например, способность проявлять фотокаталитическую активность только под воздействие УФ-излучения. Одним из вариантов такой добавки может служить ряд фотокаталитически активных соединений на основе оксидов титана и висмута [3, 4].

Образцы ультрадисперсных частиц соединения на основе системы TiO_2–Bi_2O_3 состава $Bi_4Ti_3O_{12}$ были получены при помощи классического керамического метода из соответствующих оксидов TiO_2 (ос.ч.) и Bi_2O_3 (99,99 %) и метода совместного осаждения (цитратного метода) из оксида висмута (99,99 %) и тетрахлорида титана (ос.ч). Для получения частиц добавки по второму способу оксид висмута растворяли в соляной кислоте, полученный раствор вносили в ледяной раствор лимонной кислоты, приливали по каплям раствор тетрахлорида титана. Полученный раствор упаривали на водяной бане до образования желтого гелеобразного остатка, который отжигали в муфельной печи при температуре 400 °C (15 мин), а затем прокаливали при температуре 700 °C (1 ч) до получения конечного продукта [5].

Далее полученные порошкообразные образцы испытывали на фотокаталитическую активность с помощью оценки разложения модельного органического красителя родамина Ж в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л при облучении под УФ лампой (λ = 253 нм), измеряя оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре.

В соответствии с полученными результатами можно заключить, что фотокаталитическая активность добавки зависит от размера частиц: чем крупнее частицы, тем ниже их фотокаталитическая активность.

Полученные результаты позволяют заключить, что добавка на основе системы TiO_2–Bi_2O_3 может применяться в качестве фотокаталитически активного тонкодисперсного компонента для цементных систем и может наноситься на поверхность цементного материала в качестве финишного покрытия.

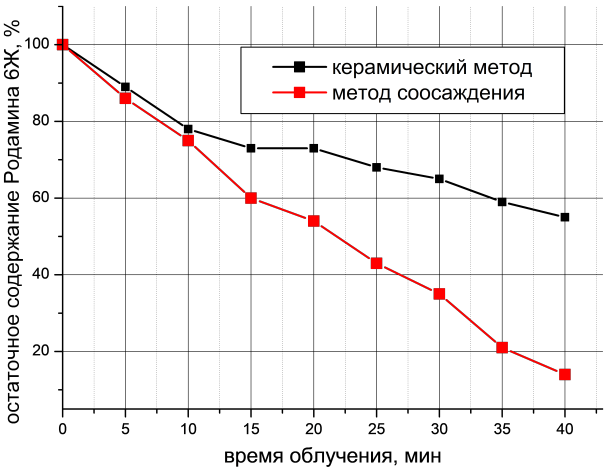


Рис. 1. *Остаточное содержание Родамина 6Ж (%) в зависимости от времени облучения (мин)*

Список литературы

1. *Falikman V., Vajner A. // Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction, 2015. – Vol. 7. – № 1. – P. 18–28.*
2. *Антоненко М. В., Огурцова Ю. Н., Строкова В. В., Губарева Е. Н. // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова, 2020. – № 3. – С. 16–25.*
3. *Yuan G., Zhang G., Li K., Li F., Cao Y., He J., Huang Z., Jia Q., Zhang S., Zhang H. Nanomaterials, 2020. – 10 (11) 2206. – P. 1–15.*
4. *Chen Z., Jiang H., Jin W., Shi Ch. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. – Vol. 180. – P. 698–706.*
5. *Dhage S. R., Khollam Y. B., Dhespande S. B., Potdar H. S., Ravi V. Materials Research Bulletin, 2004. – Vol. 39. – P. 1993–1998.*

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА АДГЕЗИИ МЕЖДУ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ И ЭЛАСТОМЕРОМ

А. А. Дьяконов[1,2], В. В. Винокуров[1], Н. Н. Лазарева[1], А. Г. Туисов[2], А. К. Кычкин[2]

[1]Северо-Восточный Федеральный Университет им. М. К. Аммосова
Якутск, ул. Кулаковского 46

[2]Федеральный Исследовательский Центр «Якутский Научный Центр СО РАН»
Якутск, ул. Петровского 2, afonya71185@mail.ru

При разработки многослойных композитов на основе термодинамически несовместимых полимеров большую актуальность приобретает задача по увлечении адгезии между материалами. Изготовление изделий из резиновой смеси и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) осуществляется методом горячего прессования в приблизительно одинаковом температурном диапазоне, что делает возможным их технологическое совмещение. Во время вулканизации резиновых смесей происходит образование трехмерной сетчатой структуры между макромолекулами каучука по разным механизмам в зависимости от применяемой вулканизационной группы [1]. Катализатором ускоряющей процесс образования поперечных связей являются ускорители вулканизации. Из работ известно [2], что полиэтилен также мо-

жет вступать в реакции с серой при введении ускорителей вулканизации под воздействием температуры. На основе данных исследований предполагается гипотеза о влиянии ускорителей вулканизации на прочность адгезионного соединения между эластомерами и СВМПЭ.

Объектом исследования является двухслойный полимерный композиционный материал на основе бутадиен-нитрильного эластомера и СВМПЭ в зависимости от ускорителей вулканизации – 2-меркаптобензотиазол (МБТ), дифенилгуанидин (ДФГ), сульфенамид Ц.

В качестве эластомерной матрицы рассматривались резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 АМН (Сибур, Россия) с содержанием 17–20 % нитрила акриловой кислоты.

Изготовление двухслойного материала на основе СВМПЭ и эластомера производится в 4 стадии: формавание порошка СВМПЭ, укладка резиновой смеси поверх формованного СВМПЭ, совместное грячее прессование, охлаждение в прессе до 80 °С.

На рисунке 1 приведена диаграмма адгезионной прочности соединения СВМПЭ с бутадиен-нитрильными эластомерами в зависимости от содержания в вулканизующей группе МБТ, сульфенамида Ц, ДФГ и МБТ+ДФГ.

В процессе испытания образцов на расслоение наблюдалось два вида виды разрушения – адгезионный, разрушение происходило по границе взаимодействия, и когезионный, когда прочность соединения на межфазной границе между материалами превышало прочность эластомера. Наибольшей адгезионной прочностью соединения между слоями эластомера и СВМПЭ обладает композиция, которая содержит в резиновой смеси два ускорителя вулканизации МБТ+ДФГ. Композит содержащей сульфенамид Ц обладает прочностью соединения немного меньше чем у композита с бинарным содержанием ускорителей вулканизации. Наименьшей прочностью соединения обладает образец в составе которого содержится ДФГ. При испытании на расслоении образцов с сульфенамидом Ц и МБТ+ДФГ наблюдается когезионное разрушение проходящая по эластомеру, у образцов, содержащих МБТ и ДФГ расслоение носит адгезионный характер и проходит по границе взаимодействия, что указывает на низкое адгезионную прочность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации НИР по ГЗ № FSRG-2023–0010 и № FWRS-2022-0001.

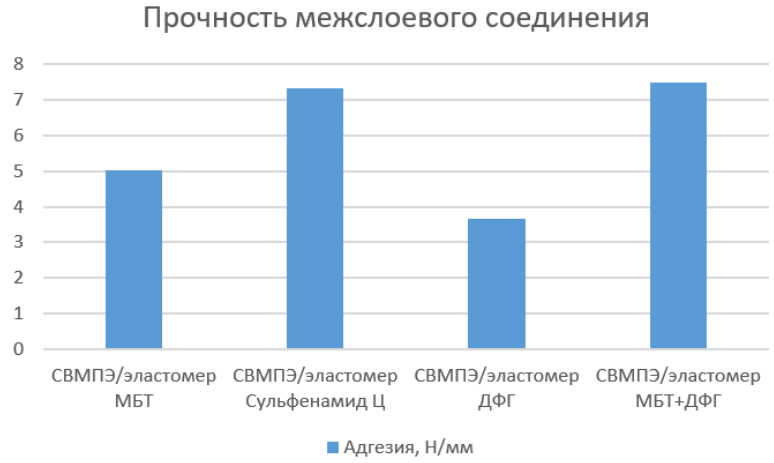


Рис. 1. *Диаграмма адгезионной прочности: СВМПЭ/БНКС-18 с МБТ; СВМПЭ/БНКС-18 с сульфенамидом Ц; СВМПЭ/БНКС-18 с ДФГ; СВМПЭ/БНКС-18 с МБТ+ДФГ*

Список литературы

1. *Шашок Ж. С., Усс Е. П. Технология эластомерных материалов. Ингредиенты резиновых смесей. – Минск: БГТУ, 2019. – 111 с.*
2. *Карасева Ю. С., Башкатова Т. В., Черезова Е. Н., Хусаинов А. Д. // Вестник Казанского технологического университета, 2006. – № 5. – С. 57–62.*

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Е. А. Ёлтышева[1], Е. А. Авилова[1], М. А. Заикина[1], Д. А. Синев[1],
В. А. Домакова[1], А. Ю. Шишов[2], Е. М. Хайруллина[2], И. И. Тумкин[2]
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Д. А. Синев

[1]Университет ИТМО
Санкт-Петербург, Россия

[2]СПбГУ
Санкт-Петербург, Россия

Метод осаждения металлов из растворов посредством запуска процессов воздействием лазерным излучением позволяет формировать на поверхности диэлектриков токопроводящие структуры. Метод позволяет варьировать геометрические, химические и физические характеристики получаемых структур посредством таких особенностей прямой лазерной записи, как локальность и высокие температурные градиенты. Метод позволяет использовать в качестве подложек как различные стекла, так и в том числе гибкие полимерные и композитные материалы, что доказывает перспективность его использования в создании электроники, в том числе и гибкой, включая различного рода сенсоры и детекторы для анализа. Однако на данный момент характерными скоростями формирования структур вышеназванным методом являются десятки микрометров [1, 2]. Недостатком также является недостаточная точность записи, а также малая адгезия получаемых структур к подложке, что значительно повышает требования к последующей обработке получаемых структур. Также в настоящий момент установки для реализации технологического процесса являются лабораторными, а не промышленными, что затрудняет трансфер технологии на производство.

В настоящем исследовании для реализации метода был использован лазерный комплекс МиниМаркер 2 на базе импульсного иттербиевого волоконного лазера (λ = 1070 нм). Путем регулирования параметров лазерного воздействия были подобраны оптимальные режимы обработки. Был подобран режим предварительного структурирования поверхности оптически прозрачной акцепторной подложки методом лазерно-индицированной микроплазмы [3]. Полученные структуры были исследованы с применением электронной, оптической и атомно-силовой, а также рентгеновской и энергодисперсионной спектроскопий.

В настоящей работе предложена возможность активации акцепторной подложки за счёт предварительной модификации методом ЛИМП. Модификация поверхности позволяет повысить эффективность осаждения за счёт формирования развитой поверхности, предположительно выступающей в качестве центров кристаллизации меди. Было предложено добавление вспомогательного стекла в схему осаждения для улучшения качества записи за счёт поверхностного натяжения растворителя и меньшего контакта с атмосферой, во избежание окисления меди. Были изучены процессы организации лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур на поверхности сформированных треков, были исследованы возможности их применения. Записанные структуры характеризуются высокой адгезией к подложке, на которую происходит осаждение, а также высоким содержанием металлической меди (70–98 %). Геометрические параметры структур, доступных для нанесения, ограничены только областью обработки. Эффективная скорость записи была увеличена до 6,5 мм/с, что позволяет повысить востребованность исследуемого метода для задач электроники.

Работы выполнены при финансовой поддержке РНФ (грант 21-79-10241). Е.А.А., Е.А.Е. и З.М.А. благодарят Физико-технический факультет Университета ИТМО за поддержку научных и исследовательских проектов студентов в рамках гранта НИРМА. Коллектив авторов благодарит Научный парк СПбГУ, а именно Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Список литературы

1. *Shishov A., Gordeychuk D., Logunov L., & Tumkin I. (2019). High rate laser deposition of conductive copper microstruc-tures from deep eutectic solvents. Chemical Communications.*
2. *Cai Z., Zeng X., & Liu J. (2010). Laser Direct Writing of Conductive Silver Film on Polyimide Surface from Decomposition of Organometallic Ink. Journal of Electronic Materials, 40 (3), 301–305.*
3. *Shkuratova V. A., et al. Rapid fabrication of spiral phase plate on fused silica by laser-induced microplasma // Applied Physics B: Lasers and Optics, 2020. – Vol. 126. – № 4. – P. 61.*

ТГ/ДСК И ТГ(М) АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В α-Fe_2O_3 ПРИ ЕГО МЕХАНИЧЕСКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В. Д. Елькин, Е. Н. Лысенко
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Лысенко

Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30, Lenin Avenue, vde2@tpu.ru

Оксид железа, α-Fe_2O_3, технологически важный материал, который широко используется в качестве исходного порошка для получения ферримагнитных соединений и т. д. [1]. Ранее показано, что α-Fe_2O_3 может частично или полностью претерпевать фазовые трансформации в Fe_3O_4 при механической обработке в шаровых мельницах в зависимости от режимов измельчения [2]. Последний в свою очередь рассматривается как весьма перспективный материал для нового поколения биосенсоров, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, а также в качестве магнитного носителя информации, пигмента, химического катализатора.

Целью настоящей работы являлось изучение методом термического анализа фазовых преобразований в α-Fe_2O_3 при его механическом измельчении в шаровой мельнице отечественного производства АГО-2С.

Механическая обработка проводилась с использованием стальных шаров (6 мм в диаметре) при различных режимах, включая время (до 120 минут) и среду измельчения (вода, изопропиловый спирт, воздух), а также скорость вращения стаканов (1290, 1820, 2220 об/мин). Полученные образцы исследовались методом синхронного термического анализа на термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия) с чувствительностью 0,1 мкг. Нагрев и охлаждение образцов проводилось на воздухе от 10 до 50 °С/мин до 800 °С. Для обработки результатов использовалось программное обеспечение Netzsch Proteus Analysis.

Формирование магнетитовой фазы контролировалось с помощью термомагнитометрического анализа, позволяющего определять температуру Кюри магнитного материала, который более детально описан в [3]. Для этого 2 постоянных магнита, создающих поле 5 Э, были присоединены снаружи к зоне измерений. Измерение проводилось в азотной атмосфере для предотвращения окисления порошка в ходе нагрева.

Установлены закономерности фазовых преобразований в α-Fe_2O_3 в зависимости от режимов обработки. Подтверждена возможность осуществления частичной или полной фазовой трансформации α-Fe_2O_3 в Fe_3O_4 в ходе механической обработке в шаровой мельнице АГО-2С при определенных режимах. Показано, что значительные фазовые превращения α-Fe_2O_3 → Fe_3O_4 во время измельчения гематита происходят при высокой скорости вращения стаканов. При этом с увеличением времени обработки концентрация фазы магнетита увеличивается. Среда обработки также играет решающее значение в фазовой трансформации исходного оксида железа. Формирование Fe_3O_4 подтверждается полученным значением температуры Кюри ~565 °С, соответствующим литературному источнику [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Список литературы

1. *Lysenko E. N., Nikolaev E. V., Surzhikov A. P., Nikolaeva S. A. Kinetic analysis of lithium-titanium ferrite formation from mechanically milled reagents. Material Chemistry and Physics, 2020. – 239: 122055.*
2. *Velásquez A. A., Marín C. C., Uquijo J. P. Synthesis and characterization of magnetite-maghemite nanoparticles obtained by high-energy milling method. J Nanopart Res., 2018. – 20: 72.*
3. *Astafyev A. L., Lysenko E. N., Surzhikov A. P., Nikolaev E. V., Vlasov V. A. Thermomagnetometric analysis of nickel-zinc ferrites. J Therm Anal Calorim, 2020. – 142: 1775–1781.*
4. *Levy D, Giustetto R, Hoser A. Structure of magnetite (Fe_3O_4) above the Curie temperature: a cation ordering study. Physics and Chemistry of Minerals, 2012. – 39: 169–176.*

ЭФФЕКТ АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) В ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛАХ

Н. А. Жарская, Ю. Р. Шакирова, П. С. Челушкин
Научный руководитель – к.х.н., ассистент А. И. Соломатина

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Санкт-Петербург, Россия, st087745@student.spbu.ru

Генерация излучения металлоорганических комплексов в ближней ИК области спектра, вызванная их агрегацией, является перспективным подходом к получению люминесцентных биосенсоров.

При агрегации циклометаллированных комплексов золота (III) реализуются специфические межмолекулярные взаимодействия металлоцентров. Это приводит к изменению природы излучательного возбужденного состояния молекул и разгоранию фосфоресценции [1] в красной и ближней инфракрасной области спектра, что делает такие соединения крайне перспективными для биологических исследований *in vivo* [2]. Гидрофобное ядро полимерных мицелл может служить своеобразной матрицей, способствующей эффективной агрегации комплексов. Кроме того, встраивание молекул люминофора в такие наночастицы обеспечивает его эффективную стабилизацию в водной фазе и защиту от нежелательных контактов с биомолекулами.

В данной работе были получены мицеллы на основе амфифильного блок-сополимера капролактона и этиленгликоля (PCL-*b*-PEG), загруженные синтезированным фосфоресцентным комплексом золота (III) **(CN5)Au(C1)2**, методом замены растворителя с последующим диализом (Рисунок 1, А). Изучены фотофизические свойства как исходного комплекса, так и полученной мицеллярной дисперсии **(CN5)Au(C1)2@БС**: измерены спектры поглощения, возбуждения и люминесценции, а также квантовые выходы люминесценции методом сравнения со стандартом. Для оценки применимости полученного фосфоресцентного зонда в биологических исследованиях были измерены гидродинамические радиусы R_h мицелл методом динамического рассеяния света (ДРС) и проведён МТТ-тест на цитотоксичность по отношению к клеточной линии CHO-K1.

Полученные мицеллы проявляют интенсивную фосфоресценцию, которая существенно сдвинута в ближнюю инфракрасную область спектра по сравнению с люминесценцией разбавленного раствора комплекса за счет агрегации люминофора в ядрах полимерных мицелл (Рисунок 1, Б). Форма спектра люминесценции мицелл отличается от спектра раствора неагрегированного комплекса и похожа на форму спектра комплекса в твердой фазе, что может говорить об аналогичной упаковке молекул комплекса при агрегации. При агрегации молекул комплекса в мицеллах существенно возрастают квантовые выходы люминесценции от < 0,1 % до 3 % и 5 % в аэрированном и дегазированном состояниях соответственно. Результаты ДРС свидетельствуют о достаточно компактной структуре мицелл (R_h = 23 нм), что позволяет предположить возможность их эффективной интернализации в клетки. МТТ-тест продемонстрировал низкую

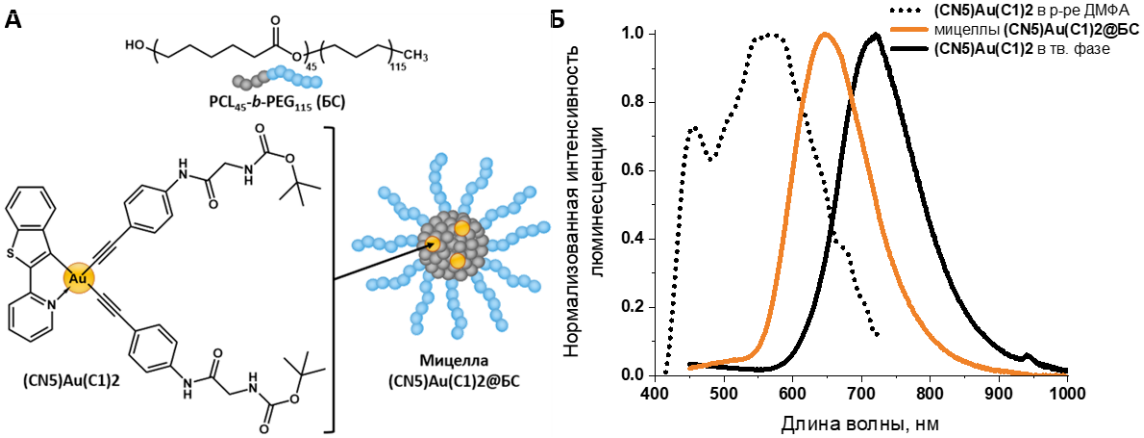


Рис. 1. *А. Химические структуры комплекса **(CN5)Au(C1)2** и блок-сополимера **PCL-b-PEG**, схематическое изображение блок-сополимерной мицеллы **(CN5)Au(C1)2@БС**; Б. Спектры люминесценции комплекса **(CN5)Au(C1)2** в растворе ($5 \cdot 10^{-6}$ М) и твёрдой фазе и водной дисперсий мицелл **(CN5)Au(C1)2@БС**, $\lambda_{возб.}$ = 355 нм*

цитотоксичность как незагруженных, так и загруженных комплексами мицелл.

Работа поддержана грантами РФФИ-MOST № 20-53-S52001 и РНФ № 23-13-00259. Автор благодарен Научному парку СПбГУ: РЦ магнитно-резонансных (МРМИ), Оптических и лазерных методов исследования (ОЛМИВ), Методов анализа состава вещества (МАСВ) и Диагностики функциональных материалов (ДФММФН).

Список литературы

1. *Zhang J. et al. High-Performance Ketone Sensing in Vapor Phase Enabled by o -Carborane-Modified Cyclometalated Alkynyl-Gold(III) Complex-Based Fluorescent Films // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021. – Vol. 13. – № 4. – P. 5625–5633.*
2. *Weissleder R. A clearer vision for in vivo imaging: Progress continues in the development of smaller, more penetrable probes for biological imaging // Nat. Biotechnol, 2001. – Vol. 19. – № 4. – P. 316–317.*

БЕНЗОДИТИОФЕНСОДЕРЖАЩИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

А. Н. Живчикова[1], И. Е. Кузнецов[2], М. М. Теплякова[1], М. В. Гапанович[2], М. Е. Сидельцев[2], А. В. Аккуратов[2]

[1]Сколковский институт науки и технологий
143026, Москва, ул. Нобеля д.3

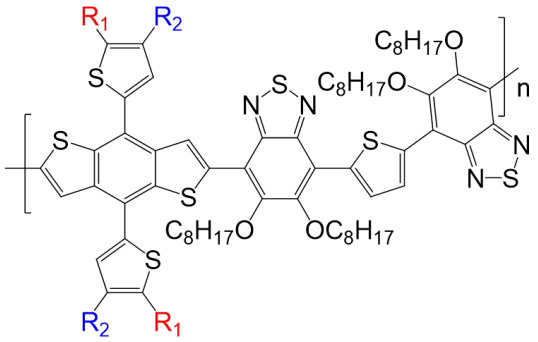
[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова д. 1, kusnetsovilja@gmail.com

Необходимость перехода к альтернативным источникам энергии привело к созданию новых видов устройств таких как органические солнечные батареи (ОСБ) [1] и перовскитные солнечные батареи (ПСБ). Ключевую роль в этих устройствах играют сопряженные полимеры, выступающие в роли полупроводниковых материалов р-типа и обеспечивающие преобразование света в электрон-дырочные пары или экстракцию определенного типа зарядов из перовскитного фотоактивного слоя [2]. Сопряженные полимеры на основе бензодитиофена являются одними из перспективных материалов для создания эффективных устройств органической электроники [3]. Плоская и жесткая структура блока способствует получению планарных по-

лимеров с высокой степенью сопряжения и высокими зарядово-транспортными характеристиками [4].

В данной работе была получена группа сопряженных полимеров на основе бензодитиофена (Рисунок 1). Были исследованы оптоэлектронные свойства полимеров и проведена оценка их потенциала в качестве зарядово-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях. В предварительных экспериментах была достигнута эффективность преобразования света ~17 %. Дальнейшая оптимизация режимов формирования дырочно-транспортного материала и оптимизация межслоевых границ позволит существенно повысить достигнутые показатели.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования и выполнена в рамках госзадания № 122111700041-8.



P1: R_1= R_2 = *н*-децил;
P2: R_1= 2-этилгексил, R_2 = метокси;
P3: R_1= триизопропилсилил, R_2 =H

Рис. 1. *Структуры сопряженных полимеров, полученных в этой работе*

Список литературы

1. *Wei Y., Chen Z., Lu G., Yu N., Li C., Gao J., Gu X., Hao X., Lu G., Tang Z., Zhang J., Wei Z., Zhang X., Huang H. // Advanced Materials, 2022. – 34. – 33. – 2204718.*
2. *Aryal U. K., Ahmadpour M., Turkovic V., Rubahn H-G., Di Carlo A., Madsen M. // Nano Energy, 2022. – 94. – 106833.*
3. *Jing Y., Zhu X., Maier S., Heine T. // Trends in Chemistry, 2022. – 4. – 792–806.*
4. *Zheng B., Huo L., Li Y. // NPG Asia Mater, 2020. – 12. – 3.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОПРОМОТОРОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ГИДРАТОВ МЕТАНА

П. Жингель, G. Pandey
Научный руководитель – к.т.н., и.о. директора ИКЗ ТюмНЦ СО РАН Н. С. Молокитина
Институт криосферы земли Тюменского научного центра СО РАН
625026, polinazhingel@gmail.com

В настоящее время особенно актуален вопрос разработки новых технологий транспортировки и хранения природного газа в Арктике, которые не будут оказывать пагубное влияние на арктические экосистемы. Благодаря свойству газовых гидратов оставаться стабильными при атмосферном давлении и отрицательной температуре [1], перевод газа в твердое гидратное состояние с целью транспортировки и хранения природного газа является перспективным, особенно при разработке газовых месторождений в Арктике.

Гидраты метана являются кристаллическими соединениями, образованными молекулами воды, связанных водородными связями, и молекулами метана, заключенных в полости клатратной решетки, при определенных термобарических условиях. Один объем газового гидрата может содержать до 170–180 объемов природного газа (н.у.) [2]. Однако, из-за низкой скорости достижения максимальной конверсии воды в гидрат, технология отверждения природного газа с целью транспортировки и хранения не реализуется в РФ. Для увеличения скорости гидратообразования используют следующие методы: модификация реакторов, использование мелкодисперсных систем и добавка промотирующих агентов.

В качестве промоторов гидратообразования могут быть использованы аминокислоты, соли,

полимеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и др. Большую эффективность использования в качестве промотора гидратообразования продемонстрировал ПАВ додецилсульфат натрия (SDS). Впервые механизм действия SDS на кинетику гидратообразования был исследован и подробно описан в работе [3].

В настоящей работе было исследовано промотирующее влияние соевого лецитина на гидратообразование метана. Соевый лецитин – ПАВ; пищевая добавка, получаемая экстракцией соевых бобов. В таблице 1 представлены степени конверсии воды, перешедшей в гидрат метана за 400 минут. Массовые концентрации растворов соевого лецитина и SDS от 0,1 до 4 % и 0,1 % соответственно. Дистиллированная вода (ДВ) была использована в качестве эталонного значения. Эксперимент по формированию гидрата метана из раствора соевого лецитина для каждой концентрации повторялся не менее 3 раз при начальном давлении 5 МПа и температуре 1 °С.

В результате можно заключить, что наилучший результат для жидких растворов соевого лецитина соответствует гидратообразованию из раствора с массовой концентрацией 0,5 %, для которой максимальная степень конверсии воды в гидрат метана –78 %. При образовании гидрата метана из ДВ и раствора SDS степень конверсии воды в гидрат составляет 12 % и 82 % соответственно. Следовательно, можно сделать вывод, что соевый лецитин существенно ускоряет процесс гидратообразования метана по сравнению с образованием гидрата из чистой воды. Степень перехода воды в гидрат метана из раствора SDS несколько больше, чем из раствора соевого лецитина с массовой концентрацией 0,5 %, но соевый лецитин является природным биодеградируемым ПАВ, а SDS – синтетическое токсичное вещество (3 класс опасности).

В результате проведенных исследований можно заключить, что соевый лецитин является перспективным для использования в качестве промотора гидратообразования метана.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122011400146-6.

Таблица 1. Степень конверсии воды в гидрат метана. Начальные условия гидратообразования: давление 5 МПа; температура 1 °С

Среда	Массовая концентрация, %	Степень конверсии воды в гидрат метана за 400 мин, %
Соевый лецитин	0,1	11
	0,25	19,86
	0,4	68
	0,5	78
	0,6	26
	1	40
	2	6,95
	3	7,74
	4	8,39
SDS	0,1	82
ДВ	–	12

Список литературы

1. *Dongsheng, B. // Scientific reports, 2015. – № 5. – 13 p.*
2. *Истомин В. А. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.*
3. *Кутергин О. Б. // Доклады академии наук, 1992. – Т. 323. – № 3. – С. 549–553.*

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА Fe_3O_4/Ni-$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1) КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАГНИТНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. К. Жуманьязова, О. Е. Козина, Л. А. Максимова
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» М. А. Викулова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, zhumanyazovaa@gmail.com

Фотокатализ представляет собой быстро развивающийся и широко исследуемый процесс, имеющий разнообразный спектр применения.

В рамках данной работы в качестве перспективного аналога известным полупроводниковым фотокатализаторам и активного компонента нанокомпозита исследован полититанат калия, характеризующийся химической формулой $K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1) [1].

Для изменения ширины запрещенной зоны и смещения рабочей области фотокатализатора в видимую часть спектра солнечного излучения полититанат калия модифицирован никелем по растворной технологии. Для этого суспензия $K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1), с концентрацией 10 г/л, обработана в водном растворе $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, с концентрацией 2 г/л, при pH ≈ 6,5 и постоянном перемешивании в течение 4 часов с последующей промывкой и сушкой.

Простым и удобным способом отделения наноразмерного порошка от водной фазы после фотокаталитической обработки выступает магнитная сепарация, которая может быть реализована при нанесении на поверхность модифицированного полититаната калия магнетита Fe_3O_4, синтезированного методом соосаждения из раствора, содержащего ионы $Fe^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$, раствором NH_4OH до pH = 10–11.

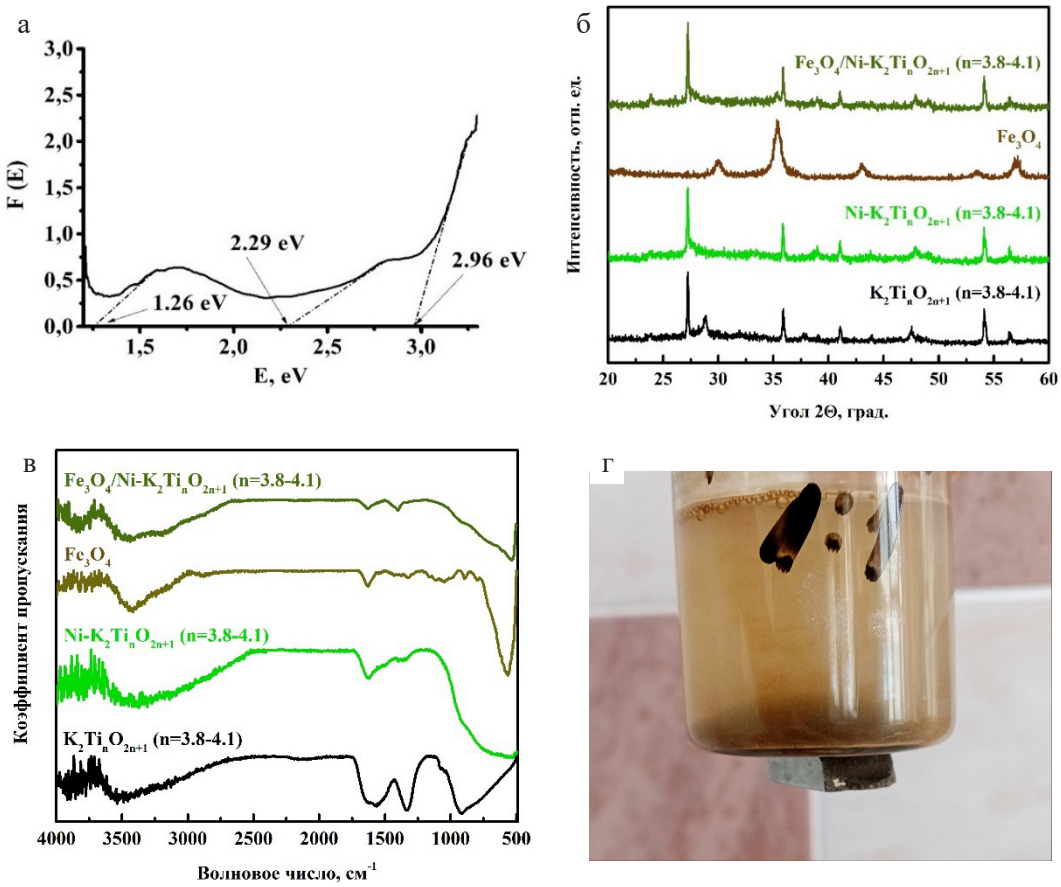


Рис. 1. *Спектр функции Кубелки-Мунка для Ni–$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (А), рентгеновские дифрактограммы (Б) и ИК-спектры пропускания (В) синтезированных образцов и фото нанокомпозита Fe_3O_4/Ni–$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1), притягиваемого внешней магнитной силой (Г)*

Ширина запрещенной зоны Ni–$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1) оценена по спектру диффузного отражения методом Кубелки-Мунка (рис. 1А). Образец характеризуются тремя значениями энергии оптически индуцированных переходов (E_g):

- E_{g1} = 1,26 еВ – характерно для β-NiOOH;
- E_{g2} = 2,29 еВ – может быть отнесено к Ni–$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1);
- E_{g1} = 2,96 еВ – присуще исходному $K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1).

Согласно результатам рентгеновского фазового анализа (рис. 1Б), исходный ($K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1)) и модифицированный (Ni–$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1)) полититанат калия содержат фазу TiO_2 в модификации анатаз как структурную единицу полититаната калия. Синтезированный Fe_3O_4 не содержит примесных кристаллических фаз. Дифрактограмма полученного нанокомпозита включает совокупность рефлексов, характерных для каждого отдельного компонента.

На ИК-спектрах (рис. 1В) наблюдаются полосы пропускания, которые можно отнести к валентным колебаниям групп ОН и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды (3400–3600 $см^{-1}$), а также различным модам колебаний Ti–O–Ti (1200–1600 $см^{-1}$) и Me–O (500–850 $см^{-1}$).

На фотографии (рис. 1Г) видно, что синтезированный нанокомпозит Fe_3O_4/Ni–$K_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3,8–4,1) обладает магнитными свойствами.

Список литературы

1. *Tretyachenko E. V., Gorokhovsky A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E. // Particuology, 2014. – V. 17. – P. 22–28.*

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИД-ФОСФАТА ВАНАДИЯ-НАТРИЯ И АМОРФНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ ИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Н. И. Зайцев, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, В. Г. Курявый, А. Г. Завидная, А. Ю. Устинов, С. В. Гнеденков

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, zaitcev.ni@ich.dvo.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной технологией для создания систем хранения электроэнергии нового поколения. Принцип работы этих аккумуляторов тот же, что и у литий-ионных. Среди основных преимуществ – дешевизна (натрий является шестым по распространенности химическим элементом на планете, а стоимость Na_2CO_3 как минимум в 30 раз меньше, чем Li_2CO_3) и доступность основных компонентов (при условии разумного подхода к вопросу подбора материалов электродов). С учетом ограничений, определяемых свойствами натрия, НИА, как ожидается, смогут быть задействованы как накопители энергии от возобновляемых источников, в качестве систем автономного и резервного электроснабжения, а также для питания силовых установок в транспорте. Одной из главных задач, стоящих сегодня перед разработчиками НИА, является подбор материалов для электродов, способных обеспечить необходимые рабочие показатели (емкость, потенциал, циклический ресурс), характеризующихся нетоксичностью и безопасностью в ходе эксплуатации при сохранении преимуществ в ресурсно-компонентной и экономической плоскостях. Среди перспективных материалов на роль катодов для НИА выделяются фторид-фосфаты ванадия-натрия (NVPF). Эти соединения имеют структуру типа НАСИКОН (NASICON), что обеспечивает высокую ионную проводимость. Важным представителем данной группы веществ является $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, имеющий сравнительно высокие рабочие показатели в НИА (удельная энергоемкость равна 500 Вт·ч/кг, что близко к таковой для $LiFePO_4$ – 530 Вт·ч/кг), синтез которого довольно прост в реализации,

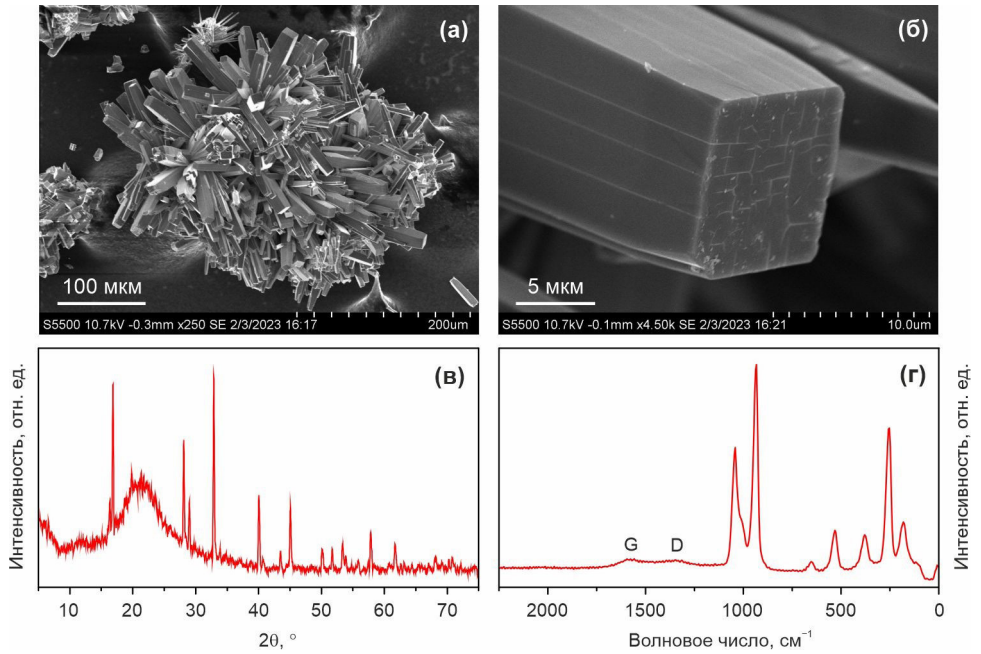


Рис. 1. *СЭМ-изображения поверхности частиц (а, б), рентгеновская дифрактограмма (в) и спектр комбинационного рассеяния света (г) для композиционного материала на основе* $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ *и аморфного углерода*

не требует сложного оборудования и дорогостоящих реактивов. Основным недостатком фторид-фосфата ванадия(III)-натрия является низкая электронная проводимость (~10–12 См/см). К зарекомендовавшим себя способам решения этой проблемы относится создание композиций с электропроводящими углеродными материалами, например, за счет смешения с органическими соединениями (с последующим отжигом), углеродными нанотрубками или графеном.

В данной работе разработан метод одностадийного синтеза композиционного материала на основе $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ и аморфного углерода. Композит получен гидротермальным способом. В роли углеродного прекурсора выступала щавелевая кислота. Синтезированный продукт имеет сложную морфологию с иерархической организацией и состоит из микроразмерных агломератов в форме цветков (рис. 1а), сконструированных из микрочастиц, имеющих вид параллелепипеда, с размерами 7–8 × 7–8 × 30–40 мкм (рис. 1б). На дифрактограмме материала (рис. 1в) преобладают рефлексы, отвечающие фазе $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ с тетрагональной симметрией (пр. гр. $P4_2/mnm$, a = 9,047 Å, c = 10,705 Å). Кроме этого, присутствует размытый пик при ~21° от углерода с аморфной структурой. Эти данные согласуются с результатами методов энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На спектре комбинационного рассеяния света исследуемого образца (рис. 1г) наблюдаются пики D и G, что также подтверждает наличие в нем углеродной фазы.

СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОДИТИОФЕНА И ПИРАЗИНА КАК ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Д. С. Заморецков[1,2], А. Н. Живчикова[1,3], И. Е. Кузнецов[1], М. М. Теплякова[3], А. Ф. Ахкямова[1,6], М. В. Гапанович[1], Д. А. Иванов[1,4,5], А. В. Аккуратов[1]
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. В. Клюев

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект акад. Семенова, д. 1, davlad032200@gmail.com

[2]Ивановский государственный университет
153025, Ивановская обл., г. Иваново, ул. Ермака, д.39

[3]Сколковский институт науки и технологий
121205, г. Москва, ул. Большой бульвар, 30

[4]Institut de Sciences des Mate´riaux de Mulhouse (CNRS UMR 7361)
Universite´ de Haute Alsace, France

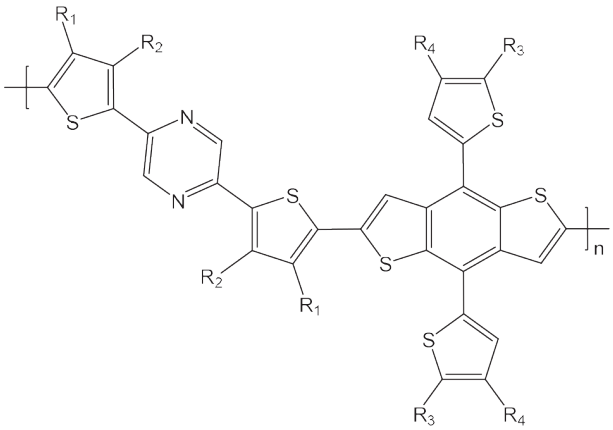
[5]Научно-технологический университет «Сириус»
354340, Краснодарский край, федеральная территория «Сириус», пгт. Сириус, Олимпийский пр., д. 1

[6]МГУ имени М. В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1

Солнечные батареи (СБ) на основе перовскитоподобных материалов приковывают все больше внимания со стороны научного сообщества. Известно, что рекордная эффективность преобразования света традиционных и тандемных солнечных элементов составляет около 30%. Этот показатель был достигнут в результате многолетнего труда большого числа исследователей по оптимизации архитектуры СБ. Прогресс в росте КПД в ячейках на основе перовскитов (ПСБ) можно назвать взрывным: с 3,8 % в 2009 году до ~26 % к 2021 году. К тому же, ПСБ имеют целый ряд преимуществ перед кремниевыми аналогами: легкость, гибкость и простота изготовления методами печати [1], что делает их основными конкурентами кремниевым технологиям.

Однако, перовскитные материалы не лишены недостатков. Основной проблемой данных материалов является их низкая устойчивость по отношению к влаге и кислороду. Это обстоятельство значимо ограничивает срок службы ПСБ. Решением этих проблем может стать использование зарядово-транспортных материалов на основе сопряженных полимеров. Так, применение полупроводниковых полимеров p и n типа в ПСБ обеспечивают не только улучшенную экстракцию и транспорт носителей зарядов, благоприятствующих повышению эффективности, но и препятствуют деградации элемента за счет удержания продуктов распада перовскита, которые вне рабочего режима элемента способны к обратимой реакции и восстановлению активного материала [2].

В настоящей работе были получены новые сопряженные полимеры **P1** и **P2** на основе бензодитиофена и пиразина (рисунок 1) в качестве дырочно-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей.



P1: R_1=2-ethylhexyl; R_2=R_4=H; R_3=triisopropylsillyl
P1: R_1=R_4=H; R_2=2-ethylhexyl; R_3=triisopropylsillyl

Рис. 1. *Сопряженные полимеры P1 и P2*

Оптическая ширина запрещенной зоны соединений **P1** и **P2** была оценена на основе полученных спектров поглощения пленок полимеров и составила 2,12 эВ и 2,11 эВ, соответственно. Энергетические уровни ВЗМО и НСМО были оценены согласно полученному потенциалу окисления из ЦВА анализа и составили для **P1**

–5,14 эВ и –3,02 эВ, для **P2** –5,14 эВ и –3,03 эВ. По совокупности оптоэлектронных свойств оба материала могут выступать в роли транспортных материалов. В настоящее время идут испытания данных полимеров в составе фотопреобразователей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания 122111700041-8.

Список литературы

1. *Zhang P., Li M. and Chen W.-C. (2022) A Perspective on Perovskite Solar Cells: Emergence, Progress, and Commercialization. Front. Chem. 10:802890.*
2. *Lozhkina O. A., Miyasaka, Microstructural analysis and optical properties of the halide double perovskite $Cs_2BiAgBr_6$ single crystals, Chem. Phys. Lett. 694 (2018) 18e22.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА АГРЕГАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Д. О. Зеленцов[1], Ю. Ю. Петрова[1], А. В. Коробкин[1], А. А. Иванова[1,2], А. Н. Черемисин[1,2], И. И. Шаненков[3,4], А. А. Сивков[4]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Ю. Петрова

[1]Сургутский государственный университет
628400, г. Сургут, пр. Ленина, 1, zelentsov_do@surgu.ru

[2]Сколковский институт науки и технологий
121205, г. Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1

[3]Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6

[4]Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

В связи с сокращением запасов традиционных источников углеводородов растет актуальность вопросов разработки нетрадиционных месторождений нефти и развития химических методов увеличения нефтеотдачи (ХМУН) [1].

В ХМУН активно применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ) и полимеры, которые снижают межфазное натяжение между нефтью и водой или уменьшают коэффициент подвижности, соответственно [2]. Однако их использование ограничено значительной адсорбцией и удержанием в пласте, способностью к термическому разложению, а также высокой ценой. По этой причине применение ПАВ и полимеров ограничено в разработке, например, сланцевых месторождений, характеризующихся высокой пластовой температурой и низкой проницаемостью.

В последнее время активно развиваются ХМУН, совмещающие использование ПАВ и наноразмерных материалов, которые могут компенсировать эти проблемы. Особое внимание уделяют оксидным наночастицам, например, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 и др. по причине их меньшего влияния на окружающую среду и большей доступности [3].

В данной работе исследовали влияние pH среды в широком диапазоне (1–12) на агрегацию наночастиц оксида титана в присутствии и отсутствие анионного ПАВ – додецилсульфата натрия (SDS). Наночастицы TiO_2 (смесь рутила, анатаза и фаз Магнелли) были получены методом плазмодинамического синтеза. Распределение частиц по размерам в 0,01 % дисперсиях как в отсутствие, так и в присутствии в 5 мМ SDS изучали методом динамического светорассеяния (DLS). Методом электрофоретического светорассеяния (ELS) измеряли дзета-потенциал приготовленных дисперсий для оценки стабильности полученных коллоидных систем.

Было показано, что агрегаты меньших размеров (200–300 нм) наночастицы TiO_2 образуют как в отсутствие, так и в присутствии SDS в области 5–7 pH (рис. 1). В сильно кислой (pH < 2,0) и сильно щелочной (pH > 11,0) средах происходит резкое укрупнение агрегатов наночастиц, что, по-видимому, связано с увеличением заряда их поверхности и межионными взаимодействи-

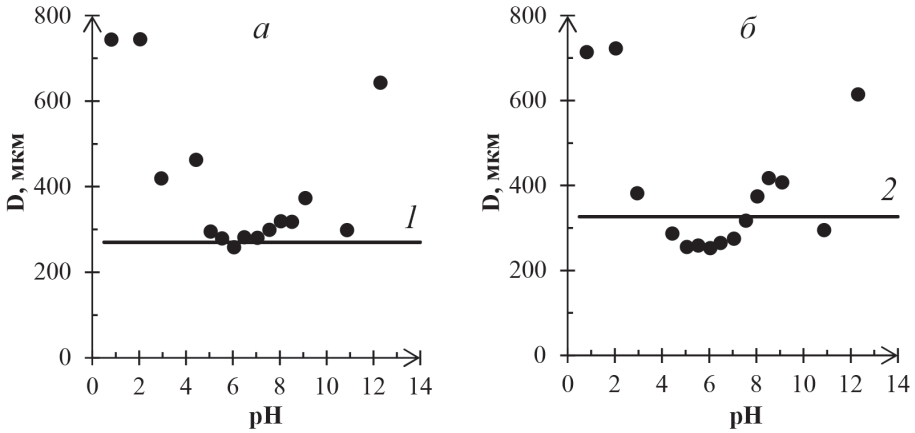


Рис. 1. *Зависимость медианных размеров частиц TiO_2 от pH: а – в отсутствие SDS, б – в присутствии SDS. 1 и 2 – медианные размеры частиц в воде*

ями в растворе, в т. ч. с молекулами анионного ПАВ. Отметим, что при модификации наночастиц в растворе 5 мМ SDS важно буферизовать систему в области pH 5,0–6,5 (рис. 1б), так как это приводит к уменьшению размеров агрегатов до ~250 нм по сравнению с ~325 нм в воде (рис. 1а).

Методом ELS было показано, что 0,01 % дисперсии наночастиц TiO_2 в диапазоне pH 4–12 имеют дзета потенциал от –44 до –65 мВ и, следовательно, стабильны. В присутствии 5 мМ SDS стабильность дисперсий в кислой среде (pH > 2,0) повышается, так как дзета-потенциалы снижаются до значений менее –30 мВ.

Исследования проведены при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от 04.09.2020 № 10-П-1308).

Список литературы

1. *Шпуров И. В. // Недропользование XXI век, 2015. – № 3. – С. 40–46.*
2. *Ngouangna E. N., Manan M. A., Oseh J. O. // J. Mol. Liq., 2020. – V. 315. – 47 p.*
3. *Venancio J. C. C., Nascimento R. S. V., Perez-Gramatges A. // J. Mol. Liq., 2020. – V. 308. – 7 p.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИИЗОЦИАНАТА КОБАЛЬТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Д. Н. Изварина, О. А. Финаева, А. В. Храменкова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132, ariskina.daria@mail.ru

В настоящее время возрастает интерес исследователей к созданию новых химических источников тока, которые сочетают в себе долговечность, высокие электрохимические показатели, а также обладают длительной циклической стабильностью и быстрыми процессами разряда – заряда.

К таким источникам тока относятся суперконденсаторы (СК), которые нашли широкое применение в промышленности, электронике, медицине и транспорте.

Наибольшее распространение в качестве электродных получили углеродные материалы, оксиды и гидроксиды металлов, полимеры, а также композиты на их основе, так называемые гибридные материалы, прежде всего органо-неорганические. Это позволяет создавать материалы с уникальными характеристиками за счет синергизма свойств составляющих их частей.

В качестве неорганической составляющей электродных материалов большой интерес представляют оксиды и гидроксиды кобальта и ни-

келя, так как они обладают достаточно низкой стоимостью и высокой теоретической емкостью. Однако к их недостаткам относятся низкая проводимость, обусловленная медленной диффузией ионов в объемной фазе. Одним из путей улучшения электрохимических характеристик оксидных соединения металлов является их совмещение с проводящими полимерами.

Хитозан, один из наиболее распространенных биополимеров, привлекает большое внимание исследователей благодаря уникальной структуре, широкой доступности, низкой стоимость.

Среди способов получения гибридных электродных материалов отдельное место занимает метод нестационарного электролиза, применение которого позволяет интенсифицировать процесс синтеза, а также отличается простотой реализации.

Цель работы – синтез гидроксиизоцианата кобальта на твердом носителе и исследование возможности его использования в качестве электродных материалов для суперконденсаторов с щелочным электролитом

Термостатированный электролизер с рабочим электродом, противоэлектродами и магнитной мешалкой использовали в качестве электрохимической ячейки. Рабочим электродом является нержавеющая сталь марки 08Х18Н10 размером 30 × 20 мм, противоэлектродами – никелевые пластины. В состав электролита входили соли кобальта и никеля поверхностно-активное вещество и пищевой водорастворимый хитозан. Время электролиза составило 60 мин, $j_k : j_a$ равно 1,65, температура 40 °С, pH электролита 2–3.

Элементный состав и морфологию гибридного материала исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30. Электрохимические характеристики разработанных материалов снимали на потенциостате Р-40Х в трехэлектродной ячейке, в водном растворе 2 М КОН относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl, 3,5 М KCl).

Основными элементами разработанного материала являются углерод, кислород, кобальт и никель.

Значение емкости гибридного материала составило 294; 344; 456 $Ф \cdot г^{-1}$ при скорости развертки потенциала 20; 10; 5 $мВ \cdot с^{-1}$, соответственно, а также 281; 327; 479 $Ф \cdot г^{-1}$ при плотности тока 3; 2; 1 $А \cdot г^{-1}$ соответственно.

Механизм переноса заряда при циклировании синтезированного электродного материала можно выразить следующим образом:

$$Co(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow CoOOH + H_2O + e^-$$

$$CoOOH + OH^- \leftrightarrow CoO_2 + H_2O + e^-$$

$$NiO + OH^- \leftrightarrow NiOOH + e^-,$$

что характерно для протекания фарадеевских процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Студенческий стартап» Фонда содействия инновациям.

Договор №159ГССС15-L/78896 от 23.08.2022.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Н. О. Ильина

Научный руководитель – старший преподаватель В. А. Кинев

Университет «Дубна»

141980, г. Дубна, Московской обл., ул.Университетская, 19, i1ina.nad@yandex.ru

Перовскитные квантовые точки (ПКТ) характеризуются яркой и узкой полосой фотолюминесценции с квантовым выходом, превышающим 90 %. Кроме того, существует возможность настройки спектрального диапазона длин волн возбуждения.

Как известно, при увеличении размера ПКТ полоса поглощения и пик флуоресценции соответственно смещаются в красную область, указывая на уменьшение ширины запрещенной зоны материала. Эта тенденция наблюдается для ПКТ $CsPbBr_3$ [2].

Как правило синее излучение обычно характерно для $CsPbCl_3$ или $CsPbBr_xCl_{(1-x)}$. Но при добавлении небольшого количества органических хлоридов аммония с короткой алкильной цепью можно получить $CsPbBr_3$, имеющие синее излучение [3].

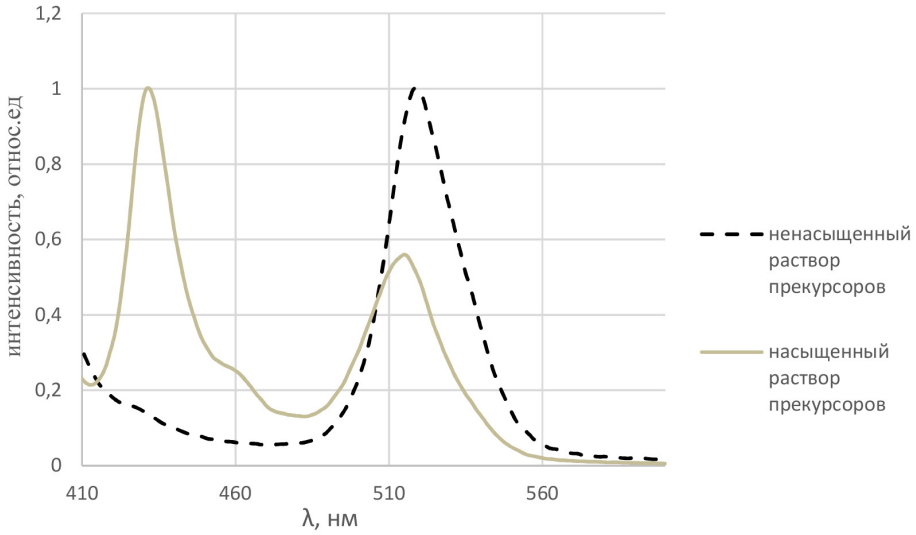


Рис. 1. *Спектры флуоресценции $CsPbBr_3$ при разной концентрации прекурсоров*

В ходе экспериментальной части, нами варьировалось соотношение прекурсоров $PbBr_2$ и CsPb по отношение к стабилизаторам. В результате было получено несколько разновидностей ПКТ, что подтверждается спектрами флуоресценции.

Список литературы

1. *Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // Science, 2017. – V. 358. – № 6364. – P. 745–750.*
2. *Brennan M. C. et al. Origin of the size-dependent stokes shift in $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals // Journal of the American Chemical Society, 2017. – V. 139. – № 35. – P. 12201–12208.*
3. *Luo H. et al. Ionic liquid assisted pure blue emission $CsPbBr_3$ quantum dots with improved optical properties and alkyl chain regulated stability // Chemical Engineering Journal, 2022. – V. 430. – P. 132790.*

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ «Ti-2B», ПОЛУЧЕННОЙ В ЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ

А. В. Ишутин, Д. А. Булатников, А. А. Пономарчук
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. А. И. Малкин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, ishutin71dd@mail.ru

Одной из наиболее развивающихся областей получения новых высокоэнергетических материалов является использование в качестве наполнителей порошков СВС-составов «металл – бор». Одной из таких систем, ввиду высоких значений теплоты сгорания в воздухе, является порошковая композиция «Ti-2B». Наиболее простым и доступным методом синтеза подобных систем, является механическое легирование, осуществляемое в планетарных мельницах-активаторах [1].

Перерабатывать порошки, полученные таким методом, сложно, из-за неравноосной формы частиц конечного продукта, что ограничивает спектр практического применения порошков. Решением данной проблемы является проведение механоактивации в эмульсионной среде [2]. При синтезе в присутствии эмульсии в качестве размольной среды является подбор стабилизирующего агента для формирования устойчивых эмульсионных капель.

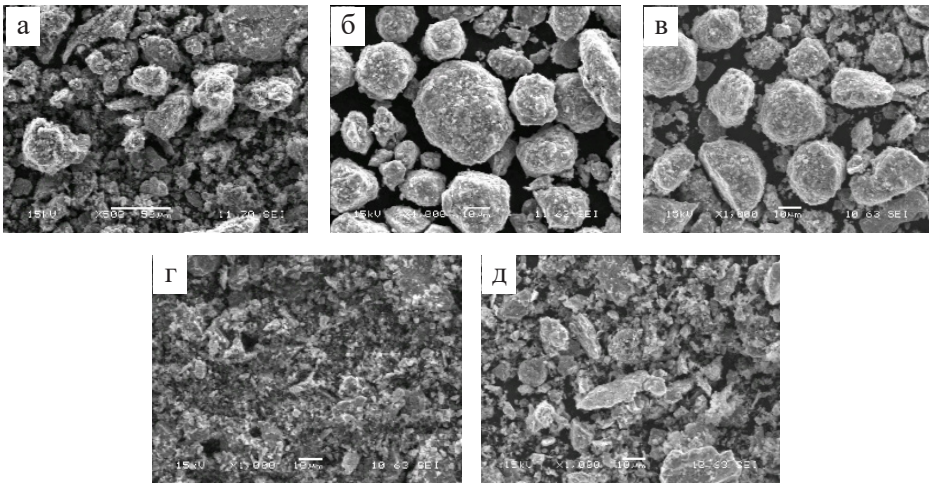


Рис. 1. *Электронные микрофотографии пробы композиционного порошка состава «Ti-2B» а) полученного в среде гексана в течении 60'; полученного МА в две стадии в эмульсионной среде с б) ФПМ-26-40; в) C_6F_{14}; г) олеиновая кислота; д) span-80*

Целью данной работы является оценка влияния различных эмульгаторов на морфологию и гранулометрический состав частиц композиционного порошка «Ti-2B», полученного в эмульсионной среде.

Процесс синтеза энергетической композиции заключается в двухстадийной механоактивации стехиометрической смеси Ti (ПТС-1 + ПТМ-1) и аморфного B (Б-99) на планетарной мельнице АГО-4М: сначала в среде гексана ($\tau_{МА}$ = 15'), затем в эмульсионной среде ($\tau_{МА}$ = 60') гексан-ацетонитрил (5 : 1) с добавкой 5 мас. % стабилизирующего агента (span-80/олеиновой кислоты/ФПМ-26-40/перфторгексана(ПФГ)).

Полученные порошки были исследованы при помощи растровой электронной микроскопии. Выявлено, что на первой стадии помола преобладает процесс «холодной сварки», что приводит к образованию частиц чешуйчатой формы с неоднородным гранулометрическим составом (рис. 1а)

В связи с тем, что молекулы эмульгаторов обладают как гидрофобными, так и гидрофильными частями, на основе значения ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс) конкретного эмульгатора можно прогнозировать сценарий формирования частиц сфероидальной формы [3] на второй стадии помола (рисунок 1б–д).

Были посчитаны значения ГЛБ для всех представленных эмульгаторов по методу Гриффина. Полученные значения находятся в диапазоне от 0 до 20, где 0 полностью липофильные молекулы, а 20 полностью гидрофильные. Так как молекулы ПФГ и ФПМ-26-40 не обладают гидрофильными группами, то значение ГЛБ будет равно 0. В случае со span-80 и олеиновой кислотой были получены значения 4,48 и 3,17, соответственно.

В результате проделанной работы, было оценено влияние стабилизирующих агентов на структурно-морфологические свойства рассматриваемой композиции, полученной в эмульсионной среде. Показано, что для формирования частиц сфероидальной формы, в заданном технологическом режиме, рекомендуется использовать полностью липофильные (гидрофобные) молекулы.

Таким образом, синтез высокоэнергетической порошковой композиции «Ti-2B» в эмульсионной среде, стабилизированной не только твердыми частицами порошка (эмульсия Пикеринга), но и эмульгаторами с ГЛБ близким к 0, позволяет получить порошок сфероидальной формы с контролируемым фракционным составом.

Список литературы

1. *Малкин А. И., Клюев В. А., Попов Д. А., Рязанцева А. А., Савенко В. И. // Сборник научных трудов, 2019. – 354 с.*
2. *M. Mursalat, D. L. Hastings, M. Schoenitz, E. L. Dreizin // Advanced Engineering Materials, Vol. 22, Issue 3, 2020. – P. 1–4.*
3. *W. C. Griffin. – J. Soc. Cosmet. Chemistry 1: 311–326.*

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

Ц. Й, 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

Коррозия представляет собой явление, имеющее огромные последствия для экономики, окружающей среды и безопасности. По статистике, прямой экономический ущерб от коррозии металлов в мире составляет от 7 миллиардов до 1 триллиона долларов США ежегодно [1].

Использование ингибиторов для снижения и устранения риска коррозии является эффективным и жизнеспособным вариантом. Что касается исследований в области технологии материалов, все больше и больше наноматериалов используются как ингибиторы коррозии: нанотрубки, наночастицы и наноконтейнеры. Среди них наночастицы оксид цинка отличается простотой приготовления, высокой эффективностью и низкой стоимостью [2].

Однако в процессе фактического использования часто обнаруживается, что свойства ингибитора коррозии колеблются. Поэтому очень важно изучить соответствующие факторы, влияющие на свойства ингибиторов коррозии в реальном процессе применения. Одним из таких факторов является шероховатость поверхности металла [3].

В нашей работе в качестве объекта исследования используется высокоуглеродистая сталь У8А. Различную степень шероховатости поверхности стали формировали при помощи наждачной бумаги с разным размером зерна, алмазного порошка и керамики. В качестве ингибиторов коррозии применяли: наночастицы оксида цинка (НЧ ZnO), наночастицы оксида цинка с тиомочевиной, наночастицы оксида цинка с пектином.

Как правило, по мере уменьшения шероховатости поверхности металла его коррозионная стойкость и эффективность работы ингибиторов

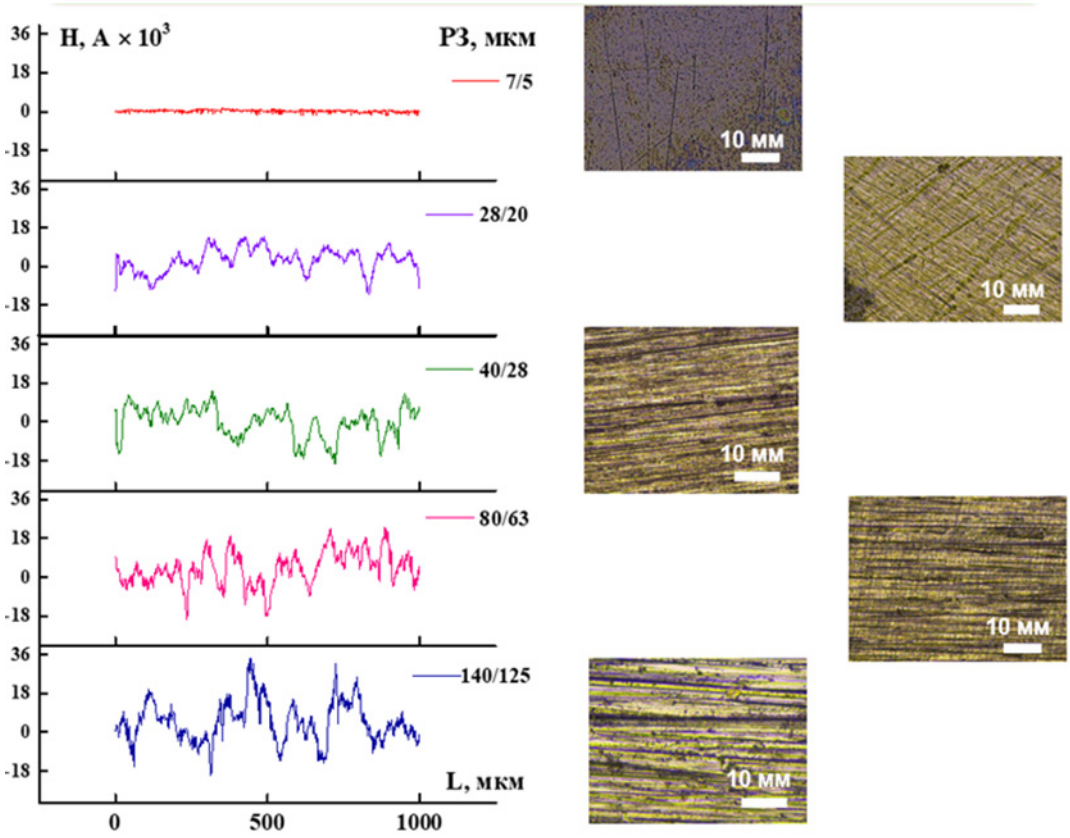


Рис. 1. *Схема формирования различной степени шероховатости поверхности стали У8А*

с наночастицами ZnO увеличиваются. Формирование поверхности стали с шероховатостью 7/5 мкм позволило получить наиболее устойчивые к коррозии образцы.

Ингибиторы коррозии с наночастицами ZnO и тиомочевина с НЧ ZnO демонстрируют повышение коррозионной стойкости при уменьшении шероховатости поверхности стали. В свою очередь эффективность ингибирования пектина с НЧ оксида цинка снижается при уменьшении шероховатости поверхности стали У8А. Вероятно, такой эффект объясняется большой разницей в размерах наночастиц оксида цинка и макромолекул пектина.

Список литературы

1. *So¨ylev T. A. // Const. Build. Mat., 2008. – V. 22. – C. 233–245.*
2. *Wang Z. // Chin. J. Eng., 2020. – V. 42. – P. 549–556.*
3. *Иванов А. Ю. // Технология приборостроения. Организация производства, 2013. – Т. 88. – С. 345–365.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ И ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

А. А. Кибкало, G. Pandey

Научный руководитель – к.т.н., и. о. директора ИКЗ ТюмНЦ СО РАН Н. С. Молокитина

Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН

г. Тюмень, ул. Малыгина, 86, alexkibkal@gmail.com

Газовые гидраты – твердые соединения, представляющие собой кристаллическую решетку из молекул воды, в полостях которой заключены молекулы газа, образующиеся при низких температурах и высоких давлениях. Транспортировка и хранение природных газов в твердом гидратном состоянии считается альтернативой используемым в настоящее время способам хранения и транспортировки природного газа по причине высокой емкости хранения газа – до 180 объемов газа на 1 объем газового гидрата [1].

Однако, развитие газогидратных технологий сдерживают низкая скорость образования газовых гидратов и конверсия воды в гидрат. В настоящее время учеными по всему миру проводятся исследования, направленные на увеличение скорости роста гидратов природных газов [2]. Кроме того, разрабатываются и тестируются системы, используемые для многократного образования/диссоциации гидратов природных газов с сохранением высокой скорости роста и степени конверсии воды в гидрат [3].

В данной работе рассматриваются гидрогелевые среды, приготовленные при использовании полиакрилата калия. Экспериментальные среды для синтеза гидрата метана готовились путем насыщения гидрогелевых частиц водой. Далее напитанные водой гидрогелевые частицы перемешивались с гидрофобными наночастицами диоксида кремния AEROSIL R202 со скоростью 20000 оборотов в минуту в течение 90 секунд.

Образец массой 7 грамм помещался в реактор высокого давления объемом 50 $см^3$, без перемешивающих устройств, при температуре 293,2 К. Реактор оснащен устройствами для измерения текущих температуры и давления. После этого реактор помещался в ванну программируемого криостата и выдерживался в течение 30 минут для установления равновесия температуры, после чего заправлялся метаном до давления около 5,5 МПа. После этого реактор выдерживался в течение 30 минут при температуре 293,2 К, после чего начиналось снижение температуры со скоростью 20 град/час.

При проведении экспериментов в циклах многократного образования/диссоциации процесс гидратообразования проводился в течение 15 часов при температуре 273,2 К. После этого температура в термостате поднималась до 293,2 К и реактор выдерживался в течение 10 часов, до полного разложения газового гидрата. Далее запускался следующий цикл гидратообразования, начинающийся со снижения температуры со скоростью 20 град/час до 273,2 К.

На основании полученных данных видно, что более высокие степени конверсии воды в гидрат достигаются в системах с большей концентрацией наночастиц (NP). Это связано с тем,

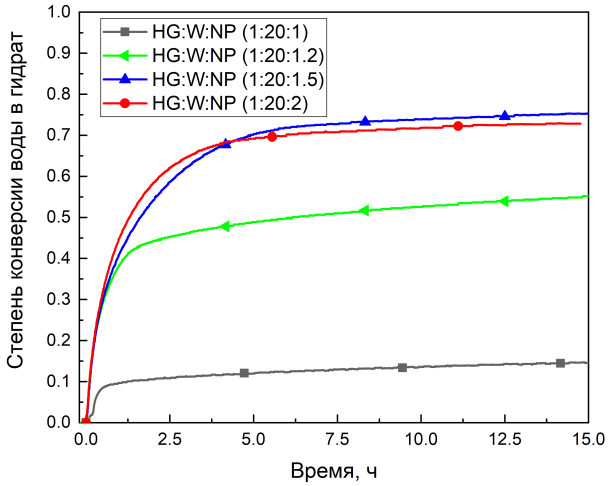


Рис. 1. *Изменение степени конверсии воды в гидрат за время эксперимента для систем с различным компонентным составом*

что с увеличением концентрации гидрофобных частиц в исследуемых системах достигается лучшая антиагломерация гидрогелевых частиц.

Таблица 1. Конечная степень конверсии воды в гидрат в нескольких циклах спустя 15 часов после начала гидратообразования

Номер цикла	1	2	3	4
HG : W : NP (1 : 20 : 2)	0,73	0,68	0,66	0,63

Это приводит к увеличению площади поверхности контакта газ-вода и, как следствие, к увеличению скорости роста и степени конверсии воды в гидрат.

На основании указанных в таблице 1 результатов можно сделать вывод о том, что снижение эффективности системы в каждом последующем цикле составило не более 5 процентов. Однако, требуется проведение дальнейших исследований, направленных на увеличение степени конверсии воды в гидрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Тюменской области в рамках научного проекта № 20-43-720002.

Список литературы

1. *Sloan E. D. // Nature, 2003. – Vol. 426. – № 6964. – P. 353–359.*
2. *Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. // Appl. Energy, 2018. – Vol. 216. – P. 262–285.*
3. *Ding A., Yang L, Fan S., Lou X. // Chem. Eng. Sci., 2013. – Vol. 96. – P. 124–130.*

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ

Е. Ю. Ким, Л. К. Алтунина, М. С. Фуфаева, В. Н. Манжай
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. К. Алтунина

ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения РАН
634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, katya2808.44@gmail.com

На основе водных растворов поливинилового спирта (ПВС) путем циклического замораживания и оттаивания были получены упругие криогели [1]. При многократном повторении таких циклов прочность криогелей увеличивается.

Цель работы: исследование влияния молекулярной массы (ММ) и концентрации ПВС на упругие свойства криогелей.

Для получения криогелей на основе ПВС водные растворы замораживали и выдерживали при отрицательной температуре в течение суток. Упругие свойства полученных образцов принято оценивать такими показателями как модуль упругости и время релаксации. Модуль упругости – величина, которая характеризует способность материалов упруго деформироваться при приложенной к нему силе. Время релаксации – то время, за которое система приходит в равновесное состояние при заданной деформации. Данные показатели исследовали на сконструированной лабораторной установке (рисунок 1).

Полученные криогели из четырех образцов ПВС, разной ММ в диапазоне от $25 \cdot 10^3$ до $60 \cdot 10^3$ обладают упругими и остаточными вязкими (η) свойствами. На рисунках 2, 3 показано влияние ММ на упругие свойства образцов [2].

При увеличении ММ ПВС упругие свойства образцов криогелей увеличиваются. Наблюдаемая тенденция объясняется удлинением полимерных цепей (увеличением числа мономерных

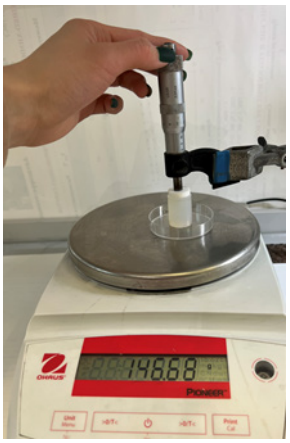


Рис. 1. *Установка для определения упругих свойств криогелей*

Таблица 1. Свойства криогелей

Концентрация ПВС, %	Модуль упругости, кПа	Время релаксации, с	Т пл., °С
5	20,3	243	70
10	45,0	666	70

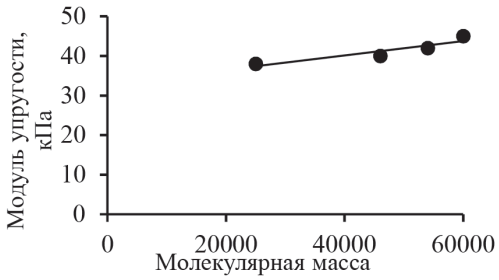


Рис. 2. *Зависимость модуля упругости криогеля ПВС (СПВС =10 %) от молекулярной массы ПВС*

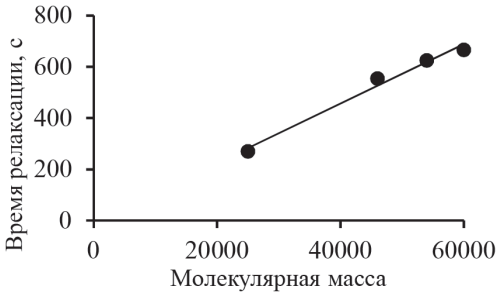


Рис. 3. *Зависимость времени релаксации криогеля на основе ПВС (СПВС =10 %) от молекулярной массы*

звеньев в макромолекулах), а значит увеличением длительности периода времени необходимого для возвращения деформированных полимерных тел в равновесное состояние. В таблице 1 представлены свойства криогелей разной концентрации, полученные из образца ПВС с ММ = 60 000.

Из таблицы следует, что при увеличении концентрации ПВС упругие свойства криогелей также возрастают.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Список литературы

1. *Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта [Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol solutions]. Успехи химии, 1998. – 67. – 7. – 641–655.*
2. *Manzhai V. N.; Fufaeva M. S.; Kashlach E. S. Relaxation of Mechanical Stress in Polyvinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions// Chinese Journal of Polymer Science, 2023. – 41. – 442–447. – doi.org/10.1007/s10118-022-2889-8.*

ПРЕДСКАЗАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ-АГЕНТОВ ДЛЯ МРТ И ГИПЕРТЕРМИИ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

П. В. Ким, Д. В. Кладько
Научный руководитель – д.х.н. В. В. Виноградов

Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А, kim@scamt-itmo.ru

Магнитные наночастицы являются перспективным классом материалов для использования в таких биомедицинских приложениях как магнитно-резонансная томография (МРТ) и лечебная гипертермия. Однако, получение частиц с определенной эффективностью явля-

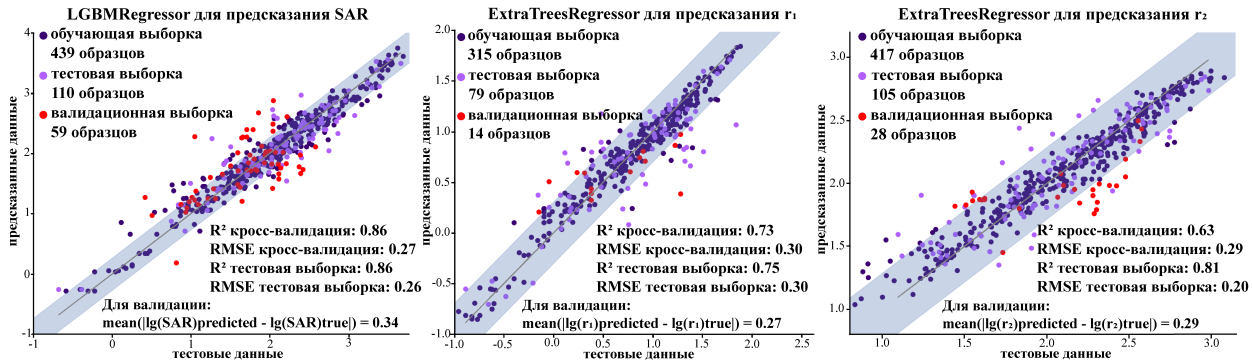


Рис. 1. *Эффективность построенных моделей МО для предсказания биомедицинских свойств магнитных наночастиц (закрашенная область соответствует разбросу данных, равному RMSE на кросс-валидации)*

ется ресурсозатратной эмпирической задачей. Методы машинного обучения (МО) могут быть использованы для более эффективного получения наночастиц с заданными свойствами путем предсказания значений удельного коэффициента поглощения (SAR) для приложений гипертермии или r_1/r_2 релаксаций для МРТ, основываясь на параметрах наночастицы.

В данной работе были разработаны регрессионные модели МО для предсказания значений SAR, r_1 и r_2 релаксаций наночастиц. В ходе проведенного исследования, используя данные из научных статей, была собрана база данных, содержащая в себе 1071 образец. Полученные данные после обработки были использованы для обучения и тестирования алгоритмов МО. Процедура кросс-валидации с разбиением данных на 10 секций использовалась для анализа моделей МО. Такие метрики как коэффициент детерминации R^2 и среднеквадратичная ошибка (RMSE) были использованы для оценки правильности полученных предсказаний.

Лучшей моделью МО для предсказания значения SAR является LGBMRegressor, а для предсказания значений r_1/r_2 релаксаций – ExtraTreesRegressor (значения метрик полученных моделей представлены на рис. 1).

Для оценки точности предсказаний полученных моделей для ранее не виденных данных, была проведена процедура валидации на новых образцах. Основываясь на полученных значениях используемых метрик, можно сделать вывод о высокой предсказательной точности полученных в данной работе моделей МО.

ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ФТОРОПЛАСТА–4МБ – К

Н. М. Клюкин, Д. С. Теляшкин
Научный руководитель – д.т.н., профессор отделения химической инженерии В. Г. Бондалетов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
г. Томск, проспект Ленина, дом 30, tpu@tpu.ru

Представлены результаты исследования влияния различных доз гамма-излучения в воздушной среде на физико-механические и теплофизические свойства материала Фторопласт–4МБ-К.

Первичное действие излучения на органические полимеры сводится к ионизации и возбуждению атомов и фрагментов, образующих эти материалы, при этом оба процесса могут приводить к разрыву химических ковалентных связей с образованием свободных радикалов. Дальнейшие вторичные процессы представляют собой реакции взаимодействия активированных фрагментов молекул друг с другом и с другими молекулами полимера.

В качестве источника использовался изотопный источник непрерывного гамма-излучения ГУ-200 (изотоп излучателя Co^{60}). Диапазон доз облучения от $3 \cdot 10^3$ Гр до $5 \cdot 10^5$ Гр.

Физико-механические свойства

Образцами для испытаний выбраны пластины, изготовленные из исследуемого материала в обогреваемой пресс-форме с помощью гидравлического пресса.

На рисунке 1 представлен график зависимости предела прочности при разрыве от дозы облучения для образцов фторопласт-4МБ-К. Снижение величины предела прочности при разрыве свидетельствует о происходящей деструкции материала. Увеличение дозы приводит к усилению деструкции. Зависимость величины удлинения от дозы облучения также подтверждает факт происходящих процессов деструкции, которые у данного материала приобретают необратимый характер. Из зависимости удлинения полимера от дозы облучения (рисунок 2) следует, что при относительно небольших дозах облучения (10^3 Гр) материал становится более эластичным, практически не теряя при этом устойчивости к нагрузке при разрыве, а значение дозы $4 \cdot 10^4$ Гр является критической точкой начала деструкции. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что величина предела прочности при разрыве снижается почти в 2 раза для образца, облученного дозой в $5 \cdot 10^5$ Гр, по сравнению с исходным образцом, а удлинение падает более чем в 3 раза.

В отличие от материала Фторопласт-4, Фторопласт-4МБ-К имеет большее значение предела прочности при нагрузке и удлинения и может быть использован при повышенных температурах и зонах с невысокой интенсивностью ионизирующего излучения.

Теплофизические свойства

Для измерения теплофизических характеристик полимерных материалов использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М.

При анализе зависимости энтальпии плавления образцов полимера от дозы облучения (рисунок 3) очевидно, что с увеличением дозы облучения возрастает величина энтальпии плавления. Полученный эффект объясняется тем, что параллельно с деструкцией в материале протекает процесс кристаллизации. Этот процесс находит своё отражение в изменении свойств образцов полимеров: увеличивается его плотность, растёт модуль упругости и т. д.

Таким образом, полученные в ходе работы результаты указывают на перспективность использования данной модификации материала Фторопласт-4. Полимер достаточно устойчив к воздействию ионизирующего излучения, что подтверждают физико-механические испытания. Диэлектрические характеристики материала не отражены в статье, однако значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости практически неизменны во всём диапазоне облучения, что даёт полимеру Фторопласт-4МБ-К преимущество при использовании в производстве проводниковой продукции.

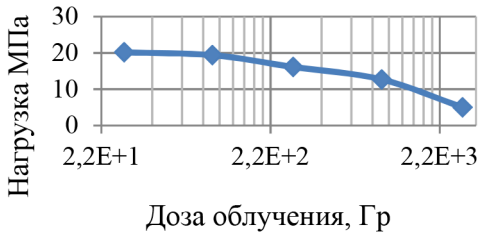


Рис. 1. *Зависимость нагрузки при разрыве от дозы облучения*

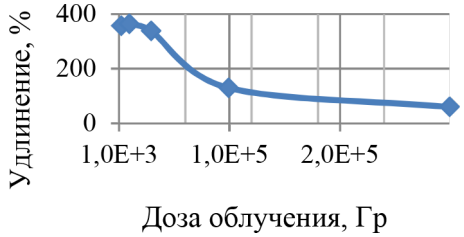


Рис. 2. *Зависимость удлинения от дозы облучения*

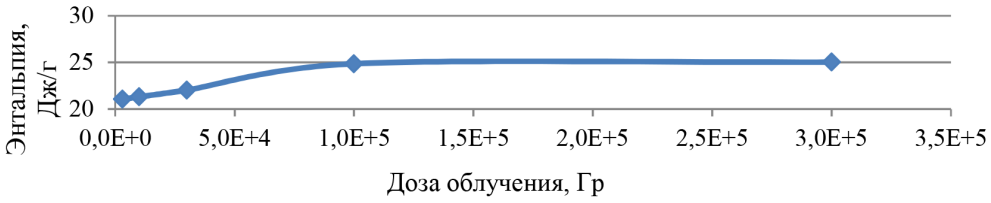


Рис. 3. *Зависимость энтальпии от дозы облучения*

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$

А. И. Ковалев[1], Е. А. Белая[1], Д. А. Винник[2], Д. А. Жеребцов[2]
Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой ХТТиНП Е. А. Белая

[1]ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, kovalev-andrey-i@mail.ru

[2]ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76

Введение

Гексагональные М-ферриты – это материалы известные ещё с 50-х годов прошлого века и широко использующиеся как постоянные магниты. В дальнейшем они нашли применение в качестве полифункциональных материалов, благодаря таким свойствам как: относительно высокая температура Кюри (более 400 °С); значительная удельная энергия магнитного поля, достаточная для получения постоянного магнита; магнитокристаллическая анизотропия; термо- и химическая стабильность; высокие значения электрического сопротивления. Немаловажным фактором широкого применения М-ферритов являются низкие затраты на их производство [1]. Они используются для создания таких изделий как постоянные магниты, устройства хранения информации, сердечники трансформаторов, магнетоэлектрические сенсоры, катализаторы [2].

Целью работы является оценка ширины запрещённой зоны для наноразмерных образцов твердых растворов гексаферритов бария-стронция путём построения зависимостей Тауца.

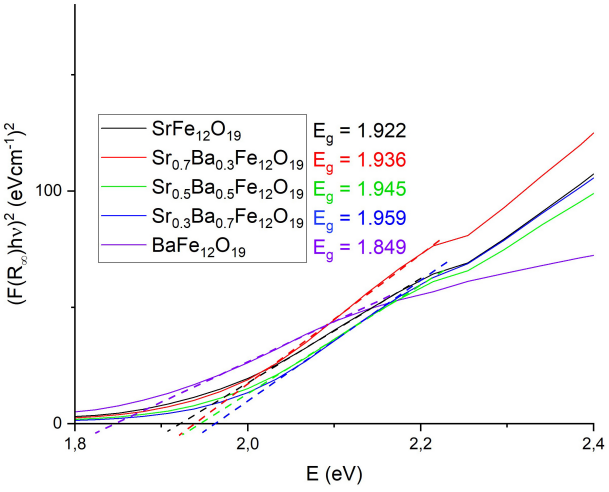


Рис. 1. *Зависимость Тауца и ширина запрещённой зоны (E_g)*

Теоретическая часть

В данной работе для получения гексаферритов использован метод Печини, как наиболее доступный вариант метода золь-гель. Для определения ширины запрещённой зоны материала, его спектр диффузного отражения переводят в спектр поглощения, используя модель Кубелки-Мунка. Затем подстановкой полученных значений $F(R_\infty)$ в уравнение (1) строят график Тауца (Tauc plot) [3].

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g),$$

где γ и B – некоторые константы, h – постоянная Планка, ν – частота ЭМИ, E_g – ширина запрещённой зоны. Для нахождения ширины запрещённой зоны в случае прямых переходов, постоянная $\gamma = 0{,}5$, для непрямых переходов $\gamma = 2$.

Проведя касательную к линейной части полученной зависимости до оси абсцисс, можно получить значение энергии, отвечающее ширине запрещённой зоны [3].

Экспериментальная часть

Методом золь-гель получены образцы состава, отвечающего общей формуле $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ (x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1). В качестве исходных реагентов использовались нитраты соответствующих металлов и лимонная кислота. Образующийся гель сжигали при 500 °С, затем продукт отжига перетирали и прокаливали 90 минут при 1000 °С.

Таблица 1. Ширина запрещённой зоны гексаферритов различной степени замещения (x)

x	E_g, eV
1	1,922
0,7	1,936
0,5	1,945
0,3	1,959
0	1,849

Результаты и обсуждение

Для каждого образца снят спектр отражения в видимой области от 400 до 700 нм. Анализ данных (Табл. 1), полученных из зависимости Тауца (рис. 1) показал, что ширина запрещённой зоны с учётом прямых переходов снижается с ростом степени замещения, кроме нулевой степени замещения.

Выводы

1. Получены значения ширины запрещённой зоны для гексаферритов стронция-бария, которые оказались близки к значениям этой величины для полупроводника GaInP ($E_g \approx 1{,}9$ эВ), используемого в производстве солнечных батарей.

2. Установлено, что допирование гексаферрита бария стронцием сначала резко увеличивает, а затем линейно уменьшает ширину запрещённой зоны материала.

Список литературы

1. *Hashhash A., Hassen A., Baleidy W. S. et al. // Journal of Alloys and Compounds, 2021. – V. 873. – P. 159812.*
2. *Han G., Sui R., Yu Y. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021. – V. 528. – P. 167824.*
3. *Makuła P., Pacia M., Macyk W. // The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. – V. 9. – № 23. – P. 6814–6817.*

ДИЗАЙН ГИБРИДНОГО УГЛЕРОДНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА UiO-66 И ВТОРИЧНОГО PET

Д. А. Коголев, Н. М. Метальникова, М. И. Фаткуллин
Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

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

Быстро растущее производство полимерных изделий привело к глобальным проблемам загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами. Полиэтилентерефталат (PET) является широко применяемым полиэфиром, а его функциональные возможности могут способствовать дальнейшему расширению областей применения материалов, изготовленных из его отходов.

PET относительно легко гидролизуется с образованием на поверхности свободных карбоксильных групп, являющихся отличными якорными группами для наращивания слоя металл-органического каркаса (MOF) [1]. Данная стратегия позволяет разрабатывать множество материалов, способных удалять органические загрязнители из окружающей среды [2]. Однако применение MOFs не ограничивается только адсорбцией или катализом. Альтернативный способ использования материалов на основе MOFs заключается в их карбонизации при высоких температурах в инертной атмосфере с образованием углеродных материалов.

В данной работе мы предложили новый подход к функциональной переработке PET с образованием композитного углеродного материала [3]. Материал был получен в ходе предварительного роста кристаллов UiO-66 на поверхности PET с последующей лазерной карбонизацией. Структура полученного материала (PET@LB-UiO-66) исследовалась с использованием современных физико-химических методов анализа (XRD, Raman, XPS, SEM-EDX) (рисунок 1).

После лазерной обработки на рентгеновской дифрактограмме отсутствовали характеристичные пики UiO-66 (7,6° и 8,6°), вместо этого мы наблюдали новые пики в области 33,2°, 38,4°, 55,7°, 66,2° и 69,6°, характерные для карбида циркония (рисунок 1Б). На спектре комбинационного рассеивания (рисунок 1В) вместо пиков, связанных со структурой UiO-66, мы наблюдали характерные моды для графеноподобных

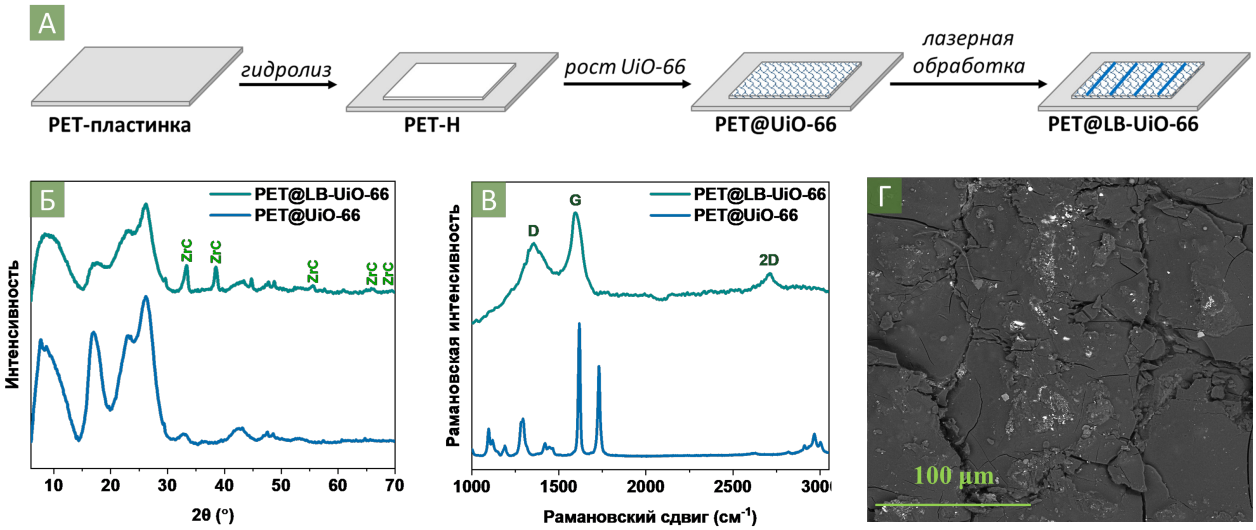


Рис. 1. *(А) принципиальная схема карбонизации UiO-66 на поверхности PET. Исследование структуры материала PET@LB-UiO-66: (Б) рентгеновская дифрактограмма; (В) спектр комбинационного рассеивания; (Г) SEM изображение*

структур (D, G и 2D в области 1362 см$^{-1}$, 1577 см$^{-1}$ и 2670 см$^{-1}$ соответственно). Методом SEM показано образование углеродного слоя с относительно гладкой пористой поверхностью (рисунок 1Г).

Таким образом, исследование физико-химических свойств PET@LB-UiO-66 показало, что лазерная карбонизация привела к образованию композитного материала из расплавленного PET с импрегнированным графеноподобным материалом и частицами ZrC.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2022-244.

Список литературы

1. *Semyonov O., Chaemchuen S., Ivanov A., Verpoort F., Kolska Z., Syrtanov M., Svorcik V., Yusubov M. S., Lyutakov O., Guselnikova O., Postnikov P. S. // Appl. Mater. Today, 2021. – 22. – 100910.*
2. *Semyonov O., Kogolev D., Mamontov G., Kolobova E., Trelin A., Yusubov M. S., Guselnikova O., Postnikov P. S. // Chem. Eng. J., 2022. – 431. – 4. – 133450.*
3. *Kogolev D., Semyonov O., Metalnikova N., Fatkullin M., Rodriguez R. D., Slepicka P., Yamauchi Y., Guselnikova O., Boukherroub R., Postnikov P. S. // J. Mater. Chem. A., 2023. – 11. – 3. – 1108–1115.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКНА ОПТИМАЛЬНЫХ ВХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ Ti-42Nb СПЛАВА

М. Козадаева, И. Ю. Грубова, Р. А. Сурменев
Научный руководитель – к.ф.-м.н., в.н.с. М. А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mariakoz71@gmail.com

В настоящее время широко изучается применение аддитивных технологий для получения изделий из металлов и сплавов для медицинских применений. Одним из самых перспективных методов является послойное электронно-лучевое плавление (ЭЛП). Титан и титановые сплавы обладают отличной коррозионной стойкостью, малым весом, высокой прочностью, а также биосовместимы с тканями тела человека [1]. Однако модуль упругости титановых сплавов, используемых в медицине, намного выше, чем у человеческой кости [2]. Добавление ниоб-

ия позволяет снизить модуль упругости сплава, путем стабилизации β-фазы [3]. Так как ЭЛП – сложный технологический процесс, на данный момент только для ограниченного количества сплавов отработаны режимы получения изделий высокого качества. В настоящей работе проведена отработка режимов печати для титанового сплава с содержанием ниобия 42 вес. % (Ti-42Nb) и подобраны оптимальные параметры.

Исходным материалом был выбран предварительно легированный порошок Ti-42Nb (Taniobis GmbH). Для поиска оптимального окна параметров ЭЛП на установке ARCAM A2 EBM (GE Additive, Швеция) было выбрано 49 режимов для изготовления образцов сплава размером 15 × 15 × 15 мм. Поверхностная энергия пучка менялась в диапазоне 2,40–5,15 Дж/мм^2, скорость сканирования – 300–2000 мм/с. Исходя из полученных результатов оптических исследований (NT MDT, Россия), было определено окно технологических параметров для послойного ЭЛП сплава Ti-42Nb, а также построена зависимость влияния параметров печати на формирование разных типов дефектов в объёме и на поверхности образцов. Режимы с малым током пучка 3,5 мА и скоростями сканирования 700 и 900 мм/с характеризовались большей долей несплавленных дефектов (крупных пор с нерасплавленными или не полностью расплавленными частицами порошка [4], разбросанными по направлению печати), а также в виде не проплавленных областей около границы слоёв. Повышение скорости сканирования приводит к образованию неглубоких ванн расплава, оставляя длинные области не полностью расплавленного порошка, что также подтверждается высокой пористостью 17,4 % и 21,7 % образцов, изготовленных при скорости сканирования 700 мм/с и 900 мм/с, соответственно. Сочетание высоких значений скорости сканирования и тока пучка приводит к образованию аналогичных дефектов. Однако из-за более глубокого проникновения пучка в металл под слоем порошка возможно образование крупных и сферических пор внутри слоя. Образцы с максимальным током и скоростью сканирования – 5 мА, 800 мм/с, 5 мА, 900 мм/с и 7,5 мА, 900 мм/с – имеют пористость 12,0 %, 13,9 % и 8,8 % соответственно. Кроме того, в других исследованиях образцы с высокой мощностью пучка и скоростью сканирования демонстрируют так называемое «комкование» [5]. Наиболее удачными являются образцы, полученные при токе пучка 4 мА. При скоростях сканирования 700 и 800 мм/с они показали наименьшую пористость 5,4 и 5,6 %. Такое сочетание параметров при среднем токе и низкой скорости сканирования привело к практически полному сплавлению металла.

При малой скорости сканирования (700 мм/с) ток пучка 5 и 7,5 мА приводит к выделению избыточной локальной тепловой энергии, что приводит к образованию в образцах пор типа «замочная скважина». Недавние исследования характеристик ванны расплава показывают, что такие поры могут образовываться в результате испарения низкоплавких элементов сплава [5]. Из-за высокой скорости охлаждения и высокой вязкости металла в ванне расплава газ не может выйти со дна ванны расплава. Пористость образцов, изготовленных в режимах 5 и 7,5 мА 700 мм/с, составляет 18,7 % и 5,9 %, а при режиме 7,5 мА, 800 мм/с – 10,4 %.

Анализ РФА (Shimadzu Corp., Япония) показал наличие β-фазы, а также мартенситной α″-фазы. Особенно образцы полученные в режимах 4 и 7,5 мА 700 мм/с. Согласно авторам [6], небольшое количество данной фазы в β-сплавах приводит к улучшению механических свойств. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-10223.

Список литературы

1. *Niinomi M. // Tesu-to-Hagane, 2002. – Vol. 88. – № 9. – P. 567–574.*
2. *Ryan G., Pandit A. // Biomaterials, 2006. – Vol. 27. – P. 2651–2670.*
3. *Fischer M. // Mater. Sci. Eng. C., 2016. – Vol. 62. – P. 852–859.*
4. *Motyka M. // Compr. Mater. Proc., 2014. – Vol. 2. – P. 7–36.*
5. *Cao S. // Light: Adv. Manuf., 2021. – Vol. 2. – № 2. – P. 1.*
6. *Surmeneva M. A. // J. Mater. Process. Technol., 2020. – Vol. 282.*

ГИБРИДНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Я. И. Кононенко, А. С. Гнеденков, В. С. Филонина, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. А. С. Гнеденков

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН
690022, Россия, Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, referent@ich.dvo.ru

В данной работе представлен способ формирования антикоррозионных композиционных покрытий нового поколения для алюминиевых сплавов [1–3]. Формирование покрытий производилось на сплаве АМг3 в два этапа: первый – обработка сплава методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), второй – вакуумная импрегнация ПЭО-слоя ингибиторами коррозии 1,2,4-триазолом и бензотриазолом в концентрациях 0,05 М и 0,1 М [4, 5].

Анализ морфологии поверхности и поперечного сечения ПЭО-слоя, произведённый методом растровой электронной микроскопии, показал, что на первом этапе были получены покрытия с самоорганизованной микротрубчатой структурой (Рисунок 1). Диаметр пор покрытия составил порядка 200–400 нм, высота трубки покрытия ~10 мкм.

Защитные свойства сформированных покрытий оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Съёмка спектров производилась в 3 масс. % растворе NaCl с использованием трёхэлектродной ячейки с Ag/AgCl и платиновой сеткой в качестве электрода сравнения и противоэлектрода соответственно. Из анализа данных ЭИС ($|Z|_{f=0,1\ Гц}$, Таблица 1), можно сделать вывод, что после 1 ч выдержки все образцы, содержащие в ПЭО-слое ингибитор коррозии (Таблица 1, (в–е)), демонстрируют повышенную коррозионную стойкость в сравнении с образцом без покрытия и образцом с базовым ПЭО-слоем. Лучшие защитные характеристики показал образец с ПЭО-покрытием, импрегнированным 1,2,4-триазолом в концентрации 0,05 М (Таблица 1, (в)). Значение $|Z|_{f=0,1\ Гц}$ для такого композиционного покрытия превышает значение $|Z|_{f=0,1\ Гц}$ образца с базовым ПЭО-слоем (Таблица 1, (б)) в 14 раз. По результатам ЭИС можно наблюдать тенденцию к уменьшению значений $|Z|_{f=0,1\ Гц}$ при увеличении концентрации ингибиторов коррозии, внедряемых в поры ПЭО-покрытия, до 0,1 М. Данная тенденция может быть объяснена деградацией ПЭО-слоя вследствие его химического взаимо-

Таблица 1. Электрохимические параметры $|Z|_{f=0,1\ Гц}$ исследуемых покрытий по результатам ЭИС

Обозначение	Тип покрытия	$\lvert Z\rvert_{f=0,1\ Гц}$, Ом·см^2
а	АМг3 б/п	$2{,}6 \cdot 10^4$
б	ПЭО	$4{,}7 \cdot 10^6$
в	ПЭО 1,2,4-триазол 0,05 М	$6{,}6 \cdot 10^7$
г	ПЭО 1,2,4-триазол 0,1 М	$6{,}1 \cdot 10^6$
д	ПЭО Бензотриазол 0,05 М	$1{,}6 \cdot 10^7$
е	ПЭО Бензотриазол 0,1 М	$7{,}7 \cdot 10^6$

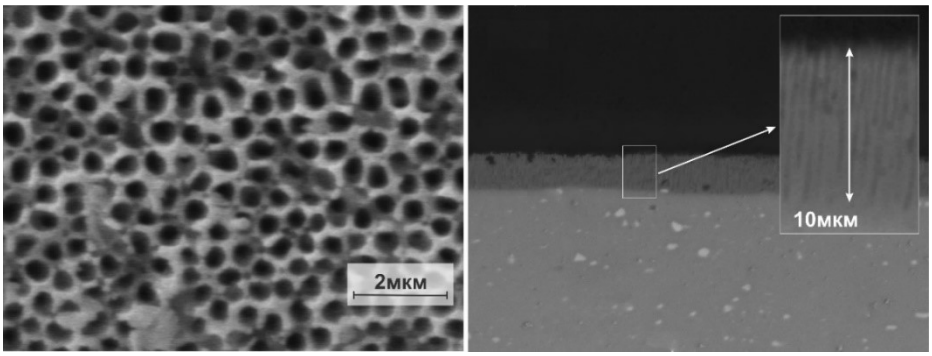


Рис. 1. *РЭМ-изображения поверхности и поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием*

действия с ингибиторами коррозии и образованием большого количества соединений более растворимых, чем ПЭО-покрытие.

В результате проделанной работы были получены композиционные покрытия, которые существенно увеличивают антикоррозионные свойства сплава АМг3. Анализ данных ЭИС показал, что оптимальная концентрация загружаемых ингибиторов составляет менее 0,1 М. Лучшими показателями обладает образец с композиционным покрытием, полученным импрегнированием ПЭО-слоя 1,2,4-триазолом в концентрации 0,05 М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10148).

Список литературы

1. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Mashtalyar D. V., Imshinetskiy I. M., Vyaliy I. E., Gnedenkov S. V. // Materials, 2019. – V. 12. – I. 16. – P. 2615.*
2. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Mashtalyar D. V., Vyaliy I. E., Egorkin V. S., Gnedenkov S. V. // Materials, 2018. – V. 11. – I. 11. – P. 2177.*
3. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Mashtalyar D. V., Vyaliy I. E., Egorkin V. S., Gnedenkov S. V. // Materials, 2018. – V. 11. – I. 10. – P. 2053.*
4. *Nadimi M., Dehghanian C., Etemadmoghadam A. // Mater. Today Commun., 2022. – V. 31. – P. 103587.*
5. *Farahani M., Yousefnia H., Seyedraoufi Z. S., Shajari Y. // Ceram. Int., 2019. – V. 45. – I. 13. – P. 16584–16590.*

IN VITRO ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ $MnFe_2O_4$ И $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ С КЛЕТКАМИ

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, danilakoptcev@yandex.ru

Введение. Развитие наномедицины в области таргетной доставки лекарств открывает большие возможности и меняет подходы в методах диагностики, лечения и профилактики заболеваний. Наночастицы типа ядро-оболочка, состоящие из магнитного ядра $MnFe_2O_4$ (MFO) и сегнетоэлектрической оболочки $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), вследствие своих магнитоэлектрических (МЭ) свойств [1], могут оказывать воздействие на биологические процессы, проходящие в клетке. Кроме этого, вследствие наличия ферромагнитного ядра они способны осуществлять доставку терапевтических агентов в определенные целевые участки под действием магнитного поля, что является важным параметром для их применения в различных областях медицины [2]. Однако, оказываемое наночастицами (НЧ) токсикологическое влияние на клетки малоизучено. Таким образом, цель работы заключается в *in vitro* исследовании цитотоксического действия МЭ НЧ на основе ядер MFO и оболочки BCZT на клетки.

Материалы и методы. Ядро в виде MFO и затем оболочка BCZT были получены с помощью микроволнового гидротермального синтеза при температуре 175 °C в течение 30 минут и при температуре 225 °C в течение 3 ч. соответственно. Ядро и МЭ НЧ были функционализированы лимонной кислотой. Морфология, структура и намагниченность полученных МЭ НЧ были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и магнитометра. В качестве объекта для биологических исследований были взяты клетки пупочной вены человека. Цитотоксичность НЧ была исследована в течение 1 и 3 суток при концентрациях: 0,7 мг/мл, 2 мг/мл, 4 мг/мл клеток. Жизнеспособность клеток оценивалась при помощи метода флуоресцентной микроскопии и колориметрического теста для оценки метаболической активности клеток (MTS-тест). Кроме того, эффективность интернализации НЧ была изучена методом проточной цитометрии.

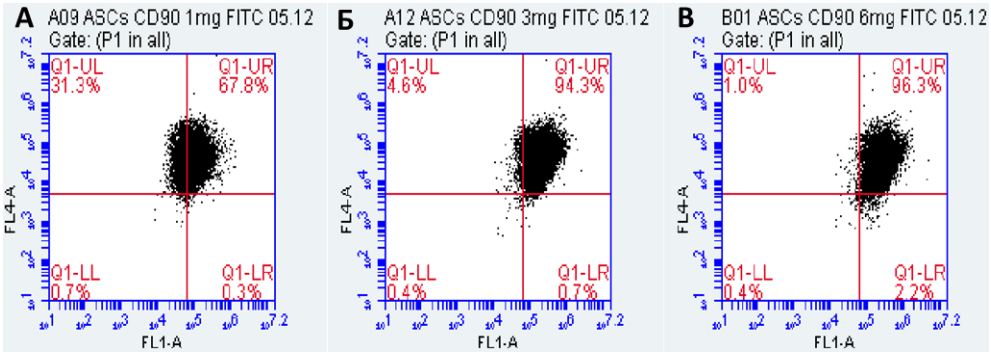


Рис. 1. *Результаты проточной цитометрии при концентрации МЭ НЧ (А) 0,7 мг/мл, (Б) 2 мг/мл, (В) 4 мг/мл*

Результаты. Анализ результатов флуоресцентной микроскопии и MTS-теста показал, что жизнеспособность клеток, инкубированных с 0,7 мг/мл НЧ в течение суток, составила (93 ± 3,7) % для MFO и (93 ± 4,9) % для МЭ НЧ. При этом, увеличение концентрации НЧ от 0,7 мг/мл до 4 мг/мл привело к снижению жизнеспособности клеток до (61 ± 3,2) % для ядер и (85 ± 21) % для МЭ НЧ. Однако, в случае 3 дней инкубации, жизнеспособность в среднем составила (95 ± 5,4) % для всех концентраций ядер MFO. При увеличении концентрации МЭ НЧ наблюдалось понижение процента выживаемости клеток с (99 ± 6,1) % до (88 ± 3,8) %. Кроме этого, результаты проточной цитометрии показали что интернализация МЭ НЧ составила (67,8 ± 8,13) % для концентрации наночастиц 0,7 мг/мл, (94,3 ± 11,3) % для концентрации 2 мг/мл и (96,3 ± 11,5) % для 4 мг/мл (рис. 1).

Заключение. В результате проведенных исследований установлено снижение жизнеспособности клеток и увеличение интернализации НЧ при увеличении их концентрации.

Благодарности. Мы выражаем отдельную благодарность Марии Мендес и профессору Джоа Мано за сотрудничество в биологических исследованиях МЭ НЧ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511.

Список литературы

1. *Neda Akhlaghi et.al / Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. – Vol. 103. – P. 292–304.*
2. *Jinhyeong Jang, Chan Beum Park / Science Advances, 2022. – Vol. 8. – Issue 19.*
3. *Ana S. Silva et al. / Biomaterials, 2020. – Vol. 231. – P. 119–664.*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОЙ ДВУМЕРНОЙ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛ F4-TCNQ

А. В. Коровина[1,2]
Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент Д. Г. Квашнин[2]

[1]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9, info@phystech.edu

[2]ФГБУН институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, ibcp@sky.chph.ras.ru

Микропористые органические материалы, используемые в таких областях, как разделение и хранение газов, гетерогенный катализ и др., приобрели большое распространение. Среди таких материалов можно выделить следующие: металлоорганические каркасы (MOF), полимерные материалы и т. д. На ряду с другими решениями в 2008-ом году было сообщено о синтезе первого органического каркаса на основе триазина [1].

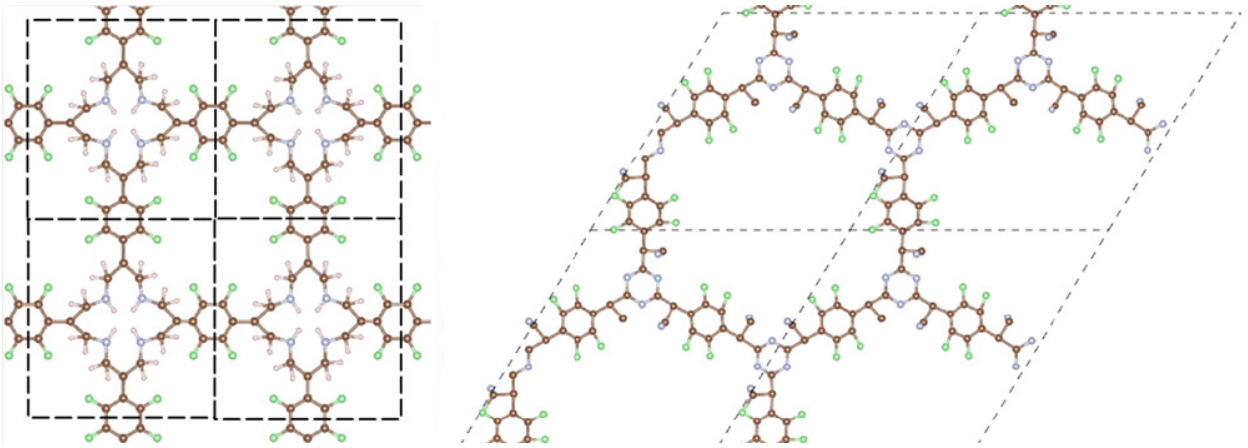


Рис. 1. *Два предсказанных стабильных мономолекулярных слоя на основе молекулы F4-TCNQ*

Большое количество разнообразных мономеров, имеющих циановые функциональные группы, способные прореагировать между собой, что дает возможность классу CFT (органические каркасы на основе триазина) приобрести важные характеристики пористых материалов, такие как возможность настройки размера пор и однородность их распределения в материале.

Одной из таких молекул является 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (F4-TCNQ), которая содержит четыре циановые группы, необходимые для синтеза пористого материала, и повышающие её акцепторные свойства атомы фтора. Важно отметить, что в настоящее время данная молекула была задействована только в синтезе 3-мерного полимера [2].

В настоящей работе с помощью теории функционала электронной плотности были исследованы возможные пути синтеза мономолекулярного (двумерного) слоя, состоящего из молекул F4-TCNQ. С помощью метода молекулярной динамики была оценена температурная стабильность полученных слоев, рассчитаны электронные и механические свойства. Полученные результаты перспективные пути получения новых стабильных двумерных материалов, перспективных в ключевых элементах гибкой опто- и наноэлектроники.

Список литературы

1. *Kuhn P., Antonietti M., & Thomas A. (2008). Angewandte Chemie International Edition. – 47 (18). – 3450–3453.*
2. *Li, Yajuan, et al. Angewandte Chemie 130.27 (2018): 8124-8128.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

А. Е. Кроликов, Д. И. Немкова
Научный руководитель – д.х.н., профессор С. В. Сайкова

Сибирский Федеральный Университет
660041, г Красноярск, пр. Свободный, 79, antonkrolikov@mail.ru

Перспективным направлением использования феррита никеля является терапия раковых заболеваний и удаление тромбов, для чего требуются частицы размер не более 50 нм. Основными методами получения наночастиц $NiFe_2O_4$ являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель метод и методы щелочного и анионообменного соосаждения. Недостатками всех перечисленных методов является наличие стадии прокаливания, в ходе которой происходит спекание частиц и, как следствие, увеличение их размера.

Для решения данной проблемы был предложен новый метод синтеза наноразмерных гидрозолей феррита никеля, основанный на соосаждении ионов никеля и железа в присутствии борогидрида натрия и полиэтиленимина (ПЭИ) без стадии прокаливания конечного продукта.

Схематично процесс образования феррита никеля можно представить уравнениями:

$$Ni(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + NaBH_4 + 3H_2O = Ni + 2Fe + NaNO_3 + 7HNO_3 + H_3BO_3;$$

$$4NaBH_4 + 9H_2O = Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 16H_2;$$

$$Ni + 2Fe + 2O_{2\,(воздух)} = NiFe_2O_4.$$

Методом математического планирования и обработки результатов ДФЭ 27-4 изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия синтеза обеспечивающие максимальный выход фазы феррита никеля.

Образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1 а). Частицы феррита никеля, синтезированные в оптимальных значениях реакционных параметров системы, имеют близкую к сферической форму и медианный размер 11,2 нм. Распределение частиц по размерам, представленное на рисунке 1 б, подчиняется логнормальному закону, поэтому вместо среднего значения мы используем медианное.

По данным рентгенофазового анализа и микродифракции электронов (ПЭМ), образец, найденный в оптимальных условиях, является чистофазным ферритом никеля (рисунок 2 а, б). Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера (3) для пяти наиболее интенсивных рефлексов (<30,35>; <35,72>; <43,39>; <57,45>; <63,0>), составил 11,4 ± 2,6 нм.

В результате выполненных исследований были определены оптимальные условия получения наноразмерных частиц феррита никеля, установлен фазовый состав получаемого осадка определены размеры полученных частиц.

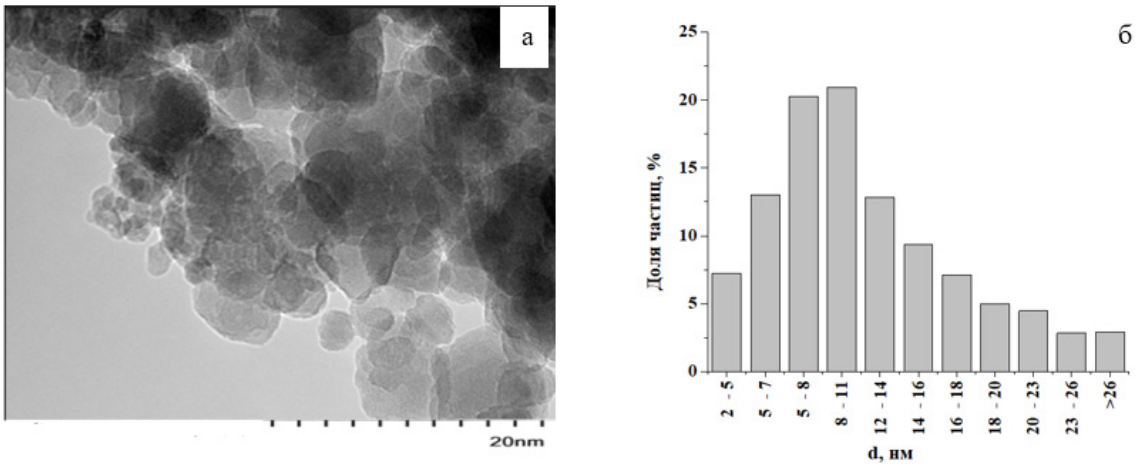


Рис. 1. *Микрофотография ПЭМ (а), диаграмма распределения по размерам (б) полученных частиц феррита никеля*

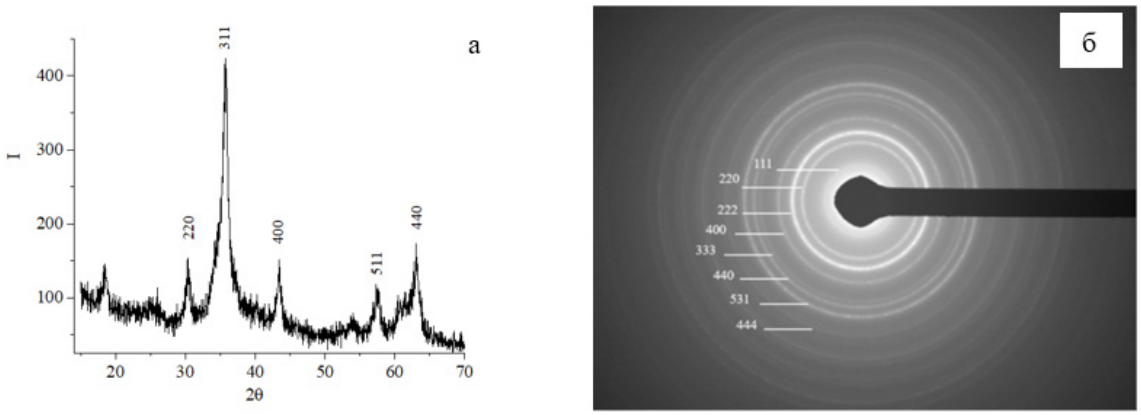


Рис. 2. *Рентгенограмма (а), картина микродифракции электронов (б) полученных частиц феррита никеля*

Список литературы

1. *Saikova S et al. // Metals, 2021. – Vol. 11. – № 5. – P. 705–723.*
2. *Majid F. // Materials Chemistry and Physics, 2021. – Vol. 258. – P. 1–28.*
3. *Nejati K. // Chemistry Central Journal, 2012. – № 23. – P. 1217–1221.*
4. *Iqbal B. // Ceramics International, 2021. – Vol. 47. – P. 12433–12441.*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Б. С. Кудряшов[1,2], А. Е. Резванова[2], А. Н. Пономарев[2], Д. Д. Скоробогатов[2,3], Г. В. Белоус[2,3]
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОМ ТПУ Е. С. Мировая[1]

[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, г.Томск, Академический пр., 2/4, ranast@ispms.ru, alex@ispms.ru

[3]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, danilskor2000@mail.ru, peremichka256@gmail.com

Биоматериалы с фосфатом кальция, такие как гидроксиапатит (ГА), обладают превосходной биосовместимостью, биологической активностью и остеокондуктивностью с костной тканью. Это позволяет применять их при изготовлении костных имплантатов для ортопедической и стоматологической медицины [1]. Биокерамика на основе ГА может использоваться в медицине для покрытия металлических имплантатов, а также заполнения дефектов костей и пустот, при реконструкции костной ткани [2]. Однако слабые механические свойства ГА не позволяют использовать такую керамику в местах интеграции имплантата с высокими механическими нагрузками, поэтому при создании композитов медико-биологического назначения с целью улучшения их физико-механических, таких как твёрдость, прочность, пористость используются добавки многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [3, 4]. Одним из важных критериев материалов является пористость, которая напрямую влияет на их свойства, а также может быть взаимосвязана с оптическими параметрами материалов, такими как показатель преломления и коэффициент поглощения. Для установления такой взаимосвязи может использоваться метод терагерцовой спектроскопии во временной области (ТГЦ). Метод ТГц [5–7] заключается в регистрации временной формы импульса терагерцового электрического поля после прохождения через материальную матрицу и его анализе с использованием быстрого преобразования Фурье. Терагерцовые волны электромагнитного спектра могут проникать в непроводящие материалы, обеспечивая тем самым спектроскопические данные для новых биоматериалов, включая полимеры и керамические материалы.

В работе методом ТГц спектроскопии проводится изучение взаимосвязи между пористостью и оптическими параметрами двух серий керамических материалов на основе ГА с добавлением малого содержания МУНТ до 0,5 масс. %. Добавки МУНТ были использованы для изменения пористости керамики.

Первая серия была получена в результате спекания в атмосфере аргона, вторая серия – в вакууме. Пористость образцов варьировалась от 8 до 27,5 % для серии № 1 и от 18,7 до 27,7 % для серии № 2.

В результате проведенных исследований установлена корреляция между пористостью керамических образцов и их оптическими параметрами, такими как показатель преломления и коэффициент поглощения в частотном диапазоне от 0,2 до 1,5 ТГц. С увеличением пористости керамического материала показатель преломления уменьшается, в то время как коэффициент поглощения растёт. Полученные результаты могут быть использованы для исследований пористых структур больших объемов различных оптически прозрачных биоматериалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. *Fiume E., et al. // Hydroxyapatite for biomedical applications: A short overview / Ceramics, 2021. – V. 4. – № 4. – P. 542–563.*
2. *Barabashko M. S., et al. // 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.*
3. *White A. A., et al. // Hydroxyapatite–carbon nanotube composites for biomedical applications: a review / International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. – V. 4. – № 1. – P. 1–13.*
4. *Padovani G. C., et al. // Advances in dental materials through nanotechnology: facts, perspectives and toxicological aspects / Trends in biotechnology, 2015. – V. 33. – № 11. – P. 621–636.*
5. *Nikoghosyan A. S., et al. // 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.*
6. *Bawuah P., et al. // Terahertz-based porosity measurement of pharmaceutical tablets: A tutorial / Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2020. – V. 41. – № 4. – P. 450–469.*
7. *Plazanet M., et al. // Time-domain THz spectroscopy of the characteristics of hydroxyapatite provides a signature of heating in bone tissue / PLoS One, 2018. – V. 13. – № 8. – P. 1–16.*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$

Е. С. Кузнецова[1,2], 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

Исследования, направленные на разработку твердых электролитов, стабильных по отношению к электродным материалам и обладающих высокой литий-ионной проводимостью, являются перспективным направлением электрохимии в области создания полностью твердофазных аккумуляторов. Одним из перспективных твердых электролитов является $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON, а возможность изготовления его стеклокерамическим способом решает проблему высокого зернограничного сопротивления, характерного для керамических электролитов [1–2]. Дальнейшая модификация электрических свойств стеклокерамики $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ может быть связана с допированием по анионной подрешетке [3]. В работе [4] сообщается, что стеклокерамика состава $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}P_{2,9}Si_{0,1}O_{12}$ обладает более высокой проводимостью при комнатной температуре ($2{,}45 \cdot 10^{-4}$ См/см) по сравнению с $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}P_{2,5}Si_{0,5}O_{12}$ ($8{,}95 \cdot 10^{-6}$ См/см). Цель данной работы – выявить состав с наибольшей общей проводимостью в серии $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$ и определить оптимальную температуру кристаллизации.

Были получены образцы $Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$ при варьировании x от 0 до 0,1 методом направленной кристаллизации монолитного стекла при различных температурах (700 и 750 °С) и постоянной скорости нагрева (3 °С/мин) и выдержки (2 ч). Фазовый состав образцов изучен методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC с использованием Cu-Kα излучения в интервале углов $10 \leq 2\theta \leq 90$. Измерение электропроводности стеклокерамики проводилось с помощью импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате Elins P-5X от комнатной температуры до 140 °С и частотном диапазоне 1 МГц – 25 Гц. В качестве электродов была выбрана Ga-Ag паста, которую предварительно нагревали до 80 °С и затем наносили на поверхность образцов методом намазывания.

Согласно данным РФА, все полученные образцы были однофазными с гексагональной структурой (*R–3c*). По спектрам импеданса

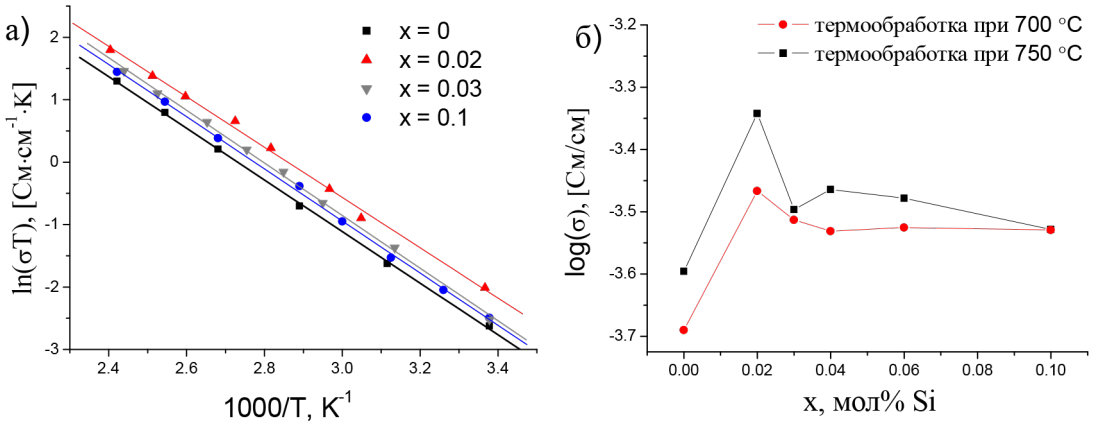


Рис. 1. *Электрические свойства стеклокерамики*

$Li_{1,5+x}Al_{0,5}Ge_{1,5}Si_xP_{3-x}O_{12}$: температурные зависимости проводимости образцов, закристаллизованных при 750 °C, (а) и изотермы проводимости при 25 °C (б)

определено общее сопротивление, на основе которого вычислена общая литий-ионная проводимость образцов. Температурные зависимости удельной проводимости подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 1а), при этом проводимость допированной стеклокерамики выше по сравнению с недопированной (x = 0).

Установлено, что наибольшей электропроводностью при 25 °C обладает состав x = 0,02 после термообработки как при 700 °C ($3{,}41 \cdot 10^{-4}$ См/см), так и при 750 °C ($4{,}55 \cdot 10^{-4}$ См/см), рис. 1б. Полученная стеклокерамика имеет более высокие значения проводимости, чем сообщено в работе [4], благодаря оптимизации состава твердого электролита и условий кристаллизации. Таким образом, частичное замещение ионов P^{5+} на ионы Si^{4+} оказывает положительное влияние на электрические свойства стеклокерамики.

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. *Fu J. // Solid State Ionics, 1997. – V. 104. – P. 191–194.*
3. *Pershina S. V., Kuznetsova T. A., Vovkotrub E. G., Belyakov S. A., Kuznetsova E. S. // Membranes, 2022. – V. 12. – № 12. – P. 1245.*
4. *Das Anurup, Goswami M., Krishnan M. // Ceramics International, 2018. – V. 44. – № 11. – P. 13373–13380.*

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ КЛАССА bis(BODIPY)

А. Е. Курцевич
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, koall1996@yandex.ru

Соединения на основе дипирометеновых комплексов имеют интенсивную флуоресценцию и имеют перспективы к применению во многих областях науки. Частным случаем таких соединений являются биядерные комплексы дипирометена (bis(BODIPY)). Данные соединения имеют специфический спектр поглощения, характеризующийся раздвоенным максимумом. Целью данной работы была интерпретация данного явления методами квантовой-химии.

Квантово-химическое моделирование было применено для описания особенностей спектров поглощения исследуемых соединений. Структуры соединений представлены на рисунке 1. Для моделирования применялся метод времязависимой теории функционала плотности. Данный метод сочетает достаточно точное воспроизве-

дение экпериментальных результов и относительно низкие вычислительные затраты. В работе [1] показано, что наилучшие качественные результаты при моделировании дипирридиновых красителей достигаются при использовании CAM-B3LYP [2] функционала. В качестве базисного набора был выбран def2-TZVP [3]. Все расчеты проводились в программном пакете Orca 5.0.3 [4].

Для объяснения специфической формы спектра поглощения был проведен конформационный анализ вращения двух BODIPY-фрагментов относительно мостиковой $–CH_2–$ группы. Методика проведения конформационного анализа заключалась в последовательной оптимизации геометрии S0-состояния при фиксированной величине торсионного угла. Всего было исследовано 12 конформеров, угол поворота между которыми составлял 30°. За ноль была принята минимальная среди всех конформеров энергия.

Для каждого конформера также были получены положение $S0 \rightarrow S1$ вертикального перехода и его сила осциллятора. Такой переход отвечает процессу поглощения света, наблюдаемому экспериментально.

Для каждого из соединений есть несколько стабильных конформеров, причем форма распределения энергии конформеров по межплоскостным углам довольно симметрична – для соединений 2,3’ и 3,3’ наблюдается симметрия относительно абсолютно плоского состояния (0°), для соединения 2,2’ – относительно угла в –50°. Т. е. для соединения 2,3’ попарно симметричными являются конформеры –95°–115° и –35°–55°. Для 3,3’ – –120°–120° и –60°–60°. В случае соединения 2,2’ наблюдается только два локальных минимума по сравнению с четырьмя для двух других соединений. Кроме того, в случае соединения 2,2’ все конформеры обладают значительно большей относительной энергией. Эти особенности могут быть связаны с высокой ассиметрией поворота двух BODIPY-фрагментов друг относительно друга в прямом и в обратном направлениях. Показано, что формирующие переход орбитали включают всю сопряженную электронную систему комплексов. $S0 \rightarrow S1$ переход имеет природу $\pi \rightarrow \pi^*$, что обеспечивает его высокую интенсивность и расположение в синей области спектра. Все переходы достаточно интенсивны. Различная длина волны перехода для разных конформеров объясняет наличие двух полос в экспериментальных спектрах поглощения исследованных соединений.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030, Проект № 2.0.7.22 МЛ)

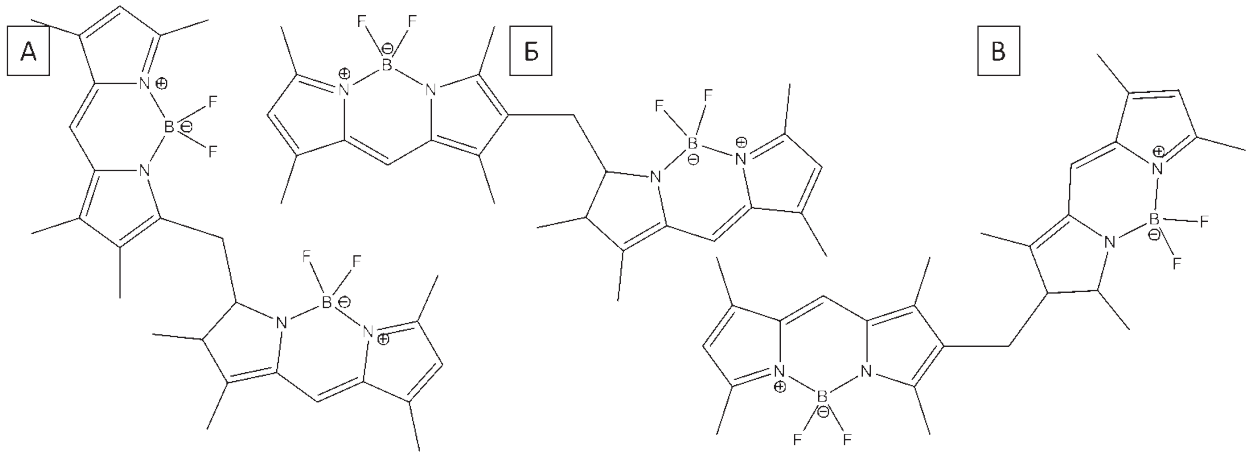


Рис. 1. *Структурные формулы исследованных соединений. 2,2-bisBODIPY (А), 2,3-bisBODIPY (Б), 3,3-bisBODIPY (В)*

Список литературы

1. *Momeni M. R., Brown A. Why do TD-DFT excitation energies of BODIPY/aza-BODIPY families largely deviate from experiment? Answers from electron correlated and multireference methods // Journal of chemical theory and computation, 2015. – V. 11. – № 6. – P. 2619–2632.*

2. *Bannwarth C., Grimme S. A simplified time-dependent density functional theory approach for electronic ultraviolet and circular dichroism spectra of very large molecules // Computational and Theoretical Chemistry, 2014. – V. 1040. – P. 45–53.*
3. *Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // Physical chemistry chemical physics, 2006. – V. 8. – № 9. – P. 1057–1065.*
4. *Angeli C. et al. Third-order multireference perturbation theory: The n-electron valence state perturbation-theory approach // The Journal of chemical physics, 2006. – V. 124. – № 5. – P. 054108.*

ЛАЗЕР-ОПОСРЕДОВАННАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА Ni-BDC НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ

Е. А. Курцевич, Д. А. Коголев
Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, katyacha95@mail.ru

Полиэтилентерефталат (PET) – термопластичный полиэфир, продукт конденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. На сегодняшний день, PET активно применяется при изготовлении различных материалов и изделий ввиду технологических свойств. Тем не менее, широкомасштабное использование данного полимера приводит к увеличению нагрузки на окружающую среду, что заставляет ученых искать новые методы его переработки.

PET имеет в своей структуре звенья терефталевой кислоты, являющейся структурным элементом одного из самых распространенных классов метал-органических каркасов (МОК). МОК зарекомендовали себя в качестве сырья для получения токопроводящих материалов в ходе процессов карбонизации [1, 2].

В рамках настоящего исследования нами был разработан метод лазер-опосредованной трансформации тонких слоев МОК Ni-BDC на поверхности PET для создания новых электродных систем.

Для исследования структуры материала использовались СЭМ, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия (Рис. 2.).

После карбонизации поверхности материала PET@Ni-BDC лазером наблюдали однородное изменение цвета с зеленоватого на черный (Рисунок 2А) с соответствующим изменением морфологии поверхности по данным СЭМ (Рисунок 2Б, В). На ИК-спектрах, наблюдается исчезновение пиков характерных для Ni-BDC. (Рисунок 2Г). На КР-спектрах присутствуют характеристичные пики графена (1349, 1589, 2695 $см^{-1}$) (Рисунок 2Д). Поверхностное сопротивление Ni@C составляет 12,2 ± 2,5 Ом/кв.

Таким образом, разработанный метод позволяет получать перспективные электродные материалы с высокой проводимостью на основе отходов PET.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-244.

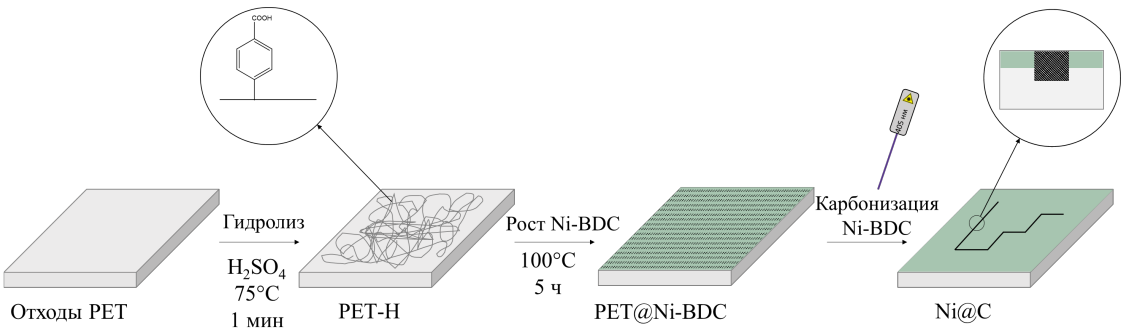


Рис. 1. *Принципиальная схема карбонизации Ni-BDC на поверхности PET*

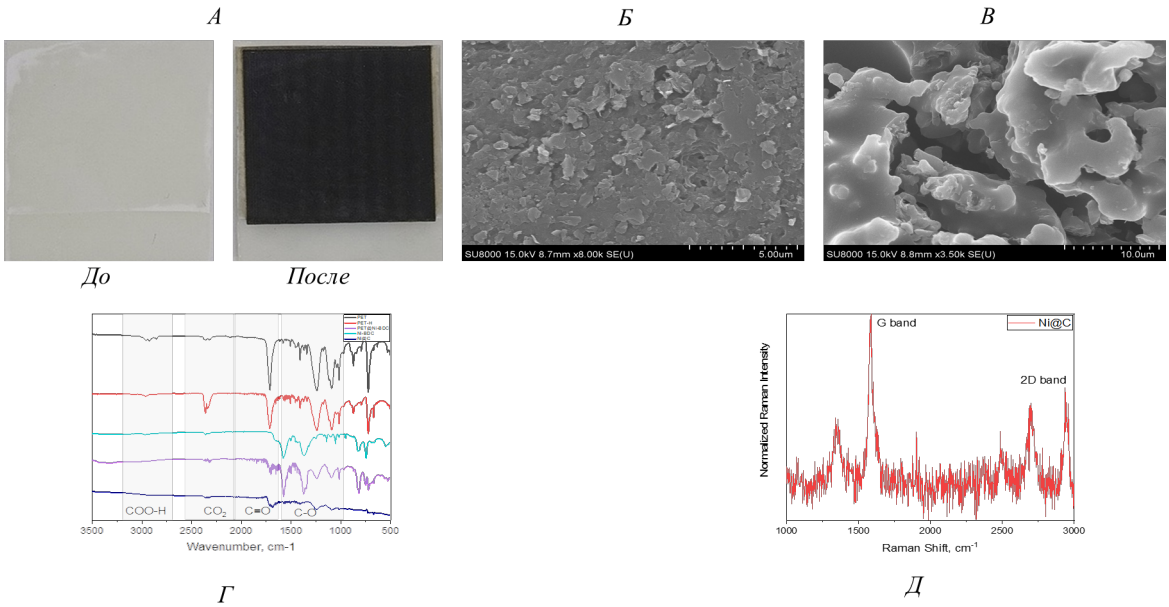


Рис. 2. *Материал до и после лазерной обработки (А), снимки PET@Ni-BDC (Б) и Ni@C (В), ИК-спектры PET, гидролизованного PET, Ni-BDC, PET@Ni-BDC и Ni@C (Г), КР-спектр Ni@C (Д)*

Список литературы

1. *Chen Z. et al. // J. Mater. Chem. A., 2019. – 7. – 25. – P. 14971–15005.*
2. *Zhao G. et al. // Anal. Chem., 2022. – 94. – 29. – P. 10557–10566.*

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРАХМАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Т. Е. Кусков[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. М. Подгорбунских

[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Новосибирск, ул. Пирогова 2, t.kuskov@g.nsu.ru

[2]Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, podgorbunskikh@solid.nsc.ru

Актуальной задачей для человечества является получение биоразлагаемых материалов для хранения и транспортировки продуктов питания за счет использования возобновляемых ресурсов. Наиболее перспективным сырьем для получения упаковочных материалов являются природные полисахариды, так как они могут образовывать кристаллические структуры, которые чередуются с аморфными участками, что дает возможность изменять физические свойства конечных материалов в широком диапазоне эксплуатационных характеристик [1].

Целью данной работы является исследование пленок, полученных из основных типов (*A*-, *B*- и *C*-тип) крахмала с различной степенью упорядоченности кристаллической структуры, а также исследование кинетики высвобождения инкапсулированных веществ.

В качестве объектов исследования были выбраны кукурузный крахмал (*A*-тип), картофельный крахмал (*B*-тип) и тапиоковый крахмал (*C*-тип) (ООО «Гарнец», Россия). Механическая активация крахмала проводилась на планетарной мельнице АГО-2 (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) в течение 30 секунд и 10 минут. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Изучение процесса высвобождения веществ из пленок было проведено с помощью нитроксильного радикала Proxyl (НИОХ СО РАН, Новосибирск). Запись спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пленок производилась на ЭПР спектрометре Adani SPINSCAN X (ADANI, Беларусь).

На основе крахмала с различной степенью упорядоченности кристаллической структуры

Таблица 1. Значения индекса кристалличности пленок

	A-тип	*B*-тип	*C*-тип
Исходный крахмал	36,5 ± 1,0 %	29,1 ± 0,8 %	41,3 ± 0,5 %
Пленка с радикалом	13,6 ± 0,4 %	18,9 ± 1,1 %	10,5 ± 0,7 %
Пленка без радикала	19,4 ± 1,0 %	25,0 ± 1,3 %	11,4 ± 0,4 %

были получены пленки с добавлением и без добавления Proxyl. Изменения кристаллической структуры полученных полимерных пленок отслеживали с помощью РФА. Было показано, что индекс кристалличности пленок из исходного крахмала уменьшается в процессе получения полимерного материала (Табл. 1). В процессе приготовления пленок на основе полностью аморфизированного крахмала наблюдалось значительное увеличение кристалличности, а также рекристаллизация в *B*-тип.

С помощью метода электронного парамагнитного резонанса было показано, что ЭПР спектр спинового зонда в пленке напоминает ЭПР спектр спинового зонда в замороженном растворе. Для исследования кинетики высвобождения радикала из пленок на основе крахмала были подобраны условия выхода радикала в водно-спиртовой смеси. Было показано, что процесс высвобождения радикала соответствует модели, предложенной N. A. Peppas и J. J. Sahlin [2] (Рисунок 1).

С помощью РФА было показано затруднение образования упорядоченной структуры после внесения допирующих веществ. Также было показано, что пленки, полученные из аморфизованного крахмала различных типов, имеют дифрактограммы, характерные для крахмала *B*-типа. По результатам изучения кинетики высвобождения нитроксильного радикала из пленок было показано, что процесс описывается двумя стадиями: набуханием полимерной матрицы и последующей диффузии радикала из нее.

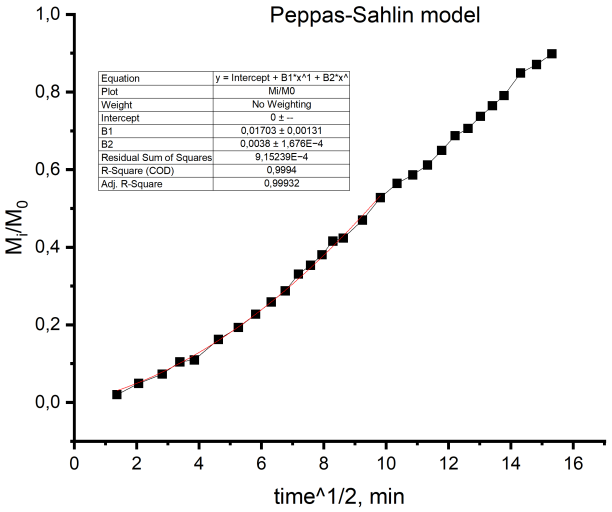


Рис. 1. *Кинетика высвобождения Proxyl из пленки на основе кукурузного крахмала*

Работа была поддержана государственным заданием ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500067-9).

Список литературы

1. *Bera H., Layek B., Singh J. Tailor-Made and Functionalized Biopolymer Systems: For Drug Delivery and Biomedical Applications. Woodhead Publishing, 2021.*
2. *Peppas N. A., Sahlin J. J. // International Journal of Pharmaceutics, 1989. – V. 57. – Iss. 2. – P. 169–172.*

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А. С. Левшакова, Е. М. Хайруллина, А. Ю. Шишов, И. И. Тумкин, А. А. Маньшина
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. А. Маньшина

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, spbu@spbu.ru

В работе представлен новый подход к изготовлению проводящих металлических структур на поверхности диэлектрических материалов, что является важной задачей для создания различных датчиков, биосовместимых устройств и гибкой электроники. Наиболее распространённым подходом для этой цели является литография, однако этот метод является многостадийным и требует использования неэкологичных реактивов [1]. Из-за описанных недостатков метода литографии большое внимание исследователей привлекает поиск новых методик металлизации поверхностей.

В связи с этим был предложен метод лазерно-индуцированного осаждения металлов, в котором вместо обычных водных или органических растворов используются растворы глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [2]. ГЭР – системы, состоящие из донора и акцептора протонов, температура плавления которой существенно ниже, чем у индивидуальных веществ. Обычно в качестве компонентов ГЭР используются реактивы, отвечающие требованиям «зеленой химии». ГЭР являются крайне перспективным классом растворителей, привлекающим большое внимание научного сообщества из-за возможности значительно влиять на их свойства, такие как вязкость, температура плавления и электропроводность путем выбора соотношения компонентов и процесса приготовления систем. В данной работе используются ГЭР, состоящие из холин хлорида и органических кислот, а также хлориды и ацетаты металлов в качестве источника металла для лазерного осаждения. Описанная в работе методика обладает рядом преимуществ: значительно более высокая скорость процесса осаждения по сравнению с использованием водных или органических растворов, экологичность реактивов, относительно невысокая стоимость установки для лазерной фабрикации (по сравнению с другими лазерными методами синтеза), одностадийность процесса [3].

Процесс фабрикации состоит из нескольких этапов – сначала происходит приготовление ГЭР с помощью смешивания компонентов и их плавления с перемешиванием в сушильном шкафу; затем растворы переносятся на подложки и далее облучаются с помощью непрерывного лазера с длиной волны 532 нм. После проведения процесса лазерного синтеза остатки непрореагировавшего ГЭР смываются водой.

С помощью вышеописанной методики были получены микроструктуры меди, никеля, хрома, кобальта на поверхности оксидного стекла. Синтезированные структуры были охарактеризованы и использовались в качестве сенсоров на различные важные биологические аналиты: глюкозу, дофамин, парацетамол. Исследование производилось методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Было проведено сравнение рассчитанных электрохимических характеристик образцов таких как чувствительность, диапазон линейности, предел обнаружения аналита и на основании полученных данных было показано, что синтезированные образцы обладают электрохимическими характеристиками, не уступающими современным аналогам [4].

В заключение можно сделать вывод, что рассмотренная методика может быть использована для синтеза и модификации электродных материалов, в том числе на гибких поверхностях с высокой электрокаталитической активностью.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-79-10075. Авторы также благодарят ресурсные центры СПбГУ «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. *Panov M. S. et al. // High rate in situ laser-induced synthesis of copper nanostructures performed from solutions containing potassium bromate and ethanol. Microelectron. Eng. 157, 2016.*
2. *Yang Z. // Natural Deep Eutectic Solvents and Their Applications in Biotechnology, 2018. – P. 31–59.*
3. *Levshakova A. S. et al. // Highly rapid direct laser fabrication of Ni micropatterns for enzyme-free sensing applications using deep eutectic solvent. Mater. Lett. 308, 2022.*
4. *Levshakova A. S. et al. // Modification of nickel micropatterns for sensor-active applications from deep eutectic solvents. Optical and Quantum Electronics 55, 267, 2023.*

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЭИПС КЕРАМИКИ ATZ НА УПЛОТНЕНИЕ И СТРУКТУРУ ПРИ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНСОЛИДАЦИИ

Ц. Ли, О. С. Толкачев, Х. Хи, Ц. Ху

Научный руководитель – д.т.н., профессор О. Л. Хасанов

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, czin1@tpu.ru

Керамика Y-TZP используется в различных продуктах для многих спектра применений. Предел прочность на изгиб этой керамики составляет 1,2 ГПа. Однако для Y-TZP характерна трансформация тетрагональной фазы в моноклинную во влажной среде и при высоких температурах. Это воздействие вызывает повреждение и хрупкости керамики. В меньшей степени этот дефект наблюдается при добавлении в керамику Al_2O_3. Добавление 20 мас. % Al_2O_3 приводит к 60 % упрочнению керамики и прочностью на изгиб 2 ГПа (ATZ, оксид циркония, армированный оксидом алюминия). Одним методом получения керамики на основе ATZ является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Наиболее очевидным недостатком ЭИПС является сложность получения изделий сложной формы.

Из ATZ можно предварительно спекать для изготовления изделий сложной формы. бразцы были предварительно спечены для достижения необходимой прочности. Окончательное спекание осуществляется после измельчения, из которого получают необходимую плотность и прочность.

Целью данной работы является изучение влияния предварительного ЭИПС на кинетику последующего изотермического уплотнения при свободном спекании.

В качестве материала исследования использовали порошок ATZ марки TZ-3YS20AB (Tosoh). По данным производителя порошок содержит Y-TZP и 20 масс. % Al_2O_3.

Относительная плотность образцов, изготовленных по схеме одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической форме при давлении 75 МПа, составляет 47 %. ЭИПС при 1100 °C в течение 1 мин. и давление 75 МПа приводит к уплотнению ATZ до 61 %. Образцы после ЭИПС обладают большей плотностью, что позволяет снизить температуру и/или выдержку при свободном спекании. Относительная плотность превышает 99 % уже после 2 ч. выдержки при 1500 °C (таблица 1).

При изучении структуры поверхности образцов методами СЭМ после свободного спекания на воздухе при 1500 °C в течение 2 ч. было установлено, что образец без предварительного

Таблица 1. Относительная плотность образцов после свободного спекания при 1500 °C

Выдержка, ч.	0 ч.	2 ч.	6 ч.
После прессования	94,4 %	98,4 %	98,6 %
После ЭИПС	97,2 %	99,1 %	99,6 %

Таблица 2. Средний размер зерен в изготовленных образца после 2 ч. свободного спекания при 1500 °C

Способ	Материал	Размер зерна, (нм)	Стандартное отклонение (нм)
Одноосное прессование	Y-TZP	392	127
	Al_2O_3	407	141
ЭИПС	Y-TZP	335	124
	Al_2O_3	384	141

спекания содержит поры размером до ~50 мкм. Эти поры располагаются преимущественно в месте контакта отдельных гранул исходного порошка. Однако в случае предварительного ЭИПС крупных пор в образце обнаружено не было. Средний размер зерна исследованных образцов близок и составляет ~350 нм для Y-TZP и Al_2O_3 (таблица 2).

Таким образом, предварительное ЭИПС существенно влияет на кинетику последующего изотермического уплотнения при 1500 °C. Обращает на себя внимание эффект снижения необходимой изотермической выдержки без заметного роста зерен Y-TZP и Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № FSWW-2023-0011 государственного задания «Наука» России. Настоящее исследование выполнено на оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. *S. Ramesh, K. Y. Sara Lee, and C. Y. Tan. // Ceram. Int., 2018. – V. 44. – P. 20620.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrO_2 И $MgAl_2O_4$

Ли Шухуэй, 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, shuhuey1@tpu.ru

По мере быстрого развития современной оптической техники, возрастает потребность в оптических материалах, обладающих уникальными свойствами. К таким материалам можно отнести функционально-градиентные материалы в целом и функционально-градиентную керамику (ФГК) в частности.

Перспективными материалами для изготовления ФГК оптического назначения являются диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия ($ZrO_2(10\%Y_2O_3)$) и алюмомагниевая шпинель ($MgAl_2O_4$), что обусловлено их высокими оптико-люминесцентными и физико-механическими характеристиками [1, 2].

Целью настоящей работы является изготовление функционально-градиентных керамик на основе $MgAl_2O_4$ и $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ методом электроимпульсного плазменного спекания.

В качестве исходных материалов были использованы коммерческие нанопорошки алюмомагниевой шпинели (SC30R, Baikowski Malakoff Inc., США) и диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (TZ-10YS, Tosoh Corp., Япония). Электроимпульсное плазменное спекание проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония).

Изменение линейных размеров регистрировали встроенными средствами технологической установки. На основе полученных данных определяли относительную усадку образцов (рисунок 1).

Усадка исследуемых материалов носит одностадийный характер. Основная доля усадки приходится на неизотермическую стадию спекания. Снижения интенсивности уплотнения при температуре 1000 °C связано с технологическим режимом консолидации материалов и обусловлено промежуточной стадией изотермической выдержки.

Интенсивная усадка алюмомагниевой шпинели наблюдается в диапазоне температур от 1100 до 1450 °C. Интенсивная усадка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия наблюдается в диапазоне температур от 1000 до 1300 °C. Для смеси порошков и функционально-градиентного материала температуры интенсивной усадки несколько выше, чем у диоксида циркония, однако ниже, чем у алюмомагниевой шпинели.

В таблице 1 представлены значения относительной усадки и относительной плотности образцов.

Из данных таблицы можно сделать вывод, что относительная плотность градиентной керамики на основе шпинели и иттрий-стабилизированного диоксида циркония, является самой высокой.

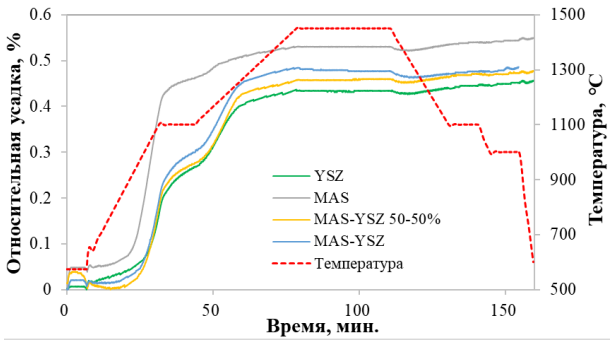


Рис. 1. *Изменение относительной усадки образцов в процессе SPS при температуре 1450 °C и давления 100 МПа*

Относительная плотность образца ФГК (MAS-YSZ) после ЭИПС достигает 97 %.

В результате работы изготовлена функционально-градиентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели, изучены закономерности протекания процесса спекания и определена плотность и исследуемых материалов.

Таблица 1. Относительная усадка и относительная плотность образцов на основе YSZ, MAS, 50 % MAS-YSZ, ФГК MAS-YSZ

Образец	Относительная усадка, %	Относительная плотность, %
YSZ	45	87
MAS	54	90
MAS-YSZ 50-50 %	48	85
MAS-YSZ	49	97

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 21-71-10100 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. *V. Paygin, S. Stepanov, E. Dvilis, O. Khasanov, T. Alishin, D. Valiev // Ceramics International, 2021. – Vol. 47. – Iss. 8. – P. 11169–11175.*
2. *Zhuohao Xiao, Shijin Yu, Yueming Li, etc. // Materials Science and Engineering: R: Reports, 2020. – Vol. 139. – 100518.*

КОНДЕНСАЦИЯ vs. КРОСС-СОЧЕТАНИЕ В СИНТЕЗЕ ТИАЗОЛОТИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ – ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ p-ТИПА

А. В. Лолаева[1], А. Н. Живчикова[1,2], А. В. Аккуратов[1], И. Е. Кузнецов[1]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект акад. Семенова, д. 1

[2]Сколковский институт науки и технологий
143026, Москва, ул. Нобеля 3, alina.lolaewa@yandex.ru

Разработка сопряженных полимеров важна для развития органической электроники, обладающей уникальными свойствами, среди которых можно отметить гибкость, легкость, растяжимость и эргономичность. На сегодняшний день получение сопряженных полимеров – это сложный многостадийный процесс с использованием дорогих, малостабильных прекурсоров и катализаторов на основе переходных металлов, а также токсичных оловоорганических производных [1].

В данной работе был получен сопряженный полимер на основе тиофена, флуорена и тиазолотиазола различными способами: по реакциям кросс-сочетания Сузуки и Стилле, а также безметальной конденсацией в микроволновом реакторе (Схема 1). Полученные материалы были охарактеризованы и проанализированы методами оптической спектроскопии, циклической

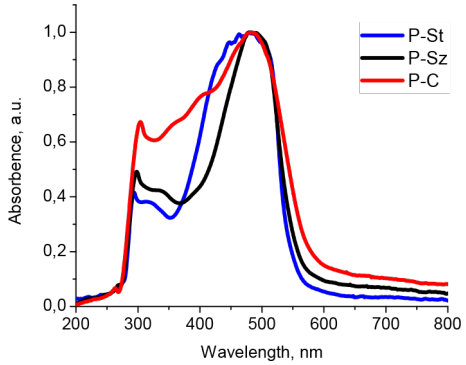


Рис. 1. *Спектры поглощения полимеров в растворах*

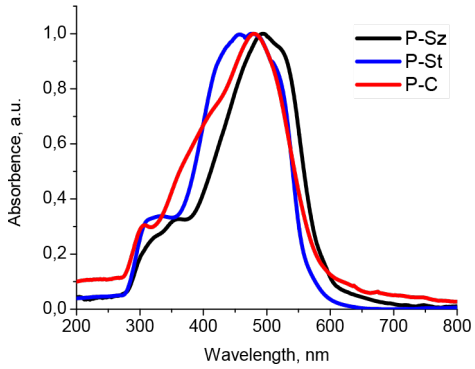


Рис. 2. *Спектры поглощения полимеров в тонких пленках*

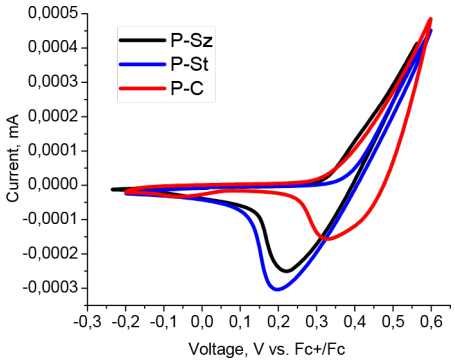


Рис. 3. *Циклические вольтамперограммы полимеров*

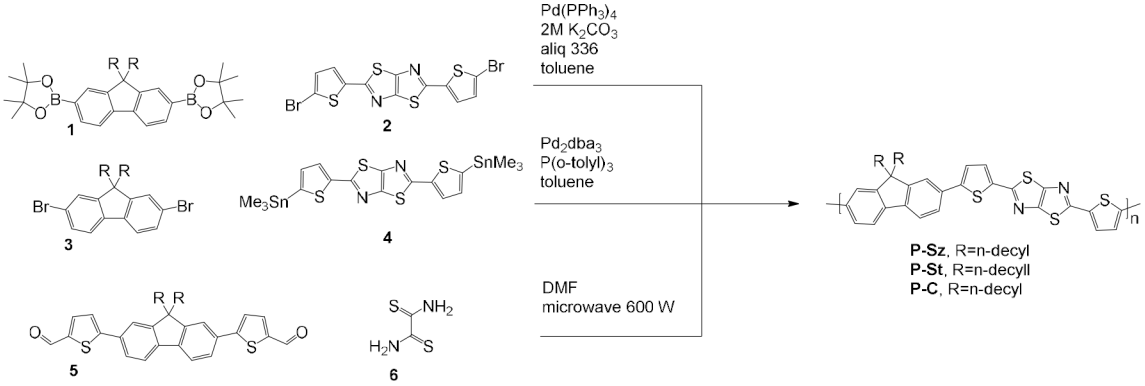


Схема 1. *Синтез сопряженного полимера*

вольтамперометрии (Рис. 1–3), а также исследованы в качестве зарядово-транспортных материалов для гибридных перовскитных солнечных батарей.

Полученные результаты демонстрируют потенциал полимеров, синтезированных путем конденсации, а также открывают широкие возможности для получения новых полимеров альтернативными путями без использования токсичных и дорогостоящих реактивов.

Работа выполнена при поддержке фондом РНФ (грант № 22-73-00029).

Список литературы

1. *Nikitenko S. L., Proshin P. I., Kuznetsov I. E., Karpov S. V., Anokhin D.V., Ivanov D. A., Troshin P. A., Akkuratov A. V. // Solar Energy, 2022. – V. 232. – P. 12–17.*

ПОЛИМЕРНЫЙ ГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА, КАК ТЕСТ-СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Я. Лю, 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 использование металлических имплантов нашло широкое применение в медицине. К таким металлам и сплавам применяют ряд требований: прочность, упругость, износостойкость, а также повышенная

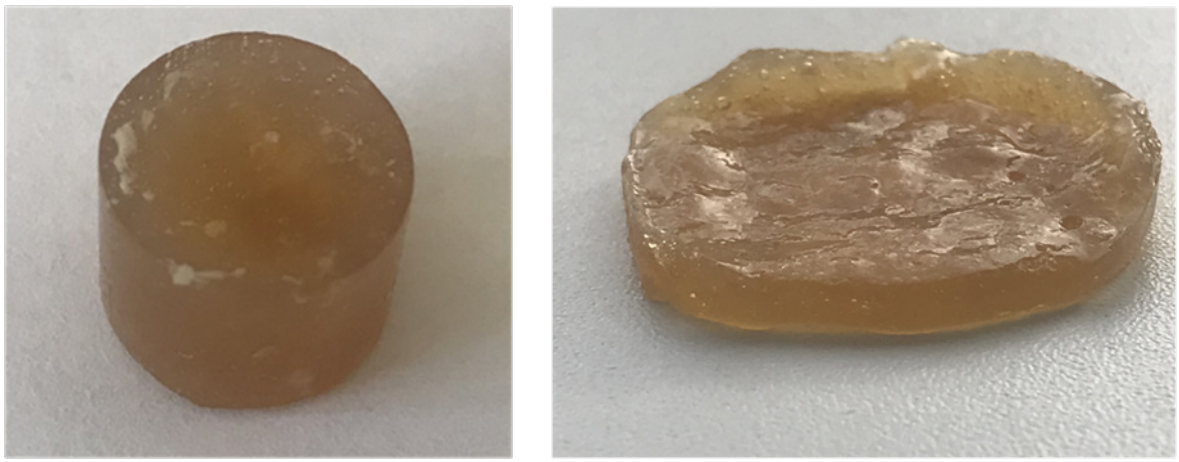


Рис. 1. *Полимерный гель на основе яблочного пектина с наночастицами $CaCO_3$ в виде цилиндра (а) и пленки (б)*

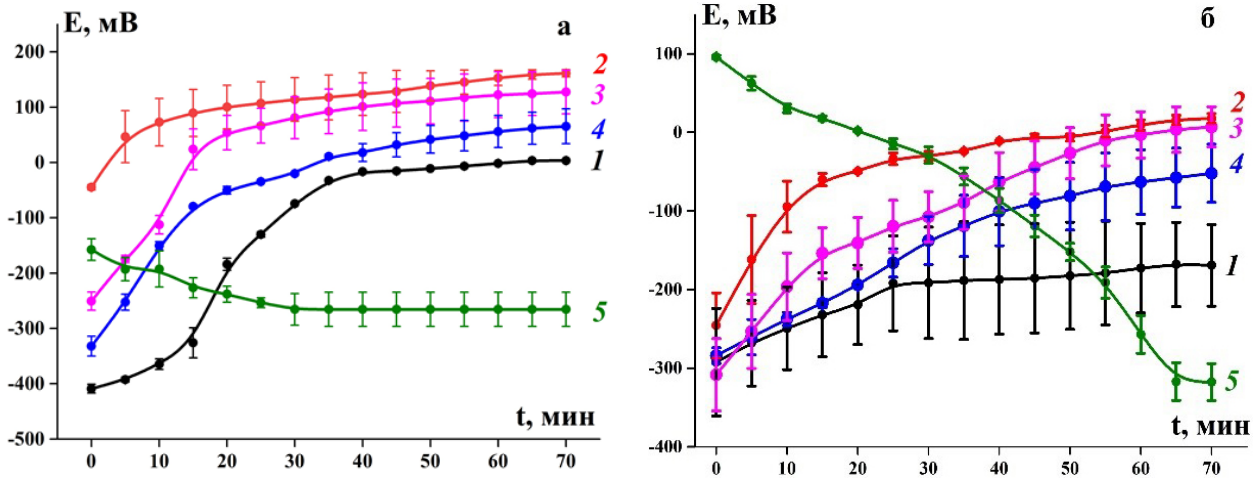


Рис. 2. *Потенциометрические кривые для титана ВТ0-1, полученные в фоновом электролите – H_2O (а) и раствор Рингера (б): полимерный гель на основе яблочного пектина (1), с коммерческими наночастицами $CaCO_3$ (2), с наночастицами $CaCO_3$, полученными методом химического осаждения (3), с наночастицами $CaCO_3$, полученными методом распылительной сушки(4) и в растворе (5)*

коррозионная стойкость по отношению к внутренней среде человеческого организма.

Зачастую коррозионные испытания металлов и сплавов проводят в жидких средах, но организм человека представляет собой сложную систему, содержащую как жидкие, так и твердые фазы. Имитацию такой системы можно создать на основе полимерных гелей. Полимерные гели способны образовывать уникальные наноструктуры, в которых протекают реакции, имитирующие процессы в организме человека [1].

Целью нашей работы было испытание коррозионной стойкости металлов в полимерных гелях на основе яблочного пектина с добавлением наночастиц карбоната кальция. Такие гели имеют те же функциональные группы (–COOH, –OH, $–CH_3$), которые содержатся в аминокислотах, пептидах, ферментах и т. д.

Полимерный гель состоит из яблочного пектина ($(C_5O_7O_4COOO)_n$), растворов электролитов и наночастиц $CaCO_3$ в соотношении 1 : 7 : 0,5 % масс. Гель использовался в работе в виде тонких пленок толщиной 2 ± 0,2 мм и цилиндров (рис. 1). Объекты исследования: биоинертный титан ВТ1-0 и высоколегированная сталь 440С.

Одним из методов оценки коррозионной стойкости металлов в растворе и среде полимерного геля является потенциометрия. Потенциометрические измерения для титана ВТ0-1 в различных электролитах представлены на рисунке 2. В воде титан быстрее корродирует, чем в среде геля на основе воды и пектина (рис. 2 а, кривая 5). Наибольшую устойчивость демон-

стрирует гель с коммерческими наночастицами $CaCO_3$, что обусловлено меньшей степенью диссоциации карбоната кальция по сравнению с наночастицами $CaCO_3$, полученными методом распылительной сушки (рис. 2 а, кривые 1–4) [2].

Согласно значениям равновесных потенциалов в полимерных гелях с коммерческими наночастицами $CaCO_3$ и наночастицами $CaCO_3$, полученные методом химического осаждения, процессы коррозии протекают медленнее, чем в гелях без наночастиц. Однако, быстрее всего корродирует металл в растворе электролитов. Самая большая скорость коррозии в растворе Рингера (рис. 2 б).

Список литературы

1. *Heimann R. B. // Surf. Coat. Technol., 2021. – V. 405. P. 1–41.*
2. *Ostapiuk M. // Cor. Sci., 2021. – V. 112. – P. 8–17.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА МЕДИ

Д. Г. Маглакелидзе, А. А. Блинова, М. А. Тараванов, М. А. Ясная
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. В. Блинов

ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет
Россия, Ставрополь, Пушкина 1, ogoniock2015@mail.ru

Жизненно необходимые элементы имеют огромную роль в росте и развитии живых организмов. Биологически-значимые нутриенты содержатся в малом количестве в организме, однако при их недостаточном поступлении нарушается жизнедеятельность организма. Одними из таких являются медь (Cu) и кремний (Si) [1]. Микроэлемент Cu необходим для межмолекулярной связи коллагена и эластина и имеет немаловажное значение в процессе образования костей. В свою очередь, кремний участвует в минерализации костных тканей и принимает участие в процессах остеогенеза. Так, наночастицы силиката меди способны выступать в роли вспомогательного элементного ресурса для укрепления костных тканей организма [2]. Ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стало исследование влияния температурной обработки на фазовый состав наночастиц силиката меди.

Синтез наночастиц силиката ($CuSiO_3$) меди осуществляли методом химического восстановления в водной среде. В качестве прекурсора меди использовали ацетат меди ($Cu(CH_3COO)_2$), а в качестве осадителя – силикат натрия (Na_2SiO_3) [3].

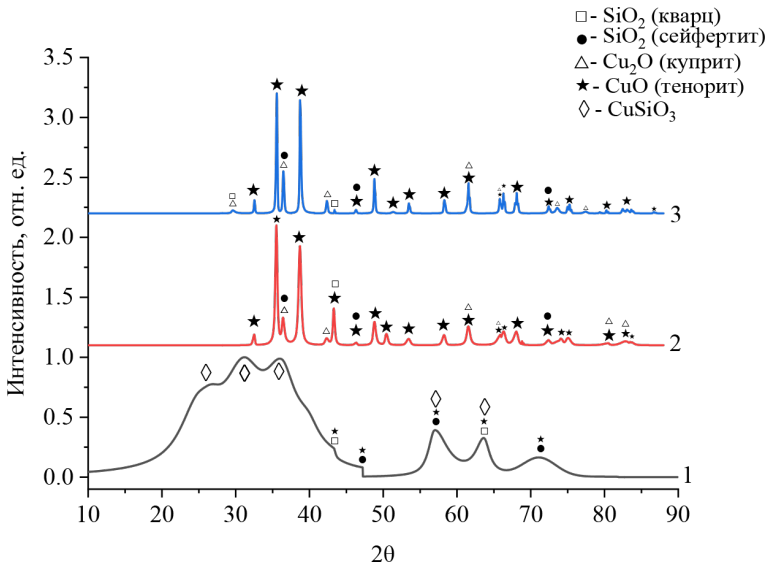
Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Empyrean серии 2 (PANalytical, Almeo) [4]. Результаты представлены на рисунке 1.

Анализ полученных данных показал, что при T > 400°, образцы наночастиц силиката меди, состоят из механической смеси двух кристаллических фаз диоксида кремния (сейфертит и кварц) и фаз оксида меди (тенорита и куприта) [5]. Важно отметить, что на дифрактограмме образца, высушенного при 80°, наблюдаются малоинтенсивные уширенные полосы, которые свидетельствуют об аморфности образца. Данный факт обусловлен наноразмерным состоянием частиц и характеризуется фазой $CuSiO_3$.

При увеличении температуры прокаливания до 400 градусов, на дифрактограмме наблюдаются высокоинтенсивные полосы отдельных фаз тенорита на 2θ = 32,47, 38,74° и куприта на 2θ = 61,52° [6]. При повышении температуры прокаливания до 1000 градусов, происходит увеличение концентрации кристаллической фазы куприта, что сопровождается увеличением интенсивности полос этой фазы, а также появлением дополнительных полос куприта 2θ = 29,67 и 73,76°.

В дальнейшем планируется исследование медико-биологических свойств, разрабатываемых наночастиц in vivo с последующим внедрением в парфюмерно-косметическую промышленность и медицину.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).



1 – 80 °C, 2 – 400 °C, 3 – 1000 °C

Рис. 1. *Дифрактограммы образцов наночастиц силиката меди*

Список литературы

1. *Roth G. // Global Phosphor Summit Seoul, 2007. – P. 1–39.*
2. *Blinov A. V. // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series natural sciences, 2020. – V. 3. – P. 56–70.*
3. *Blinova A. A. // Micromachines, 2023. – V. 14. – № 2. – P. 245.*
4. *Gvozdenko A. A. // Russian Journal of General Chemistry, 2022. – V. 92. – № 6. – P. 1153–1160.*
5. *Habibi M. H. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. – V. 115. – № 1. – P. 419–423.*
6. *Valladares L. D. L. S. // Thin Solid Films, 2012. – V. 520. – № 20. – P. 6368–6374.*

НАНОКОЛЛОИДНЫЕ ГЕЛИ: ДИЗАЙН И ПРИМЕНЕНИЕ

С. М. Морозова[1], Т. Г. Стаценко[1], А. В. Кирейнов[1], Ю. Хуанг[2], Е. Кумачева[2]
Научный руководитель – к.х.н., г.н.с. А. В. Полежаев[1]

[1]Межотраслевой инжиниринговый центр «Композиты России» МГТУ им. Баумана
105005, Москва, Лефортовская наб. 1

[2]Университет Торонто, Химический факультет
Торонто, Онтарио M5S 3H6, Канада, smorozova@emtc.ru

Наноколлоидные гели (НКГ) – новый класс мягкой материи, в котором наночастицы играют ключевую роль в процессе гелеобразования. Ковалентное химическое или физическое сшивание строительных блоков геля позволяет использовать широкий спектр наночастиц, полимеров и низкомолекулярных молекул для синтеза или изготовления НКГ. Варьируя компоненты геля, можно в широких пределах изменять их свойства, что обуславливает множество применений НКГ в мягкой робототехнике, биоинженерии, оптически активных покрытиях и датчиках, оптоэлектронных устройствах и очистке воды.

Настоящая работа посвящена созданию оптически и термически активных гелей на основе изотропных латексных наночастиц (НЧ) [1] и анизотропных частиц нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [2].

Были разработаны НКГ на основе противоположно заряженных латексных наночастиц, полученных эмульсионной полимеризацией. Было показано, что формирование стабильных гелей на основе латексных наночастиц зависит от фазового состояния полимера в латексе. Если температура окружающей среды была меньше температуры стеклования полимера, то противоположно заряженные НЧ образовывали коллоидный гель (рис. 1а, слева).

В то время как при температуре окружающей среды больше температуры стеклования по-

лимера, та же система на основе НЧ выпадала в осадок (рис. 1а, справа). Данный эффект определил выбор мономеров для получения латексных чернил. Оптическая активность достигалась за счет внедрения в структура латексов флуорофорных красителей на основе флруоресцеина и антрацена. Полученные гели были основаны на физическом вазимодействии НЧ и обладали тиксотропными свойствами, что обуславливало их перспективность для экструзионной 3D печати. На основе полученных чернил были напечатаны оптически активные покрытия (рис. 1б).

Были разработаны ковалентно сшитые гели на основе НКЦ и хитозана с привитым поли (N-изопропилакриламидом) (ПНИПАМ) (рис. 1в). Полученные гели обладали термочувствительными транспортными свойствами за счет конформационного перехода «клубок-глобула» при температуре выше низшей критической температуре растворения ПНИПАМ. Синтезированные гели обладали фибриллярной структурой и состояли из биосовместимых компонентов, что делает их перспективными для биомедицинских применений.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

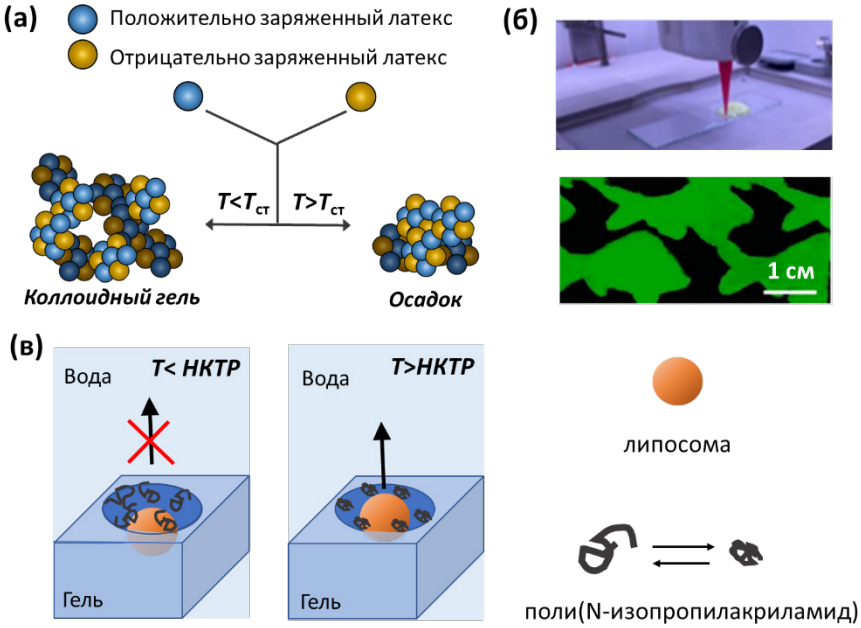


Рис. 1. *(а) – схема взаимодействия латексных НЧ при температуре ниже (слева) и выше (справа) температуры стеклования, (б) – пример 3D печати латексными чернилами оптически активных покрытий, (в) – схема изменения пор в термочувствительном геле*

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.*
2. *Huang, Y., Morozova, S. M., Li, T., Li, S., Naguib, H. E., & Kumacheva, E. Stimulus-Responsive Transport Properties of Nanocolloidal Hydrogels // Biomacromolecules, 2022.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВОГО БУРОВОГО РАСТВОРА

М. А. Мулюкин, А. Ф. Хагай, Д. О. Зеленцов, В. В. Аркаченкова, Ю. Ю. Петрова

Сургутский государственный университет
628412, Сургут, пр. Ленина, д. 1, mulyukin_ma@surgu.ru

Актуальность разработок рецептур с улучшенными свойствами обусловлена использованием буровых растворов (БР) на водной основе в осложненных пластовых условиях. Размер наночастиц (< 100 нм), их высокое отношение площади поверхности к объему, а также легко «перестраиваемая» межслоевая структура слоистых материалов привлекает все больший интерес ученых и технических специалистов, позволяя инженерам модифицировать реологию БР, изменяя состав, тип или распределение наночастиц (НЧ) по размерам в соответствии с желаемыми условиями бурения. Известно, что наночастицы улучшают реологические характеристики буровых растворов и снижают водоотдачу. При введении в БР слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и слоистых двойных оксидов (СДО) происходит образование аддукта СДГ-бентонит, в результате чего раствор приобретает псевдопластичные свойства и может удерживать большие по массе частицы выбуренной породы во взвешенном состоянии [1, 2].

Целью данной работы явилось установление влияния наночастиц и ряда СДГ/СДО на реологические и фильтрационные свойства пресного бурового раствора.

В работе использовали наночастицы TiO_2 и SiO_2 (Sigma-Aldrich, 10–20 нм), в т. ч. модифицированные в 5 и 10 мМ додецилсульфата натрия (SDS): НЧ@5SDS и НЧ@10SDS соответственно. Получение НЧ Al_2O_3 осуществляли золь гель методом, где в качестве диспергатора был использован полиэтиленгликоль. Слоистые двойные гидроксиды получали соосаждением в соотношении Mg : Al (Mg : Fe) 2 : 1 и 4 : 1. Слоистые двойные оксиды были получены прокаливанием соответствующих СДГ при 400 °С в течение 4 ч. Для приготовления бурового раствора использовали бентонит, NaOH, Na_2CO_3, карбоксиметилцеллюлозу, борсиликатный реагент, полиакриламид и кольматант. Исследование реологических и фильтрационных свойств проводили на оборудовании фирмы Grace: вискозиметре (M3600) и фильтр-прессе высокого давления и температуры (HPHT M4050).

Добавление НЧ (0,016–0,160 мас. %) и СДГ (0,14–1,00 мас. %) приводит к увеличению динамического и статического напряжения сдвига (ДНС и СНС) в 1,1–2,1 и в 1,1–3,3 раза соответственно. Наибольшее увеличение ДНС наблюдали при добавлении СДО, причем с увеличением концентрации от 0,14 до 1,00 мас. % значение ДНС увеличивалось в 1,2–17,7 раза. Добавление 1,00 мас. % СДГ и СДО приводило к заметному снижению пластической вязкости. Данные эффекты вероятно обусловлены строением монтмориллонита – главного компонента бентонитовой глины. В присутствии наночастиц и слоистых материалов в буровом растворе происходит увеличение электрохимических сил и сил притяжения. Изменение поверхностных свойств частиц бентонита, их объёмной концентрации, размера и формы ведет к образованию полужесткой гелеобразной структуры. Вероятно НЧ, особенно модифицированные анионным ПАВ, способствуют диспергированию и коллоидизации твердой фазы БР, а слоистые материалы за счет поверхностных ионных взаимодействий и образования аддукта способствуют увеличению размеров частиц бентонитовой глины, самоорганизации и степени гелеобразования, что приводит к загущению БР.

Наночастицы TiO_2 (0,160 мас. %) и Al_2O_3 (0,016 мас. %) снижают объем фильтрационных потерь на 13 % относительно бурового раствора без добавок, в то время как модифицированные НЧ (SiO_2@5SDS и др.), а также Mg, Fe- и Mg, Al-СДГ снижают этот показатель на 22 %. Толщина фильтрационной корки бурового раствора была уменьшена при введении в буровой раствор НЧ SiO_2 (0,016 мас. %) и Mg, Fe (III)-СДГ (0,5 мас. %) в 1,4 раза, что также может быть обусловлено как изменением размера и формы частиц бентонита, так и поверхностными явлениями.

В работе было показано, что реологические (вязкоупругие) и фильтрационные свойства бентонитового бурового раствора могут быть

улучшены в результате введения в рецептуру БР наночастиц, в том числе модифицированных, а также слоистых материалов. С этой точки зрения к дальнейшим лабораторным и опытно-промышленным испытаниям можно предложить НЧ Al_2O_3 (0,016 мас. %) и Mg, Al- и Mg, Fe (III)-СДГ (0,10–0,50 мас. %), как наиболее перспективные материалы в составе рецептур бурового раствора.

Исследования проведены при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от 04.09.2020 № 10-П-1308).

Список литературы

1. *Sajjadian M., Sajjadian V. A., Rashidi A. // J. Pet. Sci. Eng., 2020. – Vol. 190. – 107006 p.*
2. *Akkouche, A., Benmounah A., Gueciouer A. // Egypt. J. Pet., 2020. – Vol. 29. – P. 127–131.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТХОДА ГРАНИТНОГО ОТСЕВА ПРИАРАЛЬСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА К ЦЕМЕНТУ

Ж. Б. Нажимов[1], А. П. Пурханатдинов[2], А. М. Хожабаев[1]
Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. Х. Л. Усманов[1]

[1]Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77А, jumabaynajimov12@gmail.com

[2]Каракалпакский государственный университет им. Бердаха
230100, Узбекистан, Республика Каракалпакстан, г. Нукус, ул. Академика Чарджоуа Абдирова 1

В этом тезисе были изучении физико-химические исследования гранитного отсева месторождении Миллион в Республики Каракалпакстан. Целью исследования является изучение отсевов гранитных пород как добавка для получения портландцементного клинкера.

Как известно гранитный отсев – это неорганический сыпучий материал, полученный в процессе переработки гранитных горных пород на щебень, с минимальным размером зерен, равным 5 мм. В промышленных условиях, при производстве щебня из гранитных пород образуется отход в виде мелкой фракции количество которого достигает до 30 % от общей массы материала [1].

Были проведены полуколичественный спектральный и рентгенофазовый анализы. Для проведения анализов материал размалывали в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите № 008 13–15 % от обшей массы.

Полуколичественный спектральный анализ был проведен в центральной лаборатории АО «Узбекгеологоразведка». В таблице показаны результаты полуколичественного спектрального анализа отсева гранитного щебня в массовых долях в процентах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показывает идентификацию различных минеральных фаз на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение минеральной фазы в смеси проводили сопоставлением его межплоскостных расстояний по международным справочникам [2].

Исследование фазового состава исходного гранитного отсева с целью использования в производстве портландцемента проводили методом рентгенофазовго анализа. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре LABX XRD-6100 SHIMADZU с помощью CuKα-излучения (β-фильтр-Ni, длина волны 1,5418 Å, режим тока и напряжение трубки 30 мА, 30 кВт).

На снимках рентгенограмм (рис.) измельченного исходного гранитного отсева наблюдается в основном присутствие линии дифракционных максимумов, соответствующих минералам кварца d = 0,332; 0,317; 0,284; 0,211; 0,182, 0,181 нм,

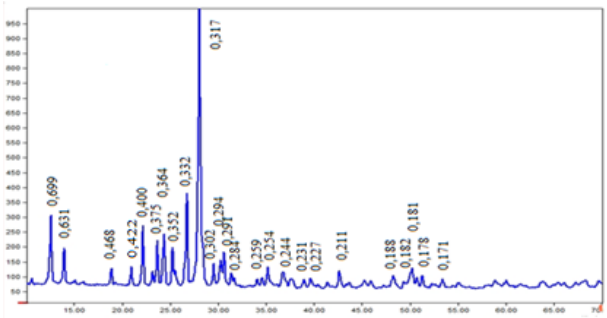


Рис. 1. *Рентгенограмма гранитного отсева*

Таблица 1.

Отсев гранитного щебня	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Si	Al	Fe	Ti	Na	Mg	Ca	K	Mn
	30	7	6	0,5	12	3	0,8	0,5	0,04

олигоклаза d = 0,631; 0,259; 0,254; 0,244; нм; полевого шпата d = 0,468; 0,422; 0,291 нм; альбита d = 0,375; 0,364; 0,352; 0,294; 0,231; 0,188; 0,178; 0,171 нм; слюда – 0,699 нм.

На основе проведенных исследований были разработаны компонентные сырьевые составы портландцементного клинкера с использованием известняка Жамансайского месторождения и отсевов гранитного щебня Миллионского месторождения Приаральсокого региона по общепринятой методике расчета портландцементной сырьевой смеси.

Список литературы

1. *Хафизова Э. Н., Ахтямов В. Ф., Панченко Ю. Ф., Панченко Д. А. Мелкодисперсная составляющая отсевов горных пород тяжелых цементных бетонах. «Инновации и инвестиции», 2019. – № 9. – С. 261.*
2. *Горшков В. С., Тимашев В. В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ «Высшая школа». – Москва, 1963.*

ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК $Na_2Ti_3O_7$ И НАНОЧАСТИЦ α-Fe_2O_3: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А. И. Неумоин, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, В. Ю. Майоров, А. Ю. Устинов, С. В. Гнеденков

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, anton_neumoin@ich.dvo.ru

Среди предлагаемых к применению интеркаляционных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) привлекают внимание т. е., электрохимическая активность которых основана на редокс переходе пары Ti^{4+}/Ti^{3+}. К примеру, $NaTiOPO_4$, $NaTi_2(PO_4)_3$, $Na_2Ti_6O_{13}$, $Na_2Ti_3O_7$. Это обусловлено устойчивостью их кристаллической решетки к внедрению и извлечению ионов Na^+ при циклировании НИА (например, объемные изменения решетки $Na_2Ti_3O_7$ при (де-)натрировании составляют приблизительно 6 %) в сочетании с относительной простотой получения, доступностью компонентной базы и нетоксичностью. Среди вышеперечисленных титансодержащих материалов трититанат натрия, $Na_2Ti_3O_7$, обладает некоторыми преимуществами, такими как удельная емкость (177 мА·ч/г), электродный потенциал (~0,3 В отн. Na/Na^+) и ускоренный транспорт ионов. Однако $Na_2Ti_3O_7$, являющийся полупроводником с широкой запрещенной зоной (~3,3 эВ), обладает низкой электропроводностью, что ограничивает его мощностные характеристики как материала для анода НИА. Кроме того, трититанат натрия по величине удельной емкости уступает твердому углероду (около 300 мА·ч/г при невысоких плотностях тока), интенсивно изучаемому в настоящее время. В последние годы были предприняты усилия по улучшению электропроводности $Na_2Ti_3O_7$ за счет создания композиций с углеродными материалами (аморфный углерод, графен) и путем допирования различными элементами (Nb, F и Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er, Yb). Уделяется большое внимание и созданию способов повышения удельной емкости трититаната натрия за счет гибридизации с энергоемкими веществами, такими как: P, MoS_2, Fe_3O_4.

Целью данной работы являлась разработка способа получения гибридного наноматериала на основе $Na_2Ti_3O_7$ и Fe_2O_3 в качестве энергоемкой фазы (теоретическая удельная емкость равна 1007 мА·ч/г). Материалы получали в ходе одностадийного процесса путем одновременной обработки в гидротермальном реакторе-автоклаве в течение 20 ч нанопорошка диоксида титана

марки P25 и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в сильнощелочной среде (10 М раствор NaOH) при температуре 130 °С и давлении > 1 а.т.м. Содержание оксида железа варьировали за счет введения различных количеств (от 3 до 12 мас %) железосодержащего прекурсора. По данным электронно-микроскопических и дифракционных исследований синтезированные образцы состояли из макроразмерных агломератов, образованных нитевидными цилиндрическими полыми частицами $Na_2Ti_3O_7$ в форме нанотрубок с внешним и внутренним диаметром 7–10 и 3,5–4 нм, соответственно, и полигональными частицами α-Fe_2O_3 с размерами порядка 15 × 25 нм. Результаты рентгенофазового анализа показали, что состав материалов представлен трититанатом натрия моноклинной сингонии (пр. группа $P2_1/m$, параметры ячейки a = 8,571 Å, b = 3,804 Å, c = 9,135 Å, β = 101,57°) и альфа-фазой оксида железа (III) с ромбической ячейкой ($R3c$, a = 5,032 Å, c = 13,733 Å). Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают, что железо в образцах имеет степень окисления равную +3. По данным газоадсорбционных измерений полученные материалы обладают мезопористой структурой с распределением размера пор в узком диапазоне (7–10 нм; здесь и далее по NLDFT) и удельной площадью поверхности, равной 195–215 $м^2/г$. Суммарный удельный объем пористого пространства равен 0,45–0,60 $см^3/г$. В ходе изучения образцов методом спектрофотометрии зафиксирована тенденция к усилению их оптической активности с ростом содержания примеси, в особенности в видимой области. Анализ данных по методу Тауца (в рамках приближения Кубелки-Мунка) демонстрирует уменьшение ширины запрещенной зоны с 3,29 эВ ($Na_2Ti_3O_7$) до 2,85 эВ (образец с 12 мас % долей железосодержащего прекурсора), что указывает на присутствие примесных энергетических уровней (очевидно обусловленных ионами Fe^{3+}). Можно предположить, что часть вводимых при синтезе ионов железа входит в решетку $Na_2Ti_3O_7$, а часть расходуется на образование α-Fe_2O_3. Таким образом, разработанный способ модификации $Na_2Ti_3O_7$ потенциально позволяет увеличить энергозапас этого соединения, как анодного материала для НИА (благодаря наличию энергоемкой оксидной фазы α-Fe_2O_3) и, одновременно, улучшить мощностные характеристики (за счет улучшения электронных свойств ввиду уменьшения ширины запрещенной зоны).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

А. А. Николаев, А. А. Снегирева, О. И. Андреева, М. Н. Курасова, А. С. Критченков
Научный руководитель – к.х.н., доцент М. Н. Курасова

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, nikolaev-anan@rudn.ru

В современной практике при создании полиэлектролитных комплексов широко используются биополимеры, а именно хитин, хитозан, соли гиалуроновой и альгиновой кислот и их производные. Это обусловлено экологичностью, нетоксичностью и возможностью использования подобных соединений в биологических системах [1]. Полиэлектролитные комплексы характеризуются отличной способностью иммобилизации биологически активных молекул и по этой причине рассматриваются в качестве перспективных биосовместимых полимерных матриц для доставки лекарственных средств [2].

В ходе исследования были получены загруженные ципрофлоксацином полиэлектролитные комплексы, состоящие из катионного производного хитозана (хитозан-ГТМА) и анионного гиалуроната натрия, и изучено высвобождение антибиотика из данной полимерной системы (рис. 1).

При изучении высвобождения ципрофлоксацина было предположено, что данное высвобождение протекает по диффузионному механизму и можно условно разделить весь процесс на 3 стадии:

1. быстрая диффузия – выход 50 % антибиотика в течение 1 часа;
2. медленная диффузия – рост выхода антибиотика до 75 % в течение 4 часов;

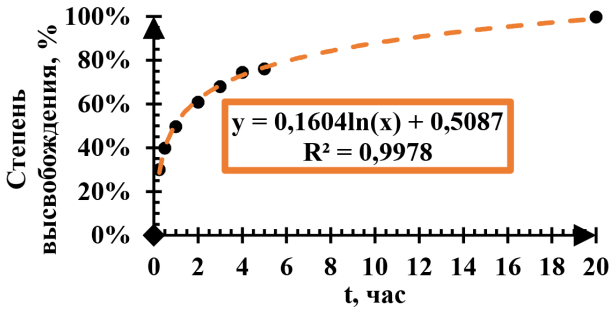


Рис. 1. *График высвобождения ципрофлоксацина*

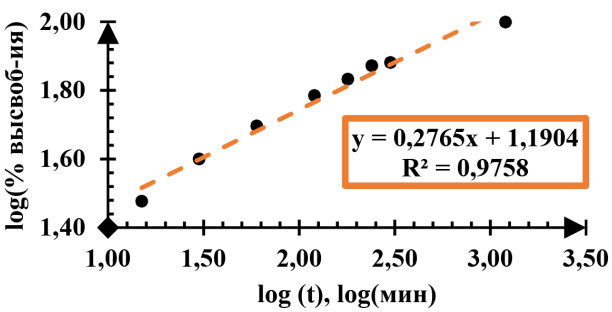


Рис. 2. *Высвобождение по модели Ритгера-Пеппаса*

3. остаточная диффузия – рост выхода антибиотика до 100 % в течение 20 часов.

Для определения характера и типа диффузии была выбрана полуэмперическая кинетическая модель Ритгера-Пеппаса [3, 4].

$$\log\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = \log(K_{R-P}) + n\log(t)$$

(M_0 и M_t – начальное и высвободившееся к моменту времени t количество ципрофлоксацина, n – показатель, определяющий механизм переноса вещества и строение полимерной матрицы, K_{R-P} – кинетическая константа Ритгера-Пеппаса).

Математической обработкой экспериментальных данных был рассчитан показатель высвобождения ципрофлоксацина, n = 0,2765. Следовательно, высвобождение антибиотика из полимерной матрицы протекает по диффузионному механизму, подчиняющемуся закону Фика, при этом скорость диффузии меньше, чем скорость релаксации матрицы, параметры такой системы высвобождения зависят прежде всего от величины коэффициента диффузии.

Работа выполнена при поддержке РНФ (23-23-00022).

Список литературы

1. *Vasile C. и др. Chitosan/hyaluronic acid polyelectrolyte complex hydrogels in the management of burn wounds. // Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat. Iasi., 2013. – V. 117. – № 2. – P. 565–571.*
2. *Ngwuluka N. C. Responsive polysaccharides and polysaccharides-based nanoparticles for drug delivery // Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications, Volume 1. Elsevier, 2018. – P. 531–554.*
3. *Ritger P. L., Peppas N. A. A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs // J. Control. Release, 1987. – V. 5. – № 1. – P. 23–36.*
4. *Ritger P. L., Peppas N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices // J. Control. Release, 1987. – V. 5. – № 1. – C. 37–42.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ce^{3+}-СОДЕРЖАЩИХ SMART-ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ МАГНИЯ

А. Д. Номеровский, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. А. С. Гнеденков

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН
690022, Россия, Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, referent@ich.dvo.ru

Магний – щелочноземельный элемент, широко используемый в различных отраслях промышленности и медицины. Сплавы на основе магния вызывают значительный интерес исследователей благодаря их хорошей удельной прочности, низкого удельного веса и хорошей перерабатываемости [1].

Формирование покрытий для защиты магниевых сплавов помогает увеличить срок эксплуатации изделия. Более того, при использовании

покрытий появляется возможность дальнейшей функционализации обрабатываемого материала [2–5].

Были сформированы слоистые двойные гидроксиды (СДГ) на базовом покрытии [6], полученном методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО-покрытие было сформировано в силикатно-фторидном электролите ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ – 15 г/л, NaF – 5 г/л). Получение СДГ проводилось в щелочном растворе, содержащем трилон Б и алюминий. В данной работе предложена модификация СДГ, полученных на поверхности ПЭО-покрытии, путем выдержки в растворе, содержащем 0,05 М $Ce(NO_3)_3$. Согласно анализу СЭМ-изображения (рисунок 1) было установлено, что после обработки образца ПЭО-СДГ раствором нитрата церия на поверхности произошло осаждение вещества (диоксида церия – CeO_2). Согласно картам распределения элементов содержание церия на поверхности покрытия составляет 1,8 ат. %.

Были изучены электрохимические свойства покрытий, содержащих СДГ, в 3,5 % растворе NaCl. Плотность тока коррозии после обработки раствором нитрата церия уменьшилась с 0,35 (для ПЭО-покрытия, содержащего СДГ (МА8-ПЭО-СДГ)) до 0,07 мкА·см$^{-2}$ (для ПЭО-покрытия, содержащего СДГ, после обработки раствором церия (МА8-ПЭО-СДГ-Ce)). Также отмечено увеличение модуля импеданса при частоте 0,1 Гц с $1{,}7 \cdot 10^4$ (для МА8-ПЭО-СДГ) до $6{,}4 \cdot 10^4$ Ом·см^2 (для МА8-ПЭО-СДГ-Ce)

Полученные результаты указывают на возможность использования слоистых двойных гидроксидов для модификации защитных покрытий на магниевом сплаве МА8. Комбинирование слоистых двойных гидроксидов, применяемых в качестве наноконтейнеров, и соединений церия, как эффективных ингибиторов коррозии для магния, позволит добиться высоких результатов в области защиты от деградации магния и его сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10148).

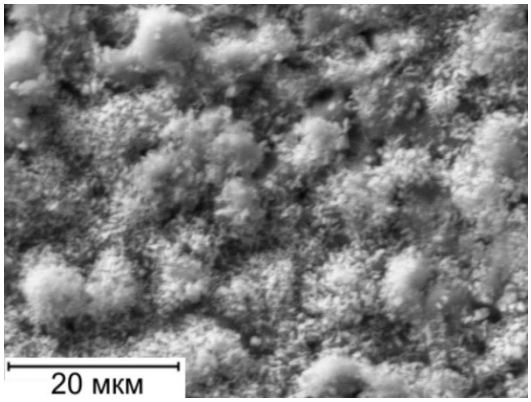


Рис. 1. *СЭМ-изображение поверхности ПЭО-СДГ-Ce (образец с ПЭО-покрытием после СДГ-обработки и обработки раствором Ce^{3+}*

Список литературы

1. *Nazeer F., Long J., Yang Z., Li C. // Journal of Magnesium and Alloys, 2022. – Vol. 10. – № 1. – P. 97–109.*
2. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Gnedenkov S. V. // Journal of Magnesium and Alloys, 2022.*
3. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Ustinov A. Yu., Sukhoverkhov S. V., Gnedenkov S. V. // Polymers, 2023. – Vol. 15. – № 1. – 202.*
4. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Plekhova N. G., Gnedenkov S. V. // Journal of Magnesium and Alloys, 2022. – Vol. 10. – № 12. – P. 3589–3611.*
5. *Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Хрисанфова О. А., Егоркин В. С., Машталяр Д. В., Сидорова М. В., Гнеденков А. С., Волкова Е. Ф. // Вестник ДВО РАН, 2010. – № 5. – С. 35–46.*
6. *Номеровский А. Д., Гнеденков А. С., Синебрюхов С. Л., Гнеденков С. В. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, 2022. – Т. 15. – № 3.1. – С. 197–203.*

УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

К. О. Паперж, Ю. А. Баян, А. С. Павлец
Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. В. Е. Гутерман

Южный федеральный университет
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42, kpaperzh@yandex.ru

Электрокатализаторы являются одними из основных компонентов водородо-воздушных топливных элементов. Именно они обеспечивают реализацию токообразующих реакций: окисление H_2 и восстановление O_2 (РВК) [1]. Катализаторы – наночастицы (НЧ) металлов платиновой группы, в основном Pt, которые распределены по поверхности, как правило, углеродного носителя. Функциональными параметрами катализаторов являются площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и устойчивость к деградации. Данные характеристики непосредственно зависят от морфологии катализатора, а именно размера и особенностей распределения НЧ Pt по поверхности подложки [1, 2]. Поэтому необходимо создание способов синтеза платиноуглеродных материалов с возможностью управления их структурой и способов исследования ее во время синтеза и тестирования являются актуальной задачей. В ходе синтеза на процессы нуклеации/роста НЧ платины влияют температура, pH, облучение и атмосфера реакционной среды, а также продолжительность их воздействия. Ультрафиолетовое излучение несет в себе энергию, способную увеличивать центры сорбции и нуклеации наночастиц платины на поверхности частиц носителя, а молекулы CO могут выступать в качестве ПАВ в процессе роста наночастиц платины [2]. Оба дополнительных воздействия оказывают существенное влияние на средний размер НЧ Pt платины и их размерное и пространственное распределения.

Жидкофазными методами синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без (F), под УФ облучением (F-UV) и в атмосфере CO (F-CO) были получены материалы с массовой долей платины около 20 % и средним размером наночастиц от 1,8 до 2,4 нм. Коммерческий аналог HiSPEC 3000 использовали в качестве образца сравнения. Разработанными in situ методами были исследованы процессы нуклеакции/роста частиц, а также их размер и массовая доля. Оказалось, что при продувке реакционной смеси монооксидом углерода нуклеация гомогенная, а при облучении УФ – гетерогенная. Оценка пространственного распределения НЧ по поверхности носителя показала, что наибольшим числом агломератов и, следовательно, наименее равномерным распределением частиц характеризуются материалы F и HiSPEC 3000.

Дополнительные воздействия ведут к уменьшению среднего размера НЧ и, как следствие, к повышению функциональных параметров по сравнению с катализаторами сравнения F и HiSPEC 3000. ЭХАП полученных материалов на 30 % больше таковых коммерческого ана-

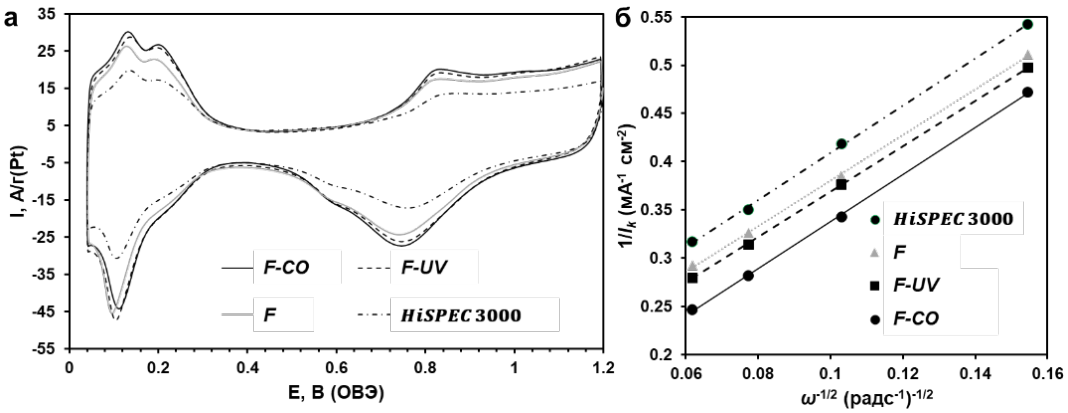


Рис. 1. *(а) Циклические вольтамперограммы катализаторов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0,1 М $HClO_4$, насыщенный Ar. (б) Зависимость Коутетского–Левича при E = 0,9 В относительно ОВЭ*

лога. А их активность в РВК в 1,5 раза выше по сравнению с катализаторами F и HiSPEC 3000.

Стресс-тестирование в течение 20000 циклов в диапазоне потенциалов 0,6–1,0 В вызвало двухкратную деградацию материалов F и HiSPEC 3000. Остаточные характеристики синтезированных при «включении» дополнительных воздействий образцов F-UV и F-CO на 40 % больше таковых катализаторов сравнения. Данный результат указывает на их более высокую устойчивость к деградации и перспективность для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной. А равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя способна компенсировать малый размер частиц и даже повысить устойчивость катализатора к деградации.

Исследование выполнено в ЮФУ при финансовой поддержке РНФ (№ 20-79-10211).

Список литературы

1. *Katsounaros I., Cherevko S., Zeradjanin A. R., Mayrhofer K. J. J. // Angew. Chem. Int. Ed., 2014. – V. 53. – P. 102–121.*
2. *Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V. // ACS Applied Energy Materials, 2022. – V. 5. – P. 9530–9541.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ (L-ЛАКТИДА)

И. Парий
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

Полилактид (полимолочная кислота, PLLA) представляет собой перспективный биополиэфир [1], который используют в самых разных отраслях науки и техники, от производства текстильных волокон [2] до биомедицины в качестве имплантатов и раневых повязок ввиду его биосовместимости и способности к биодеградации [3]. При этом характеристики материалов на основе PLLA (механические, тепловые, пьезоэлектрические и т. д.) можно улучшить путем добавления различных наполнителей, таких как, например, органомодифицированные слоистые силикаты, графит, углеродные нанотрубки, магнитные наночастицы и т. д. [4, 5]. Данная работа посвящена изучению влияния магнитного наполнителя на морфологию, термическую стабильность, степень кристалличности, кристаллическую и молекулярную структуру гибридных скэффолдов на основе PLLA.

Результаты СЭМ показывают беспорядочно ориентированные и бездефектные гибридные волокна. При этом, согласно АСМ, добавление наполнителя не приводит к изменению среднего диаметра волокон, но формирует более шероховатую поверхность волокна. Несмотря на обнаруженную нанокристаллическую структуру для всех композитных волокон, PLLA демонстрирует самую большую степень кристалличности (43 %), в то время как композитный образец имеет кристалличность 32 %, что связано с влиянием частиц наполнителя, которые мешают формированию кристаллов и нарушают связи между цепочками полимера, из-за чего формируются несовершенные кристаллы или аморфная фаза. Результаты КЗСМ (рис. 1) демонстрируют различие в поверхностном потенциале образцов, причем добавление наполнителя приводит к смене знака потенциала (табл. 1). При этом композитный образец имеет более высокий пьезоотклик по сравнению с чистым образцом, что расходится с результатами ДСК и указывает на наличие более сложных механизмов формирования пьезоэлектрического отклика, которые

Таблица 1. Значения вертикального и латерального пьезооткликов, а также поверхностного потенциала полученных скэффолдов

	Вертикальный пьезоотклик, мВ	Латеральный пьезоотклик, мВ	Поверхностный потенциал, В
PLLA	61 ± 5	72 ± 2	0,15 ± 0,04
PLLA-M14	60 ± 3	78 ± 3	–0,09 ± 0,03

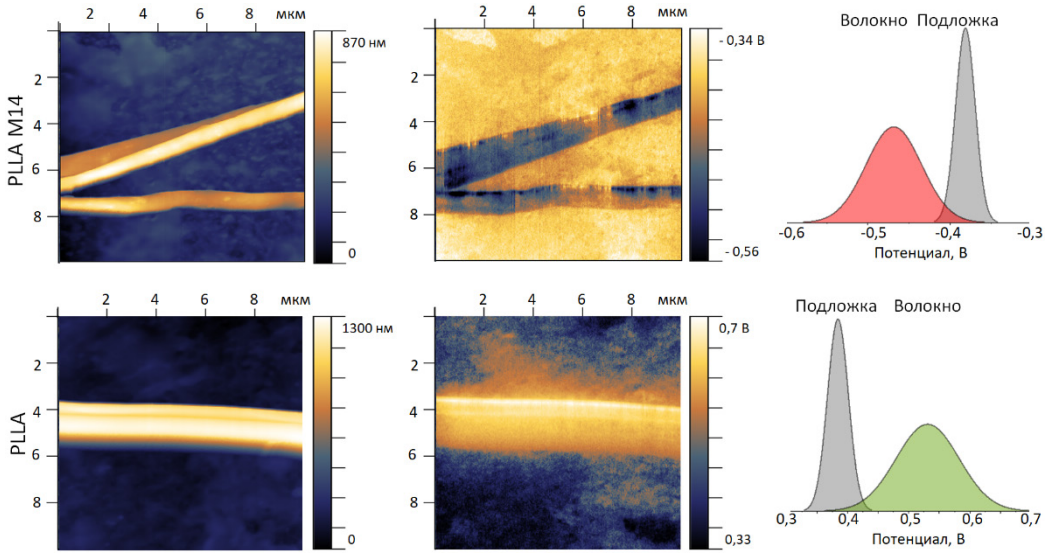


Рис. 1. *КЗСМ-изображения топографии и поверхностного потенциала композитных волокон PLLA и PLLA-M14*

включают в себя не только кристалличность полимера, но и его молекулярную структуру.

Результаты данной работы позволяют выявить закономерности для более глубокого понимания механизма формирования пьезоотклика PLLA, который, в свою очередь, зависит не только от кристалличности, но и от его молекулярной структуры. Полученные скэффолды перспективны для их использования в области биомедицины и тканевой инженерии в частности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-13-20043 https://www.rscf.ru/project/22-13-20043/ и при финансовой поддержке Администрации Томской области.

Список литературы

1. *K. Sreekumar, Polymers from Renewable Resources, 12 (2021) 63–84.*
2. *R. Banerjee, S. S. Ray, Polym. Eng. Sci., 61 (2021) 6419–6424.*
3. *M. Murariu, P. Dubois, Adv. Drug Del. Rev, 107 (2016) 3374–3376.*
4. *P. Saini, M. Arora, M. N. V. R. Kumar, Adv. Drug Del. Rev, 105 (2016) 1–7.*
5. *L. Ncube, A.U. Ude, Y., Materials, 9 (2020) 836.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРОВ

М. А. Пирогов[1], Е. С. Кузнецов[2], Ф. Г.-У. Эркинов[1], З. А. Рехман[1]
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. А. Блинова[1]

[1]ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский Федеральный Университет»
Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

[2]ФГБОУ ВО «Ставропольский Государственный Медицинский Университет»
Россия, г. Ставрополь, ул. Мира, 310, Pirogov.m.2002@gmail.com

В настоящее время множество исследований направлено на разработку сенсоров на различные соединения. Перспективными материалами для сенсоров являются гексацианоферраты переходных металлов. Так в работе [1] представлены исследования покрытий из гексацианоферратов переходных металлов и их использование для сенсоров на пероксид водорода. Сенсоры

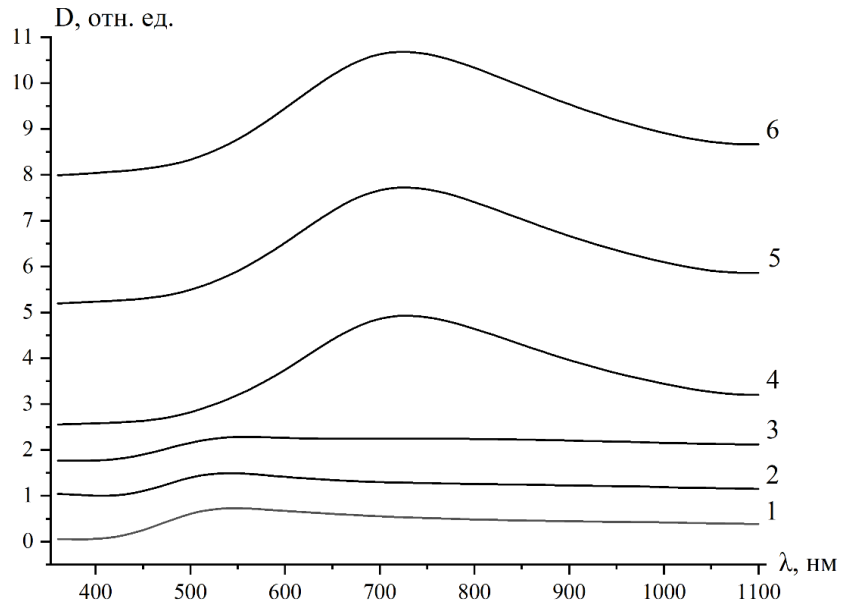


Рис. 1. *Спектры поглощения образцов гексацианоферрата-железа-кобальта*

для H_2O_2 на основе гексацианоферратов имеют ряд преимуществ, такие как большая чувствительность, точность и др. Также гексацианоферраты d-элемегьлв используют для определения глюкозы и других органических соединений [2–3].

Таким образом цель данной работы – исследовать процесс синтеза твёрдых растворов наночастиц гексацианоферратов железа и кобальта, как перспективных материалов для селективных сенсоров

Синтез наночастиц гексацианоферрата железа-кобальта проводился методом химического смешивания. Для начала получены эквимолярные 0,005 М растворы сульфата железа, нитрата кобальта и гексацианоферрата калия. Далее смешивали сульфат железа и нитрат кобальта в следующих соотношениях: 1 : 99; 5 : 95; 10 : 90; 90 : 10; 95 : 5; 99 : 1, а после добавляли такой же объём гексацианоферрат калия.

У полученных образцов измеряли гидродинамический радиус с помощью метода фотонно-корреляционной спектроскопии на установке Photocor Complex. Оптические свойства образцов измеряли на спектрофотометре СФ-56.

В результате измерения гидродинамического радиуса образцов получена его зависимость от соотношения реагентов, представленная на рисунке 1. Установлено, что образцы с соотношениями 5 : 95 и 95 : 5 обладают наименьшим радиусом частиц (R = 35 ± 10 нм), в то время, как образцы в соотношениях 10 : 90 (R = 255,8 ± 45 нм), и 90 : 10 (R = 139,7 ± 30 нм) обладают наибольшим радиусом.

При анализе спектров поглощения образцов, представленных на рисунке 1, установлено, что образцы в соотношениях 90 : 10, 95 : 5, 99 : 1 обладают широкой полосой поглощения с максимумом λ = 730 нм, отличной от гексацианоферрата железа на 20 нм. Образцы в соотношениях 1 : 99, 5 : 95, 10 : 90 обладают полосой поглощения с максимумом λ = 535 нм, отличным от гексацианоферрата кобальта на 35 нм. В результате установлено, что полученные образцы могут представлять собой твёрдые растворы гексацианоферратов железа и кобальта, а также, что оптимальными соотношениями прекурсоров являются 5 : 95 и 95 : 5.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», Договор № 17164ГУ/2021 от 16.12.2021.

Список литературы

1. *Пуганова Е. А., Комаров А. В., Вагин М. Ю., Карякина Е. Е., Карякин А. А // Микросистемная техника, 2004. – № 12. – С. 42–44.*
2. *Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Махмутова Г. Ф., Дегтева М. А., Гедмина А. В., Сергеева Т. П., Будников Г. К. Ученые за-*

писки Казанского университета. Серия: Естественные науки, 2013. – Т. 155. – № 2. – С. 66–77.

3. *Шайдарова Л. Г., Давлетшина Л. Н., Дружина Е. А., & Будников Г. К. (2005). Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки, 2005. – Т. 147. – № 3. – С. 73–80.*

МОДИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

К. А. Плетнева, G. Pandey
Научный руководитель – к.т.н., и. о. директора ИКЗ ТюмНЦ СО РАН Н. С. Молокитина

Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН
г. Тюмень, ул. Малыгина, 86, klavdia1010@gmail.com

Активное освоение ресурсов в Арктической зоне РФ предполагает разработку и внедрение новых способов разведки, добычи и транспортировки углеводородного сырья. В данной работе описан ранее не используемый в России взрывобезопасный способ транспортировки и хранения природного газа в твердой газогидратной форме. Гидраты природного газа представляют собой клатратные соединения молекул воды и газа, образующиеся при низких температурах и высоких давлениях [1].

Для успешной коммерциализации газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа необходимо увеличить скорость роста гидратов, а также многократно использовать промоторы с целью минимизации количества утилизируемых веществ [2, 3]. В данной работе описано применение системы на основе порошкового криогеля поливинилового спирта (ПК ПВС).

В ходе работы были использованы дистиллированная вода, поливиниловый спирт (марка BF-14, Тайвань) и гидрофобизированные наночастицы диоксида кремния (марка Aerosil R202, Германия). В качестве газа гидратообразователя выбран метан (степень чистоты 99,9 %). Процесс приготовления ПК ПВС представляет собой перемалывание замороженного раствора ПВС с концентрацией 7 мас. % в присутствии стабилизатора (наночастиц кремния) с концентрацией 5 мас. % в бытовом блендере с последующим отбором фракции 80–140 мкм. Образование криогелей ПВС проводится путем оттаивания полученного образца со скоростью 2 °С/час [4]. Полученные криогели ПВС представляют собой упругие и высокоплавкие гетерогенные гели с температурой плавления более 60 °С (рис. 1). Криотропное гелеобразование порошковых систем ПВС препятствует слипанию микрочастиц образца в ходе процессов образования и диссоциации гидратов метана.

Процесс гидратообразования метана происходил в реакторе высокого давления общим объемом 60 см^3 без перемешивающего устройства при изохорных условиях. Начальное давление составляло около 5 МПа, температура 0 °С. Момент падения давления внутри реактора соответствовал началу процесса гидратообразования. После полного гидратообразования метана, запускался процесс разложения гидрата путем нагрева со скоростью 2 °С/час. Цикл повторялся 8 раз.

На основании данных, представленных в таблице 1, можно сделать вывод о высокой эффективности использования ПК ПВС для гидратообразования метана. Так, сокращение объемов поглощенного газа к объему полученного гидрата составило 13 единиц за 8 циклов.

Таким образом, ПК ПВС с концентрацией ПВС 7 мас. % и с концентрацией стабилизатора 5 мас. % продемонстрировал высокую стабильность в многократных циклах образования/дис-

Таблица 1. Отношение объемов приведенного к н.у. метана к объему гидрата (C_i) в 8 циклах образования/диссоциации гидратов метана в образце ПК ПВС. Максимальное значение C_i = 170. Условия гидратообразования: начальное давление 5 МПа, температура 0 °С

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
147	141	142	147	142	137	136	134

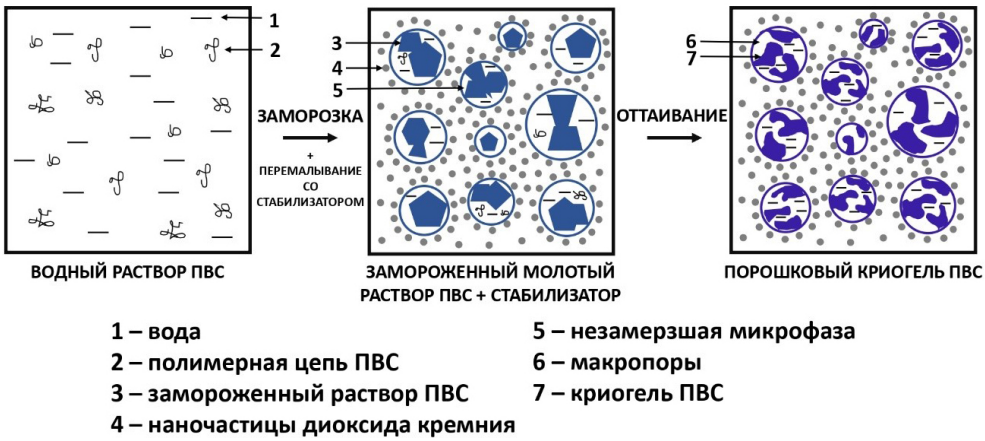


Рис. 1. *Механизм образования порошковых криогелей поливинилового спирта*

социации гидратов метана, что показывает высокую эффективность системы для многократного использования с целью хранения и транспортировки газа в гидратном состоянии.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122011400146-6.

Список литературы

1. *Истомин В. И., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 235 с.*
2. *Yang L. // Chem. Eng. J., 2019. – № 374. – 802–810 pp.*
3. *Podenko L. V. // J. Nat. Sc. Eng., 2021. – № 88. – P. 8.*
4. *Lozinsky V. I., Okay O. // Polymeric Cryogels, 2014. – 49–101 pp.*

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ MAX-ФАЗ С ДОБАВЛЕНИЕМ ДИОКСИДА ГАФНИЯ

П. А. Пономарёва
Научный руководитель – д.т.н., С. Н. Перевислов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, pap14@tpu.ru

Композитные материалы под названием MAX-фазы известны уже достаточно давно [1], однако их синтез еще не до конца изучен. Условия и исходные компоненты могут варьироваться, благодаря чему могут синтезироваться материалы разного состава [2].

В работе было проведено спекание MAX-фаз Ti_3SiC_2 и Zr_2AlC с диоксидом гафния в различных пропорциях.

В процессе синтеза могут образовываться MAX-фазы других составов, однако они чаще сопровождают основную фазу в качестве примесей. Иногда при спекании добавляют оксиды металлов, например, использованный в этой работе диоксид гафния.

Спекание производилось при двух температурах: 1500 °C и 1800 °C в вакуумной печи в среде аргона при времени выдержки в 1 час.

Дальнейшее исследование полученных MAX-фаз было произведено с помощью микроскопа Tescan Vega 3 SBH (поэлементный анализ) и дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (фазовый состав).

Для образцов, спекаемых при 1500 °C, характерна стойкость MAX-фаз и слабое взаимодействие с оксидом гафния. В качестве примесей присутствуют карбид титана, оксид титана и оксиды гафния. Пример полученных данных приведен в Таблице 1.

Для образцов, спекаемых при 1800 °C, характерно полное взаимодействие с диоксидом гафния. Также испаряются алюминий и крем-

Таблица 1. Фазовый состав образцов, полученных при 1500 °С

№ образца	Химический состав	Идентифицированные фазы	Количественное содержание фаз, об. %
1	90 мол. % Ti_3SiC_2 + 10 мол. % HfO_2	Ti_3SiC_2 TiC TiOx SiC HfO_2	4,57 23,28 45,40 10,42 16,33
2	90 мол. % Zr_2AlC + 10 мол. % HfO_2	Zr_2AlC ZrC HfO_2 Al_2O_3	20,59 51,79 12,51 15,11

Таблица 2. Фазовый состав образцов, полученных при 1800 °С

№ образца	Химический состав	Идентифицированные фазы	Количественное содержание фаз, об. %
1	90 мол. % Ti_3SiC_2 + 10 мол. % HfO_2	SiC TiC	10,74 89,26
2	90 мол. % Zr_2AlC + 10 мол. % HfO_2	ZrC HfC	87,83 27,17

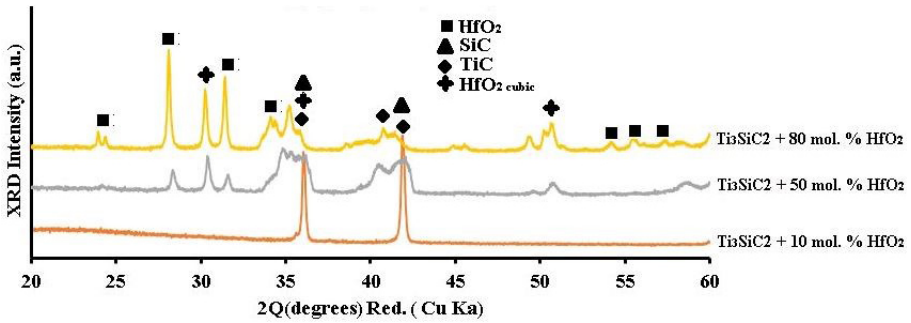


Рис. 1. *Дифрактограмма образцов Ti_3SiC_2 + HfO_2 синтезированных при температуре 1500 °С*

ний. В качестве примесей MAX-фазы сопровождают карбиды кремния и титана, а также соединения гафния. Примеры полученных данных для этого синтеза представлен в Таблице 2.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма образцов титановых MAX-фаз, спеченных с диоксидом гафния при 1500 °С.

Список литературы

1. *Anasori B., Gogotsi Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes). Structure, Properties and Applications / Anasori B., Gogotsi Y. // Drexel University, Philadelphia, PA, USA, 2019. – 530 p.*
2. *МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ: учебное пособие / Л. Я. Гаврилова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – 74 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ МАГНИТНЫХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

А. Прядко, Л. Е. Шлапакова, 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, vilajer@gmail.com

Магнитные матриксы представляют собой класс материалов, реагирующих на стимулы, которые способны обеспечивать целенаправленную и индивидуальную механическую стимуляцию клеток и тканей после их имплантации с помощью внешнего магнитного поля. Магнитные материалы получают добавлением магнитных частиц (МЧ) в биосовместимый матрикс. Наиболее перспективными МЧ являются частицы магнетита (Fe_3O_4) и маггемита (γ-Fe_2O_3) за счет их биосовместимости, высокого магнетизма и химической стабильности в физиологических условиях [1]. В качестве матриксов для включения МЧ используются природные и синтетические биосовместимые полимеры. Полиоксибутират (ПОБ) представляет собой пьезоэлектрический, термопластичный, биосовместимый и биоразлагаемый полимер семейства полиоксиалканоатов, который вырабатывается в клеточной структуре прокариот. Метод электроформования позволяет изготавливать полимерные нано- и микроволокнистые матриксы, которые обладают рядом преимуществ для приложений тканевой инженерии благодаря высокому отношению площади поверхности к объему и пористости.

Целью работы является получение магнитных матриксов на основе ПОБ с добавлением частиц магнетита (ЧМ) и исследование их биосовместимости *in vitro* и *in vivo*.

ЧМ были синтезированы методом соосаждения. Магнитные матриксы были получены методом электроформования. Маркировка образцов представлена в таблице 1.

Анализ жизнеспособности крысиных мезенхимальных стволовых клеток (кМСК) показал, что все матриксы могут поддерживать рост клеток на своей поверхности. При этом рост и пролиферация клеток были более активными на матриксах с наноразмерными ЧМ. Анализ тка-

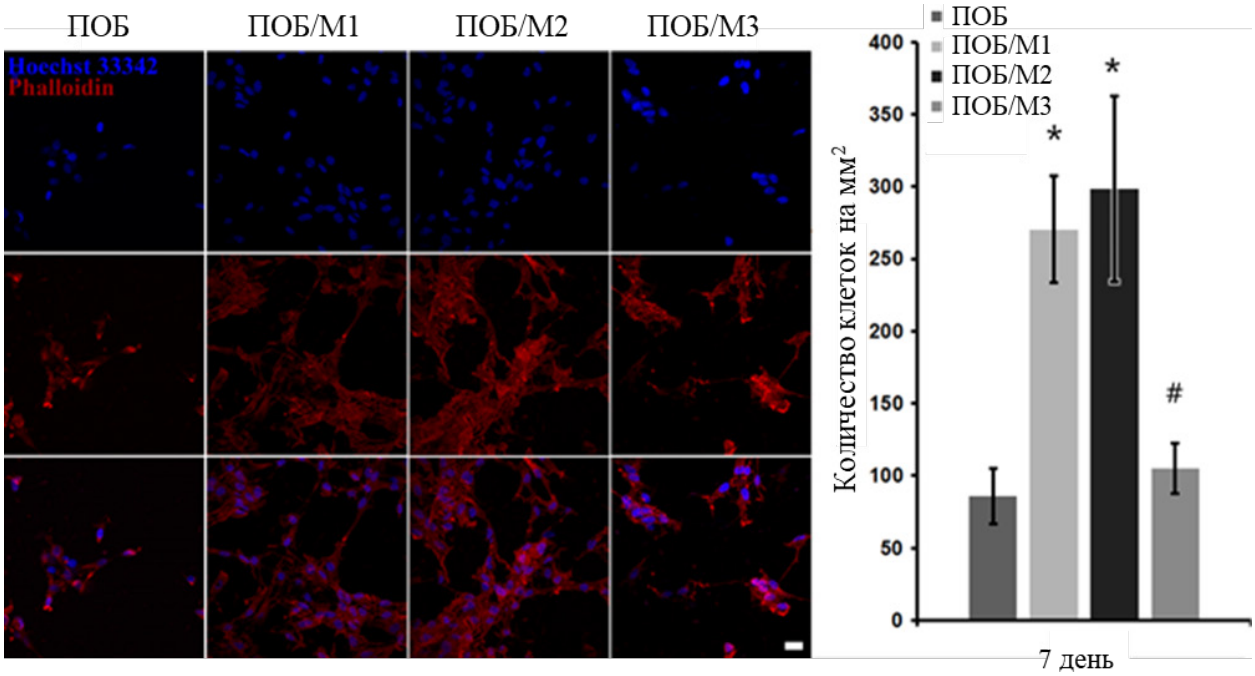


Рис. 1. *кМСК, высеянные на поверхность магнитных матриксов и исследованные на 7 сутки. (а) изображения, полученные на конфокальном микроскопе. Актиновый цитоскелет окрашен в красный цвет, ядра окрашены в синий цвет. Шкала измерений: 20 мкм. (б) анализ пролиферативной активности*

невой реакции на волокнистые матриксы, имплантированные в крыс семейства Wistar, показал высокую биосовместимость всех матриксов. Через 30 дней после имплантации формировалась рыхлая соединительнотканная капсула с образованием фиброзной ткани по всему участку имплантации.

Таким образом, магнитные матриксы с наночастицами магнетита являются наиболее перспективными, т. к. не оказывают токсического воздействия и улучшают пролиферативную активность кМСК. Полученные матриксы рекомендованы к использованию в тканевой инженерии.

Авторы выражают благодарность коллегам из МГУ им. М. В. Ломоносова (под руководством д.б.н., А. П. Бонарцева) за проведение биологических исследований. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-63-47096).

Таблица 1. Маркировка композитных матриксов

Обозначение	Образец
ПОБ	Матриксы на основе ПОБ
ПОБ/М1	Магнитные матриксы ПОБ с наночастицами Fe_3O_4, покрытыми лимонной кислотой
ПОБ/М2	Магнитные матриксы ПОБ с наночастицами Fe_3O_4
ПОБ/М3	Магнитные матриксы ПОБ с субмикрочастицами Fe_3O_4

Список литературы

1. *Ito A. et al. // Journal of bioscience and bioengineering, 2005. – V. 100. – № 1. – C. 1–11.*

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, КАК ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ БРОНЗЫ

Пэн Лижу
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г. В. Лямина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, lizhu1@tpu.ru

Наночастицы металлов и их оксидов широко стали применять в последние годы в качестве компонентов ингибиторов коррозии металлов [1–3]. За счет размера они легко заполняют поверхностные дефекты и существенно улучшают коррозионную устойчивость.

В настоящей работе мы оценили возможность использования наночастиц оксида титана в смеси с маслом пихты в качестве ингибиторов коррозии бронзы. Использование «зеленых ингибиторов» также является быстро развивающимся научным направлением [4].

Ингибитор готовили, смешивая масло пихты (Пенталис, РФ) и наночастицы оксида титана ($d_{ср}$ = 14 нм, C = 0,15 %, масс.). Суспензию выдерживали в ультразвуковой ванне 15 минут и наносили на поверхность образцов бронзы (1 × 1 см) тканевым тампоном.

Коррозионную устойчивость металла оценивали методом гравиметрии в 50 %-м растворе азотной кислоты. Такой подход позволяет быстро оценить эффективность ингибитора, так как не предполагает образование продуктов коррозии на поверхности металла. К тому же масло пихты неустойчиво в кислых средах.

Также были измерены потенциалы и токи коррозии образцов. Коррозионные диаграммы регистрировали на потенциостате CorrTest CS310 с трехэлектродной ячейкой. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М H_2SO_4; рабочего электрода – бронзу (d = 5 × 5 мм); вспомогательного и электрода сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды.

На рис. 1 приведены кривые потери массы для бронзы без ингибитора, покрытой маслом пихты (МП) и суспензией масла пихты с оксидом титана (МП – НЧ TiO_2).

Видно, что масло без добавок значительно снижает скорость растворения металла. Добавление наночастиц к ингибитору позволяет еще больше замедлить данный процесс. Масло образует пленку, так как содержит большое количество органических соединений, а НЧ TiO_2, заполняя поры и трещины, делают поверхность

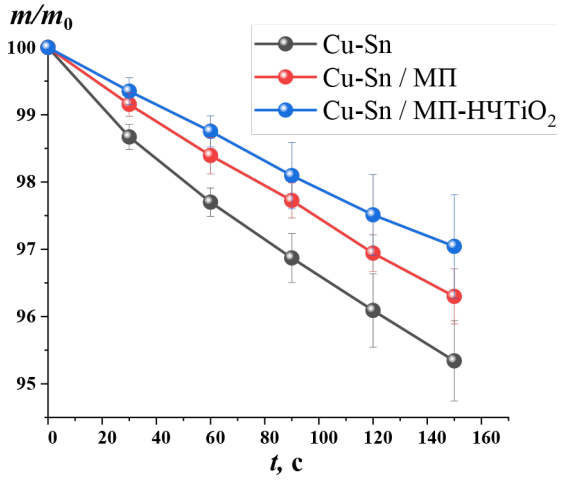


Рис. 1. *Относительная потеря массы образцов бронзы в 50 %-м растворе HNO_3*

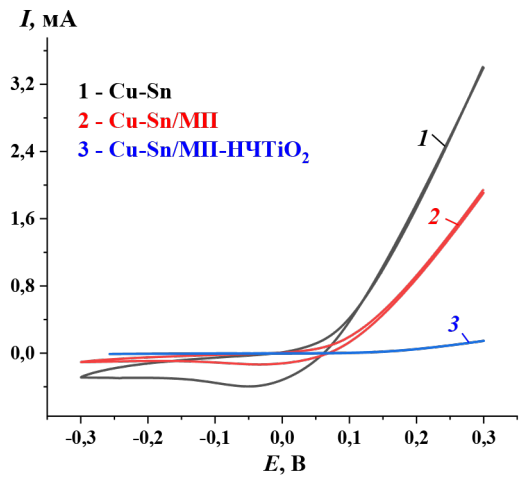


Рис. 2. *Циклические вольтамперные кривые бронзы с ингибитором и без в 0,1 М H_2SO_4*

металла менее дефектной и, соответственно, более устойчивой к агрессивной среде.

Эффект ингибирования очень хорошо заметен при анализе коррозионных диаграмм, зарегистрированных в режиме циклической вольтамперометрии (рис. 2). При добавлении МП (кривая 2) участок анодной кривой становится значительно более пологим; а при добавлении наночастиц (кривая 3), величина тока практически не меняется в исследуемом диапазоне потенциалов.

Рассчитанные из вольтамперных кривых параметры (табл. 1) показывают, что применение масла пихты снижает значение тока коррозии бронзы вдвое, а добавление наночастиц – в 66 раз по сравнению с поверхностью металла без ингибитора.

Таблица 1. Потенциалы и токи коррозии бронзы

Образец	E, В	I, мкА/см^2
Cu–Sn	0,046 ± 0,010	215 ± 65
Cu–Sn/МП	0,048 ± 0,010	112 ± 38
Cu–Sn/МП-НЧTiO$_2$	0,060 ± 0,020	3 ± 1

Предлагаемый нами в данной работе ингибитор можно применять для музейных экспонатов и городской скульптуры.

Список литературы

1. *Nikhil, Gopal J., Rajiv P. // Journal of Molecular Liquids, 2019. – V. 280. – P. 160–172.*
2. *Cecilia M., Federica Z., Vincenzo G., Mahla S., Andrea B. // Polymer-Based Multifunctional Coatings for Cultural Heritage Protection, 2020. – V. 10. – P. 225.*
3. *Nitin K. A., Rajul S., A. V. Ullas, Gopal J. // Materials today proceedings, 2022. – P. 56–62.*
4. *Лямина Г. В., Шевченко И. Н., Данилова Т. В. // Бутлеровские сообщения, 2022. – Т. 71. – № 7. – С. 20–28.*

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСШЕГО БОРИДА ВОЛЬФРАМА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

А. Д. Радина, А. Г. Квашнин

Сколковский институт науки и технологий
Москва

Национальный технический исследовательский университет
«Московский институт стали и сплавов»

В настоящее время катализаторы, используемые в ходе органического синтеза, изготавливаются в основном из благородных и редкоземельных металлов, что существенно увеличивает стоимость производства многих изделий. Поэтому непрерывно ведётся поиск альтернативных

вариантов, которые будут столь же эффективными, но более дешёвыми.

В качестве возможной альтернативы рассматриваются бориды переходных металлов, в частности, бориды вольфрама. В первую очередь, наряду с боридами кобальта, молибдена, никеля и ванадия, бориды вольфрама рассматривались в качестве перспективных катализаторов для реакции получения водородного топлива (HER), однако в дальнейшем были сделаны предположения об их высокой каталитической активности в ходе органического синтеза.

Активными центрами таких катализаторов являются ионы переходных металлов, а структуры бора способствуют изоляции активных центров и предотвращают пассивацию продуктов реакции на поверхности. Данные соединения одновременно содержат в себе ионные, ковалентные и металлические связи, а также в них происходит *d-sp*-гибридизация между атомами бора и металла. Всё это наделяет бориды вольфрама и молибдена прекрасными каталитическими свойствами. Однако роль бора в реакциях получения водородного топлива и расщепления воды до сих пор исследуется.

Высшие бориды переходных металлов проявляют большую каталитическую активность, чем прочие стехиометрические соединения бора и металла, что делает данную работу особенно многообещающей.

Стоит отметить, что для WB_3, самого активного из исследованных в ряду боридов вольфрама, энергия Гиббса для HER составляет –1,51 эВ и –0,73 эВ для менее активного WB_2. В то время как для самых распространённых катализаторов, использующихся в органическом синтезе, платины и палладия, значение данного активационного барьера на гранях (111) составляет –0,098 и –0,42 эВ, соответственно. Однако катализаторы, в состав которых не входят благородные металлы, показывают сходные значения –0,32 и –0,38 на поверхностях Ni (111) и W_2C (001), соответственно.

Так как в соединении высшего борида вольфрама WB_{5-x} активными центрами являются атомы вольфрама, для рассмотрения были выбраны высокосимметричные кристаллографические направления (001), (010), (100), (110), (101), (111), (130) и (201). С целью выявления стабильных плоскостей, в программе VESTA из структуры WB_{5-x} были получены образцы шириной 8–12 Å с вакуумом 15 Å сверху и снизу, соответственно.

В дальнейшем при помощи VASP была проведена релаксация полученных поверхностей и рассчитаны их энергии Гиббса. В дальнейшем при помощи построения Вульфа, реализованного в рамках библиотеки Python Wulffpack, были выявлены стабильные грани кристалла WB_{5-x}. Такими гранями оказались (010) и (001), содержащие на поверхности преимущественно атомы бора, и грань (101), содержащая большое количество активных центров.

Возможные реконструкции стабильных поверхностей исследовались при помощи эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [1]. Было выявлено, что графеноподобные структуры бора, составляющие поверхность (010) наиболее стабильны, и никакой реконструкции в данном случае не происходит.

Так как WB_{5-x} рассматривается в том числе в качестве альтернативы имеющимся автомобильным катализаторам, было проведено исследование адсорбции атмосферных газов на поверхности (010), которое показало, что наилучшим образом на рассматриваемой поверхности адсорбируются NO, H_2 и O_2. Также немаловажно, что поверхность WB_{5-x} инертна по отношению к SO_2, благодаря которому происходит отравление катализаторов на основе благородных металлов. На данный момент ведутся исследования энергетических барьеров реакций окисления CO и NO.

Список литературы

1. *Oganov A. R., Lyakhov A. O., Stokes H. T., и Zhu Q. // Computer Physics Communications, 2013. – V. 184. – № 4. – P. 1172–1182.*

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ТИТАНА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Li_2O–Al_2O_3–GeO_2–P_2O_5$

С. К. Рамазанова[1,2], С. В. Першина[2], С. Г. Власова[1]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина Россия, Екатеринбург

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН Россия, Екатеринбург, ramazanova.sabira@mail.ru

Соединение $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (сокращенно LAGP) является одним из наиболее перспективных твердых электролитов для полностью твердофазных литий-ионных аккумуляторов следующего поколения. Твердые электролиты не протекают, не самовоспламеняются и обладают лучшей термической стабильностью, чем жидкие электролиты [1]. С целью комплексного исследования влияния замещения ионов Ge^{4+} на ионы Ti^{4+} на физико-химические свойства стеклокерамики $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5-x}Ti_x(PO_4)_3$ первоначально необходимо синтезировать стекла соответствующих составов и изучить их термические свойства.

В данной работе были синтезированы стекла, соответствующие составу $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5-x}Ti_x(PO_4)_3$ при x = 0–0,4 методом закаливания расплава. Для получения стекол были использованы следующие реактивы: Li_2CO_3 (> 99,4 %), Al_2O_3 (> 99,9 %), GeO_2 (> 99,9 %), TiO_2 (> 99,4 %) и $NH_4H_2PO_4$ (≥ 98,0 %). Реактивы тщательно смешивали, после чего нагревали в алундовом тигле до 500 °C на плитке для дегазации. Затем плавили шихту в платиновых тиглях при 1250 °C, 2 ч. Полученный расплав выливали на металлическую подложку, после застывания образцы поместили в печь для отжига. Полученные стекла были бесцветные и прозрачные.

Фазовый состав образцов был изучен методом РФА на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC с использованием Cu Kα-излучения в интервале углов $10 \le 2\theta \le 90$. На порошковых рентгенограммах отсутствовали пики кристаллических фаз, что подтверждает аморфность образцов. С помощью ДСК на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) были изучены термические свойства стекол. Данные получены при скорости нагрева 15 °C/мин в интервале температур от 35 до 750 °C. Измерения осуществлялись в платиновых тиглях на воздухе. Используя программу Proteus были определены температуры стеклования, начала и пика кристаллизации. Погрешность измерения характеристических температур составляла ± 1,5 °C.

На рисунке изображено термическое поведение стекла состава x = 0,1. На всех ДСК-кривых стекол был виден перегиб в области 525–540 °C, по которому была определена температура стеклования (T_g) и интенсивный экзотермический пик выше 640 °C, характеризующий процесс кристаллизации. Было установлено, что T_g для состава x = 0 составляет 526,3 °C и увеличивается с ростом содержания TiO_2, что связано с замещением менее прочных связей Ge–O (343 кДж/моль [2]) на более прочные Ti–O (662 кДж/моль [3]).

Также была рассчитана энергия связи для всех составов по формуле:

$$E_B = \frac{x \bullet E_{Li-O} + y \bullet E_{Al-O} + z \bullet E_{Ge-O} + a \bullet E_{Ti-O} + b \bullet E_{P-O}}{100},$$

где x, y, z, a, b – мольные проценты соответствующего оксида; E_{Li-O}, E_{Al-O}, E_{Ge-O}, E_{Ti-O} и E_{P-O} – энергия связи Li–O (341 кДж/моль[2]), Al–O (512 кДж/моль[2]), Ge–O (343 кДж/моль[2]), Ti–O (662 кДж/моль[3]) и P–O (589 кДж/моль[2]) соответственно.

Было обнаружено, что T_g увеличивается с повышением ЕВ. Подобная зависимость характерна для других литийсодержащий оксидных стекол [2]. С повышением содержания TiO_2 увеличиваются температуры начала пика и пика

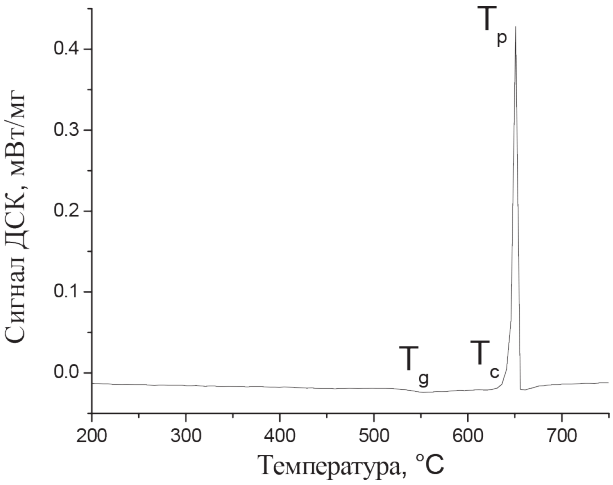


Рис. 1. *ДСК-кривая стекла $18,75Li_2O–6,25Al_2O_3–35GeO_2–2,5TiO_2–37,5P_2O_5$*

кристаллизации. Была рассчитана термическая стабильность стекол как разница между температурой начала пика кристаллизации и T_g. Установлено, что она уменьшается с ростом содержания x.

Список литературы

1. *Curcio A. et al. Ultrafast crystallization and sintering of $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ glass and its impact on ion conduction // ACS Applied Energy Materials, 2022. – V. 5. – № 11. – P. 14466–14475.*
2. *Pershina S. V. et al. Solid Electrolyte Membranes Based on Li_2O–Al_2O_3–GeO_2–SiO_2–P_2O_5 Glasses for All-Solid State Batteries // Membranes, 2022. – V. 12. – № 12. – P. 1245.*
3. *Vu N. H. et al. Effects of excess Li on the structure and electrochemical performance of $Li_{1+z}MnTiO_{4+\delta}$ cathode for Li-ion batteries // Electrochimica Acta, 2017. – V. 225. – P. 458–466.*

МОДУЛЬ ЮНГА КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ «ГИДРОКСИАПАТИТ-МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»

А. Е. Резванова[1], А. Н. Пономарев[1], Б. С. Кудряшов[1,2]
Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. А. Н. Пономарёв[1]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, Томск, Академический пр., 2/4, ranast@ispms.ru, alex@ispms.ru

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, bsk3@tpu.ru

В настоящее время при создании имплантатов костной ткани большое внимание привлекает гидроксиапатит (ГА) благодаря биосовместимости, остеокондуктивности, биоактивности и высокому химическому сходству с натуральной костью. Однако его применение ограничено из-за хрупкости и низкой трещиностойкости [1], что не позволяет использовать такой материал в местах интеграции имплантата с высокими механическими нагрузками. Улучшение механических свойств ГА может быть реализовано за счет использования упрочняющих добавок, таких как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Их гибкость, низкая плотность, высокий модуль Юнга и вязкость разрушения позволяют использовать малое количество (< 1 масс %) для повышения механических свойств композитов, чтобы предотвратить или замедлить инициирование и распространение трещины в биокомпозите [2]. В работе получен композитный материал гидроксиапатит-многостенные углеродные нанотрубки (ГА-МУНТ) для медицинских применений. Концентрации МУНТ варьировались в диапазоне 0,05–0,5 масс. %.

На рисунке 1 представлены результаты измерения модуля Юнга композита в зависимости от концентрации МУНТ.

Красные кружки показывают расчетный модуль Юнга для каждого из шести испытаний на вдавливание в каждом образце. Средние значения представлены незаштрихованными квадратными символами. Черной линией отмечен средний модуль Юнга для ГА керамики без добавок МУНТ. Литературные значения для эмали [3] (зеленая линия) и для соединения дентин-эмаль (оранжевая линия) приведены для сравнения. Существенной разницы между модулем Юнга спеченных композитов ГА-МУНТ и керами-

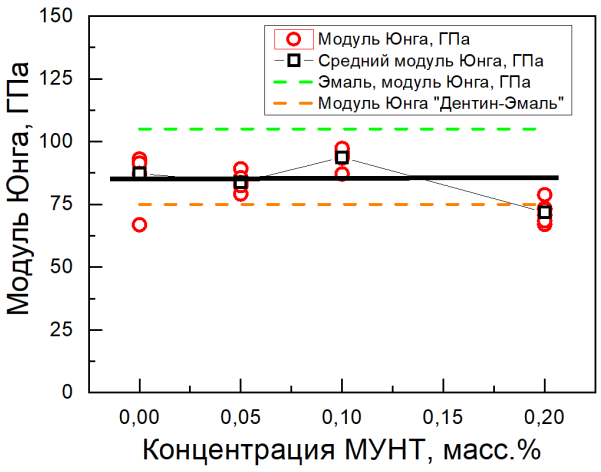


Рис. 1. *Зависимость модуля Юнга от концентрации МУНТ*

ки ГА без добавок МУНТ не наблюдается. В то же время модуль Юнга спеченных композитов сравним с модулем Юнга эмали. Снижение модуля Юнга керамики может быть связано с присутствием МУНТ большого диаметра и неоднородного распределения МУНТ в образцах. Модуль Юнга МУНТ также зависит от диаметра нанотрубок и может варьироваться от ~1000 ГПа (для трубок диаметром 7 нм) до ~10 ГПа (диаметр более 40 нм) [4]. Увеличение модуля упругости композита ГА–МУНТ можно объяснить тремя основными факторами: (i) высоким значением модуля Юнга МУНТ малого диаметра; (ii) уменьшением пористости матрицы ГА с увеличением добавок МУНТ и (iii) прочной поверхностью раздела ГА-МУНТ. Увеличение концентрации МУНТ приводит к росту модуля Юнга за счет снижения пористости ГА. С другой стороны, морфология агломератов МУНТ существенно изменяется в керамике за счет частичного окисления нанотрубок в процессе спекания. Это может привести к снижению модуля Юнга композитной керамики ГА-МУНТ. Таким образом, компенсация факторов с противоположным действием в образце приводит к слабому изменению модуля Юнга при увеличении концентрации МУНТ. Это согласуется с литературными данными, где наблюдалось как небольшое увеличение, так и уменьшение модуля Юнга керамики при добавлении МУНТ [5]. Таким образом, значения модуля Юнга спеченного композита ГА-МУНТ незначительно изменяются при варьировании концентраций нанотрубок и близки к эмали (75–100 ГПа).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. *Zhao X., et al. // Preparation of silicon coated-carbon fiber reinforced HA bio-ceramics for application of load-bearing bone / Ceramics International, 2020. – V. 46. – P. 7903–7911.*
2. *Khalid P., Suman V. B. // Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering and Their Interaction with Mouse Fibroblast L929 In Vitro / Journal of Bionanoscience, 2017. – V. 1. – P. 233–240.*
3. *Wang Z., et al. // Mapping the mechanical gradient of human dentin-enamel-junction at different intratooth locations / Dental Materials, 2018. – V. 34. – P. 376–388.*
4. *Elumeeva K. V., et al. // Reinforcement of CVD grown multi-walled carbon nanotubes by high temperature annealing / AIP Advances, 2013. – V. 3. – P. 112101.*
5. *Kalmodia S. // Microstructure, mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite–aluminum oxide–carbon nanotube composite. Materials Science and Engineering C, 2010. – V. 30. – P. 1162–1169.*

СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ AlOOH@ZnO/Ag С ВЫСОКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А. О. Речкунова[1], А. М. Волков[2]
Научный руководитель – д.т.н., заведующий лаборатории М. И. Лернер[1]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2

В настоящее время существует потребность в создании новых высокоэффективных наноматериалов с антимикробной активностью, низкой токсичностью, а также не вызывающих образование резистентных штаммов. Одними из наиболее перспективных материалов для решения данной проблемы являются композитные наноструктуры на основе пористого AlOOH. Наличие нанолистов AlOOH в составе композита способствует адсорбционному взаимодействию

с бактериальной клеткой, благодаря положительному дзета-потенциалу в физиологических жидкостях при нейтральном pH [1]. Янус-наночастицы ZnO/Ag являются перспективными антибактериальными агентами, однако имеют не развитую поверхность и близкий к нулю дзета-потенциал. Их совмещение с нанолистами AlOOH может дать синергетический антибактериальный эффект.

В настоящей работе были получены композитные наноструктуры AlOOH@ZnO/Ag. Наноструктуры были получены при помощи двухступенчатого синтеза: (1) одновременным электрическим взрывом цинкового и серебряного проводников в кислородсодержащей атмосфере получены наночастицы ZnO/Ag; (2) окислением наночастиц Al в воде при 60 °C в присутствие наночастиц ZnO/Ag получены наноструктуры AlOOH@ZnO/Ag. Методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100, LEOL) исследованы морфология и размер полученных наноструктур. Установлено, что они представляют собой янус-наночастицы ZnO/Ag, поверхность которых покрыта оболочкой нанолистов AlOOH (рис. 1).

Дзета-потенциал наноструктур, определенный методом микроэлектрофореза (ZetaSizer, Malvern) составил 35 мВ. Оценка антибактериальной активности наноструктур проводилась с помощью стандартного суспензионного метода в отношении бактерий *S. aureus*. Установлено, что снижение количества бактерий составило 97,3 %.

Таким образом, полученные наноструктуры, проявляя антибактериальные свойства, могут стать перспективным материалом для борьбы с резистентными штаммами микроорганизмов.

Благодарности. Исследование выполнено за счет проекта государственного задания ИФПМ СО РАН FWRW-2021-0007.

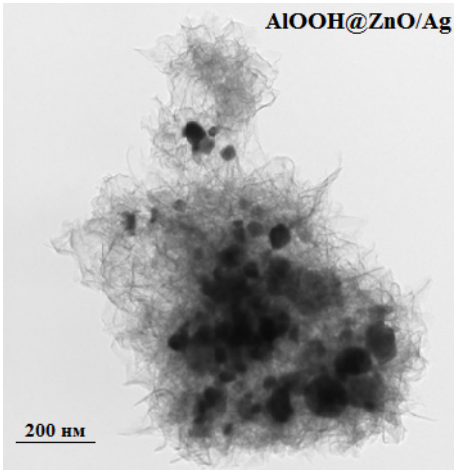


Рис. 1. *ПЭМ изображение наноструктур AlOOH@ZnO/Ag*

Список литературы

1. *Kazantsev S. O. Zeta potential change of Neuro-2a tumor cells after exposure to alumina nanoparticles. / S. O. Kazantsev, A. N. Fomenko and M. S. Korovin // AIP Conference Proceedings, 2016. – V. 1760. – № 1.*

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ С ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТЬЮ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ЗА СЧЕТ ЛАЗЕРНОЙ МИКРООБРАБОТКИ

К. А. Розанов, К. А. Егорова, А. Д. Сидорова, А. Д. Агарков, Ф. А. Горенский
Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Д. А. Синев

Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр. 49, k_rozanov@itmo.ru

В настоящее время улучшение физико-механических свойств конструкционных материалов за счет современных методов обработки, в том числе лазерной, является ключевой задачей в вопросе долговечности режущих инструментов. Однако на данный момент не существует единой методики лазерной микрообработки металлов с целью функционализации их поверхностного слоя. Целью настоящей работы стало создание технологии формирования поверхностных структур повышенной твердости на титане и стали лазерным излучением с применением графитового порошка.

В качестве модельных образцов деталей с режущей кромкой, требующей повышения твердости, были выбраны пластины технического

титана марки ВТ1-0, сталей AISI 304 и 35ХГСА толщиной порядка 0,5–2 мм. Структурирование образцов производилось с применением импульсного наносекундного иттербиевого волоконного лазера с длинной волны 1064 нм.

Анализ влияния лазерного воздействия на изменение твердости структурируемого металла был изучен после проведения серии экспериментальных исследований. Запись структур на титане производилась непосредственно на предварительно сформированных методом лазерной маркировки лазерно-индуцированных оксидных пленках [1]. С целью удержания графита в зоне воздействия использовалось предметное стекло. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Таким образом, на поверхности образцов были сформированы одномерные и двумерные массивы, обладающие структурами с различной степенью развитости поверхностного рельефа.

Проведенные исследования демонстрируют значительное увеличение показателя твердости поверхностного слоя титанового образца, а также двухкратное снижение абразивного износа за счет опосредованного нагрева и фазово-структурного преобразования поверхностного слоя с формированием твердого нанокристаллического слоя.

Разработанная методика адаптирована для применения также на стальных образцах марки (AISI 304 и 35ХГСА), с целью адаптации технологии к другим, часто использующимся на производствах, металлам для вывода технологии на промышленный уровень. В качестве перспективных направлений исследований рассматривается зависимость твердости и износостойкости при увеличении площади обработки с целью адаптации технологии под условия больших конструкционных размеров режущих деталей, а также зависимость изменения параметров твердости при вариации толщины наносимого графитового слоя на образцы и термическая устойчивость сформированных твердых слоев.

Работы выполнены при финансовой поддержке научной подготовки бакалавров, магистрантов и аспирантов в рамках выполнения научно-исследовательских работ на базе Физико-технического мегафакультета Университета ИТМО (конкурс НИР МиА).

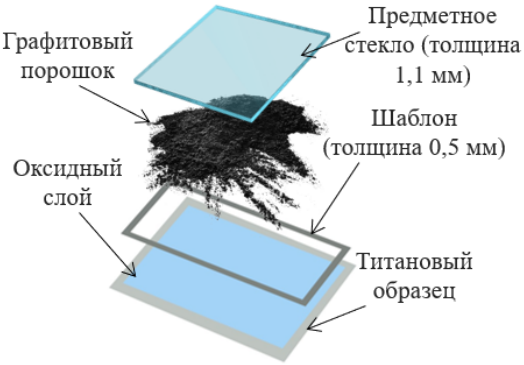


Рис. 1. *Метод лазерной микрообработки под слоем графита*

Список литературы

1. *Veiko V. P. et al. Laser paintbrush as a tool for modern art // Optica, 2021. – V. 8. – № 5. – P. 577–585.*

ГЛАУКОНИТ: АКТИВАЦИЯ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВНОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО МИНЕРАЛА ПРИ МОДИФИКАЦИИ ФОСФАТНЫХ НУТРИЕНТОВ

М. А. Рудмин

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

В силу ограниченной сырьевой базы фосфатные удобрения используются меньше азотных [1]. Многие минеральные фосфатные удобрения имеют трудноусвояемую и нерастворимую форму, использование продуктов их обогащения может приводить к неэффективному использованию доступных фосфатов растениями. Для улучшенного питания растений используются синтетические фосфатные вещества такие как аммонийный фосфат [2]. Пролонгированный эффект аммонийного фосфата достигается путем его инкапсулирования в мембраны различного состава [3, 4]. Одним из новых и современных типов удобрения являются удобрения пролон-

гированного или контролируемого действия [5]. Цель авторских исследований заключалась в создании глауконит-фосфатно-азотных нанокомпозитов как эффективных и безопасных удобрений при помощи различных вариантов химической (Gko90P10 и GkNa90P10) и механохимической активации (Gka90P10rm Gka90P10pm) с оценкой механизмов взаимоотношения между минералом как полифункциональным ингибитором и нутриентными веществами. Активируемые нанокомпозиты предполагается использовать в качестве удобрений контролируемого действия.

Проведенные эксперименты и наблюдения позволили получить следующие основные результаты. Наличие слабого смещения первого базального рефлекса смектитовых слоёв в глауконите нанокомпозитов указывает на то, что одна часть нутриентов была интеркалирована в межслоевое пространство, и другая – абсорбирована на базальных поверхностях ультрамикроагрегатов минерала.

Толщина кристаллического пакета глауконита в локальных участках до и после химической активации изменяется от 9,9–11,5 Å до 9,3–14,7 Å, что свидетельствует о незначительном расширении кристаллической решетки минерала, вероятно за счёт слабой интеркаляции нутриентов в межслоевое пространство. Это также отражается в увеличении толщины межслоевого пространства глауконита с диапазона 1,9–3,0 Å до 2,4–4,2 Å. Вероятней всего в расширяющиеся структуры пакетов глауконита (смектитовые фазы) интеркалировалась незначительная часть NH_4^+ из моноаммонийфосфата. Деформационные колебания ионов фосфата проявляются в инфракрасных спектрах нанокомпозитов приготовленных как механохимическим, так и химическим путём. Пологие ассиметричные колебания P–O–H при 906 $см^{-1}$ и 1097 $см^{-1}$ связаны с абсорбированной частью фосфата на краевых базальных поверхностях минерала. Наличие ассиметричных деформационных вибраций NH_4^+ свидетельствует об интеркаляции аммония в вакантное межслоевое пространство глауконита. Абсорбированные фосфатные вещества и интеркалированный аммоний будут высвобождаться с пролонгированным эффектом. Потери веса композитах при термогравиметрическом анализе составляют 5,6–8,7 % для различных нанокомпозитов, что практически сопоставимо с исходной добавленной частью нутриентов. Адсорбированная часть нутриентов изменяется от 2,8 до 3,2 % для композитов Gko90P10 и Gka90P10rm, соответственно, что связано с разложением тонкой поверхностной плёнки на поверхности глауконитовых агрегированных частиц. Абсорбированные фосфаты в микропоровое пространство оцениваются в 0,4–0,9 масс. %. Потери молекул NO и N_2O из минерального межслоевого пространства при 302–590 °C и резкий эндотермический эффект при 572 °C характерны как для нанокомпозитов, так и для исходного глауконита. Слабый эндотермический эффект при 648 °C и повышенная потеря массы нанокомпозитов по сравнению с исходным в интервале 590–1000 °C свидетельствуют о высвобождении новых нутриентов из структуры минерала. Вероятно, это связано с инкапсулированием положительно заряженных ионов NH_4^+ на краевые октаэдрические базальные плоскости глауконита.

Работы выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-77-10002.

Список литературы

1. *MacDonald G. K. et al. Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. National Academy of Sciences, 2011. – Vol. 108. – № 7. – P. 3086–3091.*
2. *Shen J. et al. Phosphorus dynamics: from soil to plant // Plant physiology. American Society of Plant Biologists, 2011. – Vol. 156. – № 3. – P. 997–1005.*
3. *Moraes P. I. R. et al. Investigation on sustainable phosphate release in agriculture: Structural and thermodynamic study of stability, dehydration and anionic exchange of Mg-Al-HPO4 layered double hydroxide by DFT calculations // Applied Clay Science. Elsevier, 2018. – Vol. 162. – P. 428–434.*
4. *Basak B. B. B., Gajbhiye N. A. A. Phosphorus enriched organic fertilizer, an effective P source for improving yield and bioactive principle of Senna (Cassia angustifolia Vhal.) // Industrial Crops and Products. Elsevier, 2018. – Vol. 115. – № February. – P. 208–213.*
5. *Saraiva R. et al. Phosphorous Nanofertilizers for Precise Application in Rice Cultivation as an Adaptation to Climate Change // Climate. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. – Vol. 10. – № 11. – P. 183.*

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Д. Н. Рыскулов, А. Р. Насырбаев, Д. С. Никитин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю. Л. Шаненкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rd01@tpu.ru

Карбид кремния, обладающий рядом уникальных свойств, является востребованным материалом для многих областей применения. SiC в последние десятилетия занимает ведущее место в различных отраслях промышленности: двигателестроении, машиностроении, химической промышленности, металлургии, атомной энергетике и других. Такое широкое применение карбида кремния обусловлено рядом уникальных физических свойств, таких как чрезвычайная твердость, высокая термостойкость, устойчивость к химически агрессивным средам и радиационному воздействию [1]. Карбид кремния в наноразмерной форме получают различными способами (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, плазмохимические процессы, золь-гель процессы и т. д.). Все эти подходы имеют недостатки: малое количество продукта, наличие примесей, многостадийность процессов, высокая стоимость оборудования и исходных материалов и т. д. [2].

Известно, что наноструктуры на основе SiC активно используются в каталитических приложениях. Это связано с хорошей механической и термической стойкостью карбида кремния, а также его стабильностью в кислых и окислительных средах. Помимо этого нанодисперсный SiC с большой площадью поверхности и большим количеством поверхностных дефектов и групп способен демонстрировать более высокую проводимость, чем монокристаллический SiC, поэтому нано-SiC оценивается как потенциальный материал-носитель для электрокатализаторов в прямых метанольных топливных элементах.

Согласно фазовой диаграмме, карбид кремния может быть синтезирован из жидкой фазы при температурах выше 2545 ± 40 °C. Достижение таких температур возможно в низкотемпературной плазме. Одним из наиболее эффективных способов реализации необходимых экстремальных энергетических параметров представляется прямой плазмодинамический синтез (ПДС) в электроразрядной струе кремний-углеродной плазмы, генерируемой в импульсном коаксиальном сильноточном магнитоплазменном ускорителе (КМПУ) с графитовыми электродами [2].

Особенностью применяемого подхода является возможность использования в качестве исходного сырья для получения карбида кремния различных видов вторичного сырья, в частности, отходов сельскохозяйственной промышленности. Это позволяет не только производить продукт с добавленной стоимостью в виде уникального нанодисперсного продукта, но и решать задачу утилизации отходов. В настоящей работе в качестве исходных материалов использовались производные различных отходов – рисовой шелухи и соломы овса, как материалы, в которых содержится как углерод, так и кремний. В результате получен композитный материал, содержащий до 70 % SiC, а также углеродные наноструктуры и SiO_2 в зависимости от соотношения исходных прекурсоров с углеродом.

Полученный продукт использовался в качестве каталитически активного материала в трехэлектродной ячейке. Результаты электрокаталитических исследований продуктов в исходном виде и при модифицировании платиной приведены в таблице 1, в том числе перенапряжения η_1 и η_{10} при 1 мА/см^2 и 10 мА/см^2 соответственно и наклон Тафеля. По приведенным данным,

Таблица 1. Результаты электрокаталитических исследований продуктов синтеза, полученных на основе различных типов отходов

	Тип отходов	η_1, мВ	η_{10}, мВ	Tafel slope, мВ
Без Pt	Солома овса	585	723	138
	Шелуха риса	575	758	183
Pt (5 %)	Солома овса	223	303	80
	Шелуха риса	159	299	140

наибольшая активность материалов достигается при модифицировании платиной (5 %).

Таким образом, показана возможность получения композитных структур, содержащих нано-SiC, путем ресурсоэффективной технологии плазмодинамического синтеза и его использования в каталитических приложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной энерготеплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии).

Список литературы

1. *Андриевский Р. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии, 2009. – Т. 78. – № 9. – С. 889–900.*
2. *Пат. 2431947 РФ. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный ускоритель / Сивков А. А., Пак А. Я. Заявлено 30. 04. 2010; Опубл. 20. 10. 2011.*

ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОЙ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГЭР

А. Р. Сайденцаль, М. Р. Шолидодов, В. В. Козлов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. К. Алтунина

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, saydentsal_ar@mail.ru

В связи с увеличением добычи тяжелых и высоковязких нефтей требуются новые методы увеличения нефтеотдачи пластов. В настоящее время, методы, базируемые на применении химических реагентов (кислот, щелочей, растворов ПАВ) обладают большой актуальностью [1].

Одним из новых подходов к созданию нефтевытесняющих составов является внедрение в качестве их базы глубоких эвтектических растворителей – систем с особым типом межмолекулярного взаимодействия, в которых один компонент выступает в роли донора водородной связи, другой – акцептора. В конкретном мольном балансе компонентов ГЭР образуется смесь с более низкой точкой плавления, по сравнению с точками плавления отдельных компонентов. В системах «неорганическая поликислота – полиол» за счет переноса заряда между молекулами донора и акцептора образуются сильные комплексные кислоты [2]. Кроме того, с использованием принципов ГЭР можно получить нефтевытесняющую композицию с низкой температурой застывания, имеющую существенное преимущество при применении в условиях северных регионов и Арктики.

С целью повышения коэффициента извлечения нефти за счет улучшения проницаемости пород коллектора в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) разработана химическая кислотная нефтевытесняющая композиция ГБК на основе трехкомпонентной системы ГЭР «полиол–карбамид–аддукт неорганической кислоты».

В лабораторных условиях, на установке моделирования процесса нефтевытеснения, было проведено исследование способности к нефтевытеснению композиции ГБК. Для воспроизведения пласта породы Р-с Усинского месторождения была сформирована модель из двух параллельных колонок, содержащих карбонатный керновый материал в дизинтегрированном виде и различающихся по величине газовой проницаемости. В рамках эксперимента, данные колонки последовательно насыщали моделью пластовой воды и изовискозной пластовой нефтью Усинского месторождения.

Эффективность использования нефтевытесняющей кислотной композиции оценивали в условиях доотмыва остаточной нефти после ее вытеснения водой при температуре 23 и 150 °С. После нефтевытеснения в колонки закачивали оторочку нефтевытесняющей композиции и выдерживали определенный период времени.

Проведенный эксперимент показал, что применение к модели пласта композиции ГБК влечет за собой дополнительное вытеснение нефти и стабилизацию фильтрационных потоков внутри модели пласта. При низкой темпе-

ратуре кислотная композиция взаимодействует с карбонатной породой, повышает ее проницаемость и приводит к дополнительному нефтевытеснению. При воздействии высоких температур на пласт идет реакция разложения диамида угольной кислоты с образованием углекислого газа, образуется щелочная буферная система с емкостью в диапазоне pH 8,0–8,9, что приводит к снижению поверхностного натяжения на границе «нефть-вода» и ПАВ, входящие в состав композиции, способствуют лучшему вытеснению нефти.

Так же было определено, что скорости коррозии для ГБК не превышают допустимых значений по тестированию кислотных составов при различных температурах, поэтому кислотная композиция не окажет заметного воздействия на промысловое оборудование.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Список литературы

1. *Алтунина Л. К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов // Успехи химии, 2007. – Т. 76. – № 10. – С. 1034–1052.*
2. *Козлов В. В. Исследование эффективности применения кислотной химической нефтевытесняющей композиции ГБК / В. В. Козлов, М. Р. Шолидодов, Л. К. Алтунина, Л. А. Стасьева // Химия в интересах устойчивого развития, 2021. – Т. 29. – № 2. – С. 148–152.*

КВАНТОВАЯ ЕМКОСТЬ АЗОТИРОВАННОГО ГРАФЕНА С ПРИСОЕДИНЕННЫМИ КИСЛОРОДНЫМИ ГРУППАМИ

Т. А. Сапежинская
Научный руководитель – к.ф.-м.н., научный сотрудник 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

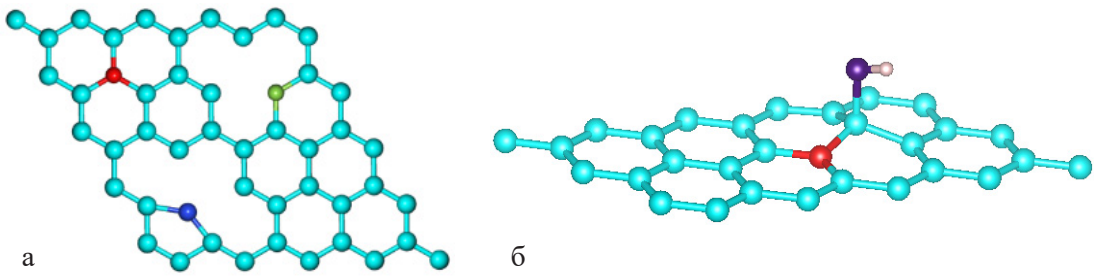
В последнее время разрабатываются суперконденсаторы на основе графена и углеродных нанотрубок. Экспериментально показано, что электроемкость данных материалов существенно увеличивается при легировании азотом и функционализации кислородными группами [1, 2]. Однако, полученное экспериментально увеличение емкости все еще не до конца объяснено теоретически, поэтому определение влияния азотных дефектов и кислородсодержащих групп на изменение квантовой емкости графена, как одной из составляющих полной, является важным и актуальным исследованием.

При исследовании моделировались ячейки графена от 29 до 49 атомов с различными типами азотных дефектов: замещение, пиридиновый и пиррольный азот, а также графен с азотом замещения и присоединенной кислородсодержащей группой (OH-группой). Рассмотренные структуры приведены на Рисунке 1.

Исследования проводились с использованием метода функционала электронной плотности. Расчёты были выполнены с использованием открытого ПО Quantum Espresso в рамках приближения LDA. Энергия обрезания составляла 748 эВ. Размер системы k-точек варьировался от $7 \times 7 \times 1$ до $7 \times 14 \times 1$ в зависимости от формы и размера моделируемого образца.

На первом этапе проводился расчет плотности электронных состояний (ПЭС) D(E). Было показано, что щель в ПЭС не открывается для всех исследуемых образцов. Уровень Ферми сдвигается вправо для графена с азотом замещения и влево для всех остальных рассмотренных типов дефектов. ПЭС на уровне Ферми при этом максимальна для пиридинового азота.

На втором этапе проводился численный расчет квантовой емкости $C_Q(V)$ с использованием выражения:



а б

Рис. 1. *а) Фрагмент графеновой плоскости с азотом замещения (красный), пиридиновым (зеленый) и пиррольным (синий); б) Азотированный графен с присоединенной ОН-группой*

$$C_Q(V) = \frac{1}{mV}\int_0^V eD(E_F - eV)dV.$$

Здесь m – масса образца, e – заряд электрона, V – смещение, рассчитываемое как изменение уровня Ферми при изменении заряда объекта, E_F – уровень Ферми [3].

Проведенный расчет $C_Q(V)$ показал, что квантовая емкость графена с азотом и присоединенной ОН-группой выше, чем в бездефектном материале. При этом, кривые $C_Q(V)$ ассиметричны относительно $V = 0$ для всех исследуемых образцов. Обнаруженные особенности поведения $C_Q(V)$ качественно совпадают с экспериментально измеренной в [4] квантовой емкостью дефектного графена, и в будущем внесут вклад в объяснение полной электроемкости азотированного графена.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. *Xu Q., Yang G., Fan X., Zheng W. // ACS Omega, 2019. – V. 4. – № 8. – P. 13209–13217.*
2. *Korusenko P. M., Nesov S. N., Iurchenkova A. A. [et al.] // Nanomaterials, 2021. – V. 11. – № 9. – P. 1–19.*
3. *Shunaev V. V., Ushakov A. V., Glukhova O. E // Int. J. Quantum Chem., 2020. – V. 120. – № 9. – P. e26165.*
4. *Xia J., Chen F., Li J., Tao N. // Nature Nanotechnology, 2009. – V. 4. – № 8. – P. 505–509.*

МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ КЛЕТОК

Е. И. Сенькина, А. С. Буяков, А. С. Ложкомоев
Научный руководитель – к.ф.-м.н. А. С. Буяков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, elena.senkina.1995@mail.ru

В области тканевой инженерии и регенеративной медицины большое значение имеют исследования клеточной адгезии, а также всестороннее понимание взаимодействия клеток с субстратом [1]. Некоторые материалы, используемые в имплантологии, имеют ограниченное использование в связи с низкими адгезивными свойствами, например, циркониевая керамика. Обладая высокими физико-механическими характеристиками, стойкостью к изнашиванию и биосовместимостью керамика на сегодняшний день используется в основном лишь в стоматологии и для замены суставов. Варьирование прочности и увеличение адгезивных свойств будет способствовать расширению спектра применения керамических имплантатов.

В данной работе продемонстрирована модификация пористой циркониевой керамики нанолистовыми структурами бемита для улучшения адгезии клеток. Были получены макропористые компакты диаметром 10 мм, толщиной 5 мм. В качестве исходного сырья использован порошок ZrO_2 + 3 мол. % Y_2O_3 (Tosoh, Япония), а также частицы канифоли неправильной формы (irr – irregular) размером 400 мкм и частицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (sph – spherical) сферической формы размером 60, 150 и 300 мкм – в качестве порообразователей. Содержание

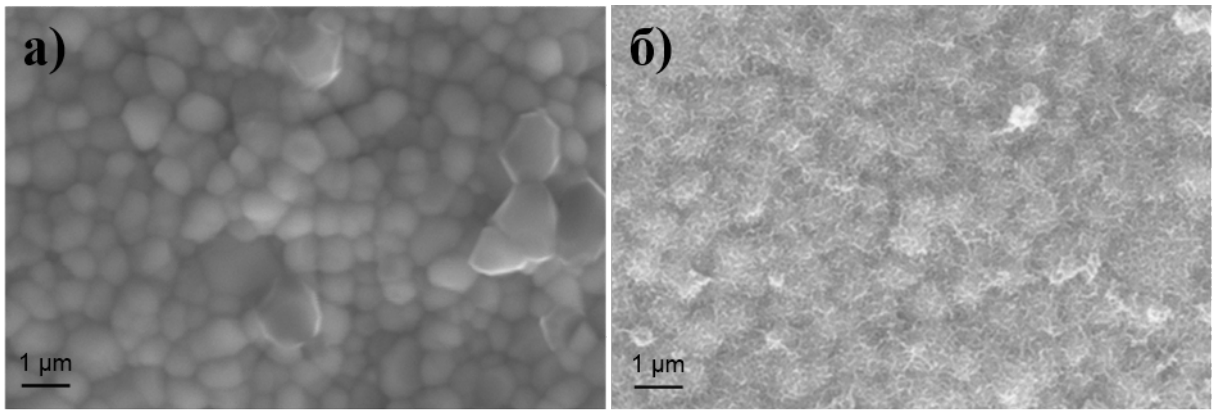


Рис. 1. *СЭМ изображения керамики до а) и после б) модификации*

порообразующих частиц составляло 50 об. % от общего объема смеси. Удаление порообразующих частиц осуществлялось путем отжига компактов в воздушной печи при температуре 1100 °С, спекание – при температуре 1500 °С.

Модификацию макропористой керамики осуществляли путем пропитки образцов 1 масс. % суспензией нанопорошка Al в этиловом спирте и последующим окислением водой закрепившихся наночастиц при температуре 60 °С по реакции:

$$2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlOOH + 3H_2\uparrow.$$

До и после модификации на керамику высаживали клеточную культуру для определения качества адгезии. В качестве контроля выступали пустые лунки 24-луночного планшета. В исследовании использовали фибробласты мыши линии 3Т3. Культивирование проходило 24 часа в полной питательной среде DMEM/F-12 в инкубаторе Sanyo MCO-5AC (Sanyo, Япония) с температурой 37 °С и с подачей 5 % CO_2. Далее определяли оптическую плотность на планшетном фотометре Multiscan FC (Termo Scientific, Германия).

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения керамики до и после образования нанолистовых структур бемита. Видно, что после модификации прежде гладкие зерна обрели «шершавость».

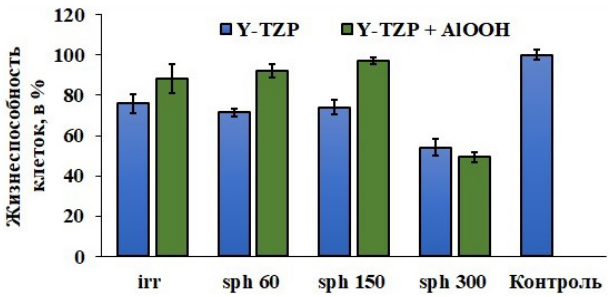


Рис. 2. *Жизнеспособность клеток линии 3Т3, инкубированных на поверхности циркониевой керамики до и после модификации*

Было установлено, что после модификации пористой керамики на ее поверхности адгезируется больше клеток на 10–20 %. В случае с sph 300 результаты были противоположными, модификация снизила адгезивные свойства керамики. Это может быть связано с большей впитывающей способностью sph 300, из-за которой клетки адгезируются во внутренне пористое пространство, где их жизнеспособность ниже, чем на поверхности образцов.

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. *Cai, S., Wu, C., Yang, W., Liang, W., Yu, H., & Liu, L. (2020). Recent advance in surface modification for regulating cell adhesion and behaviors. Nanotechnology Reviews, 9 (1), 971–989.*

ГКР-АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

К. В. Серебренникова, Н. С. Комова, А. В. Айбуш, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией иммунобиохимии Б. Б. Дзантиев

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 33, ksenijasereb@mail.ru

В последние годы растет интерес к сенсорным системам для детекции пищевых токсикантов, основанным на спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [1]. ГКР-спектроскопия представляется перспективной альтернативой доминирующим хроматографическим методам, позволяя идентифицировать токсиканты и определять их содержание с высокой чувствительностью и специфичностью. Воспроизводимость и чувствительность ГКР измерений неразрывно связаны с оптическими свойствами ГКР-активной подложки [2]. Основными типами ГКР материалов являются планарные наноструктурированные покрытия на основе наночастиц благородных металлов, а также коллоидные наночастицы серебра или золота [3]. В качестве носителей, на которых иммобилизуются планарные металлические структуры, рассматриваются такие гибкие материалы, как полидиметилсилоксан, полиметилметакрилат, текстиль, целлюлоза и др. [4]. Преимущества гибких ГКР-активных подложек обусловлены их адаптируемостью к неровной поверхности образцов, что обеспечивает возможность прямого отбора проб путем простого мазка/протирания.

В данной работе рассмотрены ГКР-активные подложки на основе коллоидного раствора серебряных нанопризм, а также наноструктур различной морфологии, сорбированных на поверхности гибкого целлюлозного материала, для выявления пестицидов. Цитрат-стабилизированные серебряные нанопризмы получали двухстадийным синтезом с использованием пероксида водорода в качестве травителя. Для формирования гибкой ГКР-активной подложки на поверхности целлюлозной мембраны проводили in situ синтез серебряных наноструктур различной морфологии и размера. Выбор целлюлозной мембраны в качестве носителя обусловлен доступностью, пористостью и впитывающей способностью материала, а также очень слабым комбинационным рассеянием целлюлозы, проявляющимся как низкий фоновый сигнал подложки. Полученные ГКР-активные подложки были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, оптической спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для количественной оценки ГКР-активности определяли аналитический коэффициент усиления, используя для этой цели общепринятый стандартный аналит – 4-меркаптобензойную кислоту. Данный коэффициент для коллоидных наночастиц и гибкой подложки на основе серебряных наноструктур составил $1 \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^6$, соответственно.

Предложенные ГКР-активные подложки использовали для выявления фосфорорганических пестицидов – паратион метила и малатиона. ГКР-спектры стандартных растворов паратион метила при использовании коллоидного раствора серебряных нанопризм имели характеристические пики 858 $см^{-1}$, 1109 $см^{-1}$ и 1345 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связей P–O, C–N и C–H. Минимальная детектируемая концентрация паратион метила при регистрации ГКР-сигнала в области 1345 $см^{-1}$ составила 1 мкг/мл. Гибкую ГКР-активную подложку на основе серебряных наноструктур использовали для детекции малатиона, эффекты комбинационного рассеяния у которого менее выражены. Предел обнаружения малатиона, рассчитанный по результатам ГКР измерений в области 1035 $см^{-1}$, составил 0,15 мкг/мл. Достигнутые характеристики предложенных ГКР-активных материалов демонстрируют потенциал их применения для выявления пестицидов в концентрациях, соответствующих требованиям к контролируемым уровням в пищевых объектах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-74-20155).

Список литературы

1. *Xu M.-L., Gao Y., Han X.-X., Zhao B. // Foods, 2022. – V. 11 (14). – № 2097.*
2. *Xie X., Pu H., Sun D.-W. // Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018. – V. 58 (16). – P. 2800–2813.*
3. *Serebrennikova K. V., Berlina A. N., Sotnikov D. V., Zherdev A. V., Dzantiev B. B. // Biosensors, 2021. – V 11 (12). – № 512.*
4. *Zhang D., Pu H., Huang L., Sun D.-W. // Trends in Food Science & Technology, 2021. – V. 109. – P. 690–701.*

КРИТЕРИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Х. Си, О. С. Толкачев, Ц. Ху, Ц. Ли

Научный руководитель – д.ф.-м.н, профессор Э. С. Двилис

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, hunhuey1@tpu.ru

Поликристаллический тетрагональный диоксида циркония, стабилизированный иттрием (Y-TZP), в последние годы все чаще используются в качестве стоматологического реставрационного материала, поскольку они обладают превосходными механическими свойствами, стойкостью к разрушению, а также биосовместимостью [1]. Единственным недостатком Y-TZP является то, что данная керамика подвержена деградации механических свойств. Деградация наиболее интенсивно протекает во влажной среде и повышенной температуре.

Целью настоящей работы является изучение гидротермической стойкости керамики на основе Y-TZP.

В качестве материала исследований использовали порошок марки TZ-3YS (Tosoh). Цилиндрические образцы диаметром 14 мм после одноосного прессования при 75 МПа спекали на воздухе при 1450 °С, в течении 1 ч, 2 ч, 3 ч, 4 ч, 5 ч, 6 ч, скорость изменения температуры 200 °С/ч. Для расчета плотности образцов использовали результаты гидростатического взвешивания, за теоретическое значение плотности для TZ-3YS приняли 6,05 г/см^3. Изучение фазового состава проводили методами РФА на полированной поверхности спеченных образцов с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S.

Плотность спеченных образцов находится в диапазоне от 91 до 98 %. При уточнении результатов РФА методом Ритвельда проводили по методике, описанной в [2]. На рисунке 1 представлена зависимость *c/a* основной фазы, содержание которой составляет около 70 %. Увеличение выдержки при спекании сопровождается увеличением *c/a* от 1,0150 до 1,0159 для 1 и 6 ч., соответственно.

На рисунке 2 представлены результаты ускоренного старения керамики Y-TZP в водяном паре при 134 °С и давлении 0,2 МПа. После 5 ч. ускоренного старения Y-TZP содержание образовавшейся моноклинной фазы уменьшается по мере увеличения плотности образцов для образцов спеченных с выдержкой от 1 до 4 ч. Однако, при увеличении времени старения до 10 ч., наблюдается интенсивный рост содержа-

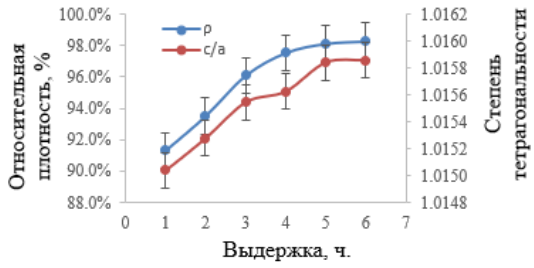


Рис. 1. *Относительная плотность и степенью тетрагональности основной фазы c/a Y-TZP в зависимости от выдержки при изотермическом спекании*

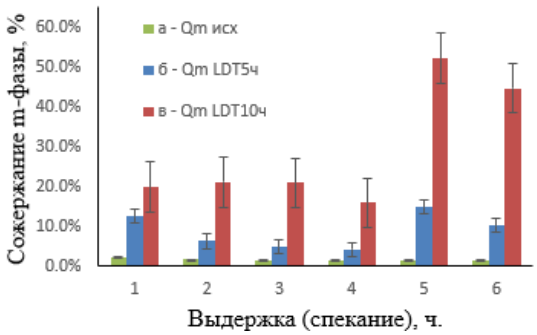


Рис. 2. *Содержание моноклинной фазы в Y-TZP в зависимости от времени ускоренного старения: а – исходные; б – 5 ч, в – 10 ч*

ния моноклинной фазы в образцах с повышенным значением *c/a* основной фазы.

Таким образом, на ранних этапах старения существенное влияние оказывает пористость, которая определяет площадь взаимодействующей поверхности Y-TZP с водяным паром. При увеличении продолжительности старения определяющим критерием образования моноклинной фазы становится *c/a*.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № FSWW-2023-0011 государственного задания «Наука» России. Настоящее исследование выполнено на оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. *Özkurt Z., Kazazoğlu E. // J Prosthodont, 2010. – V. 19. – № 1. – P. 64–68.*
2. *Толкачёв О. С., Двилис Э. С., Алишин Т. Р., Хасанов О. Л., Михеев Д. А., Чжан Ц. // Письма о материалах, 2020. – Т. 10. – № 4. – С. 416–421.*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК SnO_2–CeO_2

Д. М. Скрылева, О. С. Халипова, С. А. Кузнецова
Научный руководитель – к.т.н., доцент О. С. Халипова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, ScrDasha@yandex.ru

Одной из экологических проблем всего человечества является постоянное уменьшение количества чистой природной воды. Перспективной технологией очистки воды является фотокатализ. В реакциях разложения органических красителей высокую активность проявляют порошковые фотокатализаторы на основе оксидов TiO_2, ZnO, SnO_2. Однако, ввиду большого значения ширины запрещенной зоны данных материалов, процессы фотокатализа инициируются УФ излучением с длинной волны менее 320 нм. Именно поэтому остается актуальной задача разработки новых составов фотокатализаторов, характеризующихся меньшим значением ширины запрещенной зоны, что может позволить проводить фотокатализ под действием видимой области спектра солнечного излучения. Актуальным также является создание фотокатализаторов в виде пленок на поверхности оптически прозрачного носителя, что позволит упростить технологию очистки водных объектов, исключая проведения таких операций как центрифугирование или фильтрация, которые применяются при удалении порошковых фотокатализаторов из очищаемых растворов.

В данной работе в качестве фотокаталитически активного материала предложены пленки SnO_2–CeO_2 ($\omega(CeO_2)$ = 50 масс. %). Пленки были получены методом вытягивания на кварцевых подложках (1,0 × 2,5 ± 0,2 см) из пленкообразующего раствора (ПОР) на основе нитрата церия (III) и хлорида олова (IV) (0,3 моль/л) с добавкой салициловой кислоты (M : L = 1 : 1), разработанного нами ранее [1]. После процедуры вытягивания подложки с нанесенным ПОР сушили при 60 °C в течение 1 час и отжигали 1 час при температуре 500 °C. Термическая обработка, согласно результатам РФА, приводит к формированию из ПОР смеси оксидов церия (IV) со структурой флюорита и олова (IV) со структурой рутила [1].

Методом эллипсометрии установлено, что на кварцевых подложках формируются пленки CeO_2–SnO_2 толщиной 71,7 ± 0,2 нм и показателем преломления 2,02 ± 0,02. Полученные образцы характеризуются пропусканием более 72 % при длинах волн от 440 до 1000 нм, что сопоставимо с пропусканием пленок CeO_2 и SnO_2, полученных в аналогичных условиях. Как видно из рисунка, для пленок CeO_2–SnO_2 наблюдается увеличение поглощения в видимой области спектра по сравнению с пленкой SnO_2.

Формирование оксидной системы на основе двух полупроводниковых оксидов позволяет получать тонкопленочный материал, характеризующийся меньшим значением оптической ширины запрещенной зоны (2,5 эВ), определенной по методике, представленной в работе [2], по срав-

нению с пленками CeO_2 (2,9 эВ) и SnO_2 (3,2 эВ), синтезированными в аналогичных условиях.

Установлено, что пленки CeO_2–SnO_2 проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего (МС) при УФ облучении (λ = 312 нм) при комнатном освещении: за 120 минут до 80 % красителя подвергается деструкции. Это сопоставимо с данными о фотокаталитическом разложении красителей на порошковых фотокатализаторах аналогичного состава [2, 3]. Использование фотокаталитически активного материала в виде пленки на оптически прозрачных носителях обладает преимуществом, так как упрощает технологию фотокаталитической очистки, позволяя легко удалить катализатор из очищаемого раствора.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

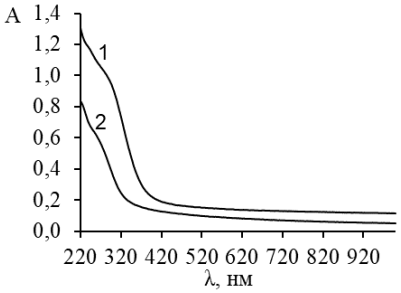


Рис. 1. *Спектр поглощения пленок CeO_2–SnO_2 (1) и SnO_2 (2)*

Список литературы

1. *Khalipova O. S., Kuznetsova S. A. // Journal of Inorganic Chemistry, 2013. – 58. – 8. – 892–897.*
2. *Зайцев В. Б., Константинова Е. А. и др. // Вестник Московского Университета. Физика. Астрономия, 2013. – 5. – 49–57.*
3. *Pouretedala H. R.; Tofangsazib Z.; Keshavarza M. H. // Journal of alloys and compounds, 2012. – 513. – 359–364.*
4. *Mazloom J., Zamani H. // Journal of Alloys and Compounds, 2018. – 754. – 238–246.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДХОДОВ К УПРАВЛЕНИЮ ПРОВОДИМОСТЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С САЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ 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

Управляемая электропроводность является важнейшей функциональной характеристикой иммобилизованных полимерных полупроводников, обеспечивающей широкие возможности их практического применения, в частности, в органических электрохимических транзисторах (ОЭХТ) [1]. В качестве активных материалов каналов ОЭХТ нами ранее были предложены полимерные комплексы никеля (II) с саленовыми лигандами, проводимость которых увеличивается на три-четыре порядка величины при анодном окислении, в зависимости от значения электродного потенциала и природы электролитного растворителя [2]. Выявление дополнительных инструментов управления электропроводностью данного класса соединений позволит существенно повысить эффективность устройств на их основе.

Целью работы являлось изучение влияния природы металлического центра и электронодонорного заместителя в лигандном окружении на зависимость электрической проводимости полимерных металл-саленовых комплексов от их зарядового состояния при электрохимическом p-допировании.

Исследования проводимости полимеров poly-[$NiCH_3OSalen$], poly-[$NiCH_3Salen$] и poly-[$CoCH_3OSalen$] выполняли operando методом на платиновом гребенчатом электроде (ГЭ) (MicruX Technologies) (рис. 1а) в атмосфере аргона. Синтез пленок проводили в потенциодинамическом режиме в 0,1 М Et_4NBF_4/CH_3CN, содержащем 0,001 моль/л мономерного комплекса

(скорость развертки потенциала v_s = 10 мВ/с; разность потенциалов между гребенками ΔV = 5 мВ), до полного заполнения полимером микроразмерных зазоров в ГЭ. Далее регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) полимер-модифицированных ГЭ в 0,1 М Et_4NBF_4/CH_3CN (v_s = 10 мВ/с, ΔV = 10 мВ) и рассчитывали электрическую проводимость полимера по формуле G = ΔI/(2ΔV), где ΔI – разница токов на гребенках.

На ЦВА кривых исследованных полимерных пленок (рис. 1б–г) наблюдаются несколько анодных и катодных пиков и плеч, свидетельствующих о комплексном характере редокс превращений полимеров. С увеличением степени p-допирования проводимость пленок вначале увеличивается, а затем, пройдя через основной максимум, существенно уменьшается. Замена неэлектроактивного металлического центра (Ni(II) в poly-[$NiCH_3OSalen$] (рис. 1б)) на редокс-активный (Co(II) в poly-[$CoCH_3OSalen$] (рис. 1в)) приводит к появлению дополнительных максимумов проводимости, смещению основного максимума проводимости в анодную область потенциалов и снижению значений G более чем на порядок величины, что отрицательно сказывается на возможности применения кобальт-саленового полимера в ОЭХТ. Изменение электронодонорного заместителя в структуре лиганда с метокси-группы в poly-[$NiCH_3OSalen$] (рис. 1б) на метильную группу в poly-[$NiCH_3Salen$] (рис. 1г) приводит к уменьшению проводимости пленки в высокодопированном состоянии и вместе с тем к трехкратному увеличению максимальных значений G, что определяет перспективность данного подхода к управлению электропроводностью полимерных металлокомплексов с саленовыми лигандами при создании новых функциональных материалов для каналов электрохимических транзисторов.

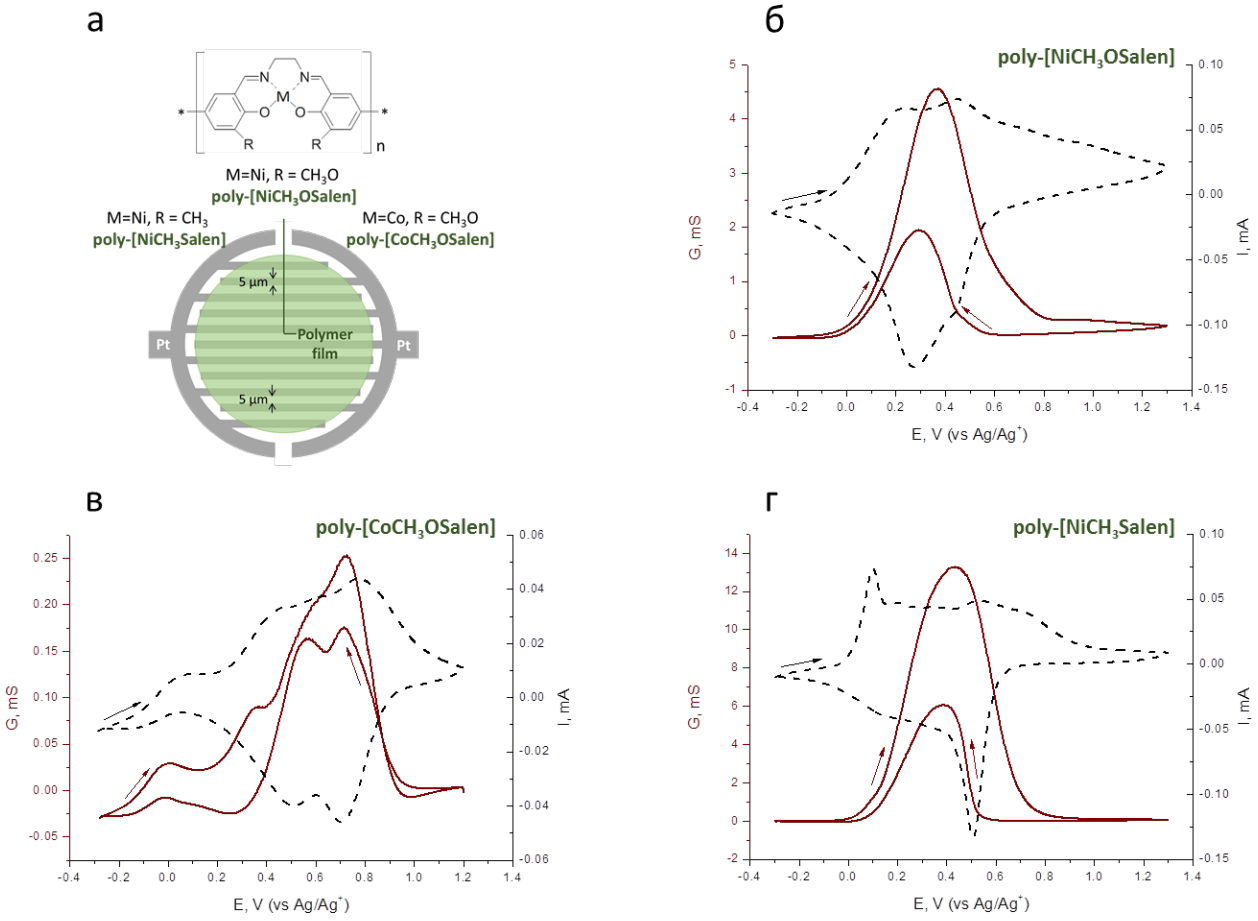


Рис. 1. *Структурная формула полимеров и схема гребенчатого электрода (а); ЦВА полимеров (штриховые линии) и зависимость их проводимости от потенциала (сплошные линии) для poly-[$NiCH_3OSalen$] (б), poly-[$CoCH_3OSalen$] (в) и poly-[$NiCH_3Salen$] (г)*

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. *Смирнова Е. А., Чепурная И. А. // Письма ЖТФ, 2022. – Т. 48. – № 1. – С. 12.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(1–x)(н\text{-}C_4H_9)_4NBF_4–xMgO$

И. А. Стебницкий[1,2], Д. М. Шивцов[3,4]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Ю. Г. Матейшина
[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
[3]Новосибирский государственный технический университет
[4]Институт катализа СО РАН
Россия, г. Новосибирск, i.stebnitskii@g.nsu.ru

В последние годы в мире наблюдается тенденция перехода от классических источников энергии к альтернативным, к которым относятся электрохимические устройства: аккумуляторы и электрохимические суперконденсаторы. Характеристики устройства напрямую зависят от свойств используемых материалов электродов и электролита. Улучшить те или иные параметры можно при совершенствовании используемых материалов. С целью повышения безопасности устройств требуется перейти от жидких электролитов к твёрдым. Однако перенос ионов в твёрдых тел протекает не так хорошо, как в жидкостях, поэтому необходимо создавать новые электролиты с высокой ионной проводимостью, а также улучшать свойства уже известных.

Недавно было показано, что в качестве твёрдых электролитов могут использоваться органические соли замещенного аммония [1]. Они обладают рядом интересных свойств: высокой пластичностью, широким окном электрохимической стабильности, а также характеризуются относительно высокими значениями ионной проводимости (для $(н\text{-}C_4H_9)_4NBF_4$ $\sigma = 4 \cdot 10^{-7}$ См/см при T = 130 °C [2]). Однако для создания электрохимических устройств значения удельной электропроводности не столь велики.

Известно несколько способов улучшения транспортных свойств ионных солей. Первый способ – гомогенное допирование гетеровалентными ионами. Если в исходной соли диффузия ионов осуществляется по вакансионному механизму, то путём введения примесных частиц можно добиться увеличения концентрации тех или иных вакансий, тем самым увеличить значения ионной проводимости. Однако в случае органических солей такой способ не подходит из-за трудностей синтеза солей с многозарядными ионами, а также из-за возможных сложностей образования твёрдых растворов.

Другой способ – создание композиционных электролитов на основе ионной соли и дисперсной добавки. В качестве дисперсной добавки часто используют высокодисперсные оксиды такие, как Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, MgO [3]. Основные требования, предъявляемые к добавке – термическая и электрохимическая стабильность, химическая инертность по отношению к ионной соли, а также высокая площадь удельной поверхности. При создании композиционных электролитов на основе $(н\text{-}C_4H_9)_4NBF_4$ и Al_2O_3 удаётся повысить значения ионной проводимости более, чем на 2,5 порядка величины. Эффект увеличения проводимости объясняется поверхностным взаимодействием оксида и ионной соли, что приводит к увеличению концентрации дефектов в области межфазной границы.

Известно, что на транспортные свойства композиционных электролитов влияет природа оксидной добавки. Например, при введении Al_2O_3 и MgO с удельной площадью поверхности 200 м^2/г в $CsNO_2$ максимальные значения удельной электропроводности составили $4 \cdot 10^{-2}$ См/см и $7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 356 °C [4]. В случае органических солей почти не встречаются работы по изучению влияния природы оксидов на транспортные свойства. Можно предполагать, что эффект на транспортные свойства от введе-

ния MgO в соль $(н\text{-}C_4H_9)_4NBF_4$ будет иным, чем при использовании Al_2O_3.

Таким образом, в данной работе исследовались физико-химические свойства твёрдых композиционных электролитов в системе $(н\text{-}C_4H_9)_4NBF_4$–MgO комплексом физико-химических методов: дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, методом БЭТ, импедансной спектроскопией. Результаты работы обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00302.

Список литературы

1. *Zhu H., MacFarlane D. R., Pringle J. M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes // Trends in Chemistry. Cell Press, 2019. – Vol. 1. – № 1. – P. 126–140.*
2. *Ulihin A. S., Uvarov N. F., Rabadanov K. S., Gafurov M. M., Gerasimov K. B. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes (1–x)$(C_4H_9)_4NBF_4$–xAl_2O_3 // Solid State Ionics. Elsevier B. V., 2022. – Vol. 378.*
3. *Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.*
4. *Mateyshina Y., Uvarov N. The effect of oxide additives on the transport properties of cesium nitrite // Solid State Ionics. Elsevier, 2018. – Vol. 324. – № September 2017. – P. 1–6.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА

А. Е. Тихонов, И. Ю. Новоселов
Научный руководитель – ассистент ОЯТЦ ИЯТШ И. Ю. Новоселов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aet13@tpu.ru

Одним из ключевых направлений в современном материаловедении являются технологии на основе нанопорошков. Оксидные порошки редкоземельных элементов, таких как иттрий, цирконий, лантан и самарий, так же имеют огромное значение для промышленности и науки. Например, нанопорошки Y_2O_3 и ZrO_2 широко используются в различных отраслях промышленности, от производства высокотемпературной керамики до изготовления термостойких эмалей и цветных пигментов.

Наиболее распространенными и адаптируемыми методами получения оксидных наночастиц являются лазерная абляция, химические, гидротермальные и золь-гель методы. Основными недостатками этих методик является то, что они многостадийны и достаточно трудоемки, часто имеют низкую производительность, требуют использования большого количества реагентов, а фазовое распределение получаемых порошков неоднородно, что приводит к высокой стоимости продукции. В то же время плазмохимический синтез из водных растворов нитратов (ВРН) является перспективным методом получения оксидных нанопорошков. Используя плазменный метод, можно получать порошки с равномерным распределением фаз за один этап и с высокой скоростью. Этот метод позволяет влиять на размер и морфологию частиц, а технологическое оборудование очень компактно. Однако из-за энергозатрат (до 4,0 кВт-ч/кг) [1] плазменная обработка только ВРН менее распространена, а введение органического компонента в состав ВРН позволяет значительно снизить энергозатраты при одновременном повышении производительности.

На первом этапе работы был проведен расчет оптимального состава водных органических растворов нитратов (ВОРН) на основе ацетона и иттрия. Для этого были получены значения низшей теплотворной способности для различных массовых долей ацетона в ВОРН: учитывая, что

составы выше 8,4 МДж/кг [2] считаются жидковоспламеняющимися составами, оптимальным считался следующий состав ВОРН: 31 % C_3H_6O: 35 % H_2O: 34 % $Y(NO_3)_3$.

Также было исследовано влияние массовой доли воздушно-плазменного теплоносителя на температуру адиабатического горения ВОРН для определения оптимального режима исследуемого процесса. Считается, что полное сгорание раствора наблюдается в составах с температурой адиабатического горения выше 1200 °С [1]. Эта температура важна для устранения образования углерода в конденсированной фазе и повышения чистоты порошка. Оптимальным оказалось соотношение 69 % воздух : 31 % ВОРН.

Эксперименты проводились с использованием высокочастотного факельного плазмотрона; было установлено, что порошок, полученный плазмохимическим синтезом из ВОРН, по многим параметрам (размер ОКР, удельная площадь поверхности) сопоставим с порошком, синтезированным из ВРН. В то же время включение органических компонентов в ВРН повышает производительность порошка в 2,5–4 раза и снижает потребление энергии, необходимой для получения 1 кг порошка, в 5–8 раз.

Учитывая полученные результаты, плазмохимический синтез оксида иттрия из ВОРН является энергоэффективным методом для получения нанопорошков оксидов других редкоземельных металлов в промышленных масштабах.

Список литературы

1. *Новоселов И. Ю., Каренгин А. Г., Кокарев Г. Г. Плазменная утилизация и магнитная сепарация иловых отложений бассейнов выдержки ТВЭЛов // Известия вузов. Физика, 2014. – Т. 57. – № 2/2. – С. 17–21.*
2. *Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.*

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ 3-D ПЕЧАТИ

Д. А. Ткачев, Я. А. Дубкова, Я. Ю. Верхошанский
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией химических технологий В. И. Сачков
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, d.tkachev11@gmail.com

Разработка зарядов сложной формы для твердотопливных ракетных двигателей является актуальной научно-технической задачей. За счет усовершенствования геометрии заряда, возможно направленное варьирование его энерго-тяговых характеристик [1]. Проблемой является то, что стандартные подходы в изготовлении зарядов сложной формы на основе высокоэнергетических материалов (ВЭМ) представляют собой трудоемкие технологические процессы, сопряженные с изготовлением дорогостоящих формообразующих оснасток. Наиболее перспективный вариант решения данной проблемы – применение аддитивных технологий, для чего необходима разработка составов ВЭМ, подходящих для формирования изделий с использованием аддитивных методов [2].

В настоящей работе представлены результаты разработки и исследований составов ВЭМ для проекционной стереолитографической 3-D печати на основе связующего, представленного смесью акрилатов с фотоинициирующей добавкой, обеспечивающей полимеризацию состава при воздействии УФ-излучения в диапазоне 395–405 нм; и окислителя – перхлората аммония (ПХА). Изучены закономерности полимеризации разработанных составов в зависимости от времени воздействия УФ-излучения. Проведены ТК/ДСК исследования полимеризованных образцов ВЭМ. С использованием метода стереолитографической 3-D печати путем послойного отверждения получены образцы изделий на основе разработанного высокоэнергетического состава. Проведены исследования структуры (рисунок 1), механических свойств, скорости и характера горения аддитивных образцов ВЭМ.

Согласно представленным на рисунке 1 изображениям, микроструктура поперечного сечения аддитивного образца ВЭМ характеризуется высокой пористостью с равномерно распреде-

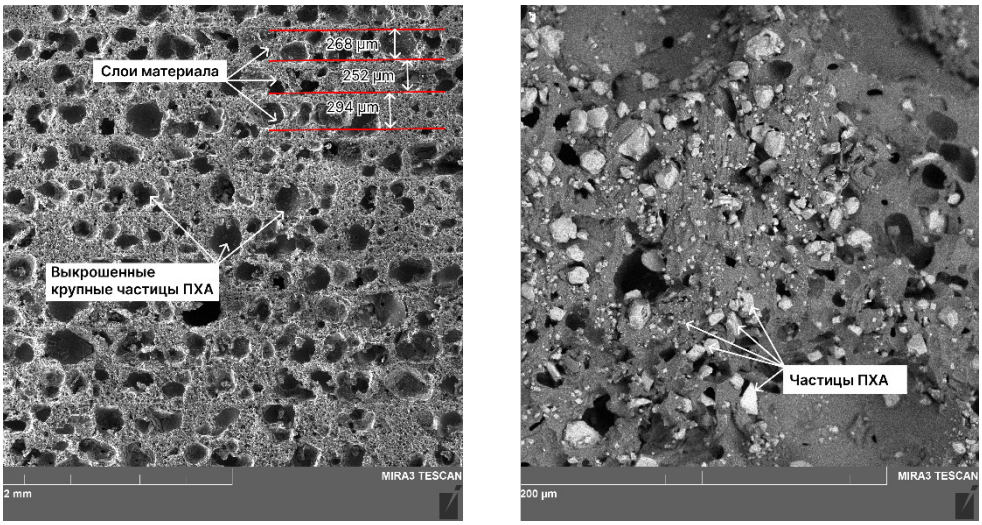


Рис. 1. *РЭМ-изображения аддитивных образцов на основе ПХА*

ленными макропорами размером ~200 мкм. Наличие макропор обусловлено выкрашиванием крупных частиц ПХА в процессе шлифовки поверхности. При этом, частицы ПХА мелкой фракции равномерно распределены в материале связующего.

По результатам ТГ/ДСК исследований разработанный состав для аддитивной печати ВЭМ характеризуются большей экзотермичностью и меньшей температурой инициации химических реакций относительно исходных компонент по отдельности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, https://rscf.ru/project/23-29-00724/.

Исследования микроструктуры выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (Грант Министерства Науки и Высшего Образование Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012)).

Список литературы

1. *Sutton G. P., Biblarz O. Rocket propulsion elements. – John Wiley & Sons, 2016.*
2. *Muravyev N. V. et al. Progress in additive manufacturing of energetic materials: Creating the reactive microstructures with high potential of applications // Propellants Explos. Pyrotech. Wiley, 2019. – Vol. 44. – № 8. – P. 941–969.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КРАХМАЛОВ

Д. Е. Тряхов
Научный руководитель – к.х.н. А. А. Политов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, tryakhovd@gmail.com

Наночастицы на основе биоразлагаемых материалов привлекают все большее внимание исследователей из разных областей науки. Основная доля работ посвящена разработке армирующих добавок для полимерных материалов, созданию биоразлагаемых стабилизаторов масляных эмульсий, эффективных адсорбентов и других функциональных материалов [1]. Особенную роль биоразлагаемые наночастицы играют в различных биомедицинских применениях, постепенно приходя на смену неорганическим материалам. Природные полисахариды, способные легко превращаться в организме человека в нетоксичные метаболиты, являются привлекательной альтернативой при создании адъю-

вантов и адресных средств доставки лекарств и мРНК вакцин.

Среди исследуемых систем наибольшее внимание привлекают полисахариды, извлеченные из природного сырья, такие как хитозан, целлюлоза и крахмал [2]. Они характеризуются высокой биосовместимостью, низкой стоимостью, стабильностью при хранении. Гидроксильные группы, расположенные на поверхности полимерных частиц могут быть химически модифицированы для придания желаемых функциональных свойств материалу. Модификация может приводить к получению положительно или отрицательно заряженных частиц для увеличения сродства поверхности к биологически активными веществами.

Размер и форма наночастиц определяют способность частиц проникать через биологические барьеры организма. В связи с этим разработка методов получения наночастиц с контролируемым размером является основной задачей многих исследований. Полукристаллическое строение крахмала позволило разработать метод выделения кристаллической фракции крахмальных гранул, размер которых определяется ботаническим происхождением нативного крахмала и не чувствителен к параметрам процесса выделения. Кислотный гидролиз крахмала при температурах ниже температуры желатинизации позволяет селективно растворить аморфные области нативных гранул и изолировать нанокристаллический материал. Данный метод позволяет получить нанокристаллический крахмал (НКК) с выходом 10–15 % и размером частиц 20–150 нм. Главным недостатком данной методики является большое время гидролиза (5–7 дней). Сокращение времени реакции позволит снизить затраты энергии, увеличить производительность и, вместе с этим, снизить себестоимость продукта.

Для ускорения реакции были использованы различные виды химической и физико-химической обработки. В данной работе исследуется влияние двухстадийной термической предобработки водной суспензии крахмала с целью увеличения скорости гидролиза аморфных областей крахмала. На первом этапе была проведена процедура водного отжига нативного кукурузного крахмала, что привело к повышению температуры желатинизации образца без изменения степени кристалличности гранул. Выщелачивание амилозы на следующей стадии привело к снижению кристалличности крахмала в связи с частичной желатинизацией полимера. Термически обработанный крахмал был использован для выделения НКК. Поверхность полученных частиц была химически модифицированна в реакциях с триметафосфатом натрия или (3-хлор-2-гидроксипропил)-триметиламмоний хлоридом (рисунок 1). Полученные частицы были исследованы методами РФА, ДСК, электронной микроскопии, статического и динамического светорассеяний.

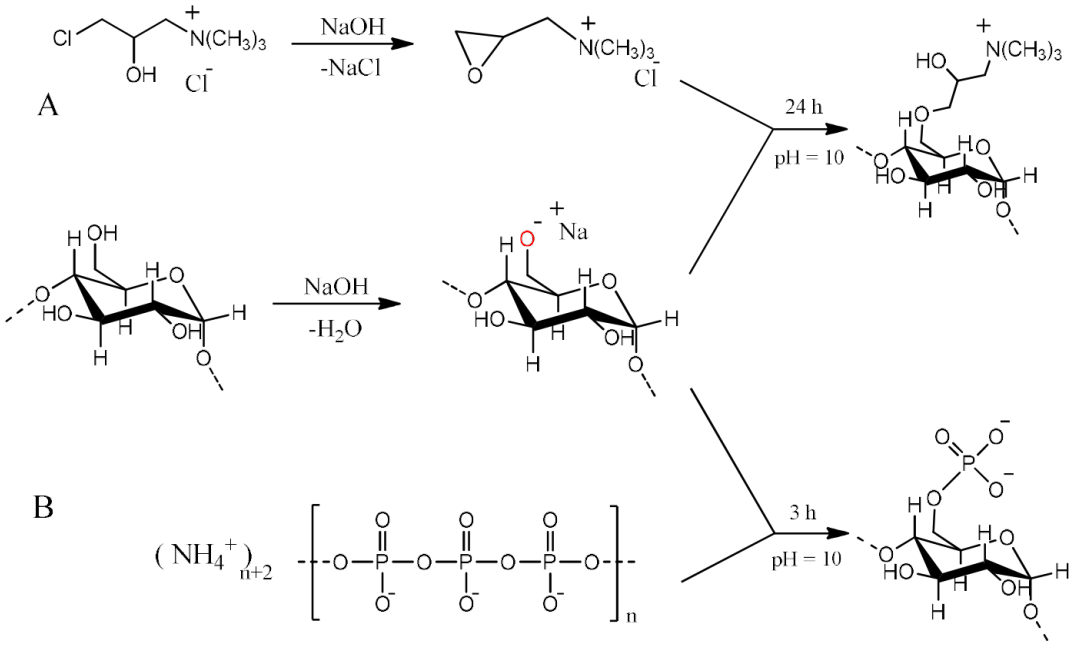


Рис. 1. *Реакция НКК с (3-хлор-2-гидроксипропил)-триметиламмоний хлоридом (А) и триметафосфатом натрия (В)*

Список литературы

1. *Le Corre D., Bras J., Dufresne A // Biomacromolecules, 2010. – V. 11. – № 5. – P. 1139–1153.*
2. *Rydell N., Stertman L., Sjöholm I. Starch microparticles as vaccine adjuvant // Expert Opinion on Drug Delivery, 2005. – V. 2. – № 5. – P. 807–828.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

П. М. Тюбаева[1,2], И. А. Варьян[1,2], А. А. Попов[1,2]

[1]Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова
115054, Россия, Москва, Стремянный переулок, 36

[2]Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4, polina-tyubaeva@yandex.ru

Интерес к материалам из возобновляемых ресурсов для разработки инновационных биомедицинских материалов быстро растет [1]. Большое внимание уделяется биополимерам, например, полигидроксиалканоатам (ПГА) — классу устойчивых алифатических полиэфиров, продуцируемых различными микроорганизмами.

Поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) стал самым распространенным биополимером среди всех ПГА благодаря большому количеству преимуществ. ПГБ является биоразлагаемым, биосовместимым и термопластичным полимером. Частицы ПГБ могут быть извлечены из микроорганизмов, которые синтезируют, хранят и способны разлагать этот полимер как природный источник энергии. Продукты распада ПГБ нетоксичны. Более того, ПГБ способен разлагаться за короткий период. ПГБ нашел широкое применение в биомедицине: конструирование каркасов и имплантатов в тканевой инженерии; наночастицы для контролируемого высвобождения лекарств. Биомедицинские материалы на основе ПГБ с большой площадью поверхности, включая высокопористые пленки и волокнистые материалы, обладают высоким сходством со структурами и поверхностями живых организмов и способствуют адгезии, жизнеспособности, миграции и росту клеток. ПГБ показал также высокую эффективность при разработке новых материалов для заживления ран. Среди ряда добавок особый интерес представляют порфирины. Исследователи широко применяют синтетические и природные порфирины в биомедицине, фото- и химиотерапии. Большинство порфиринов биосовместимы, химически и термически стабильны. Кроме того, порфирины продемонстрировали высокую антимикробную и противовирусную активность.

В данной работе были получены и исследованы композиты ПГБ с добавлением гемина методом электроформования. Метод ЭФ позволил получить волокнистые материалы с большой площадью поверхности и постоянным распределением гемина в полимерной матрице, что очень ценно при производстве биосовместимых материалов.

Основной целью данного исследования была оценка изменений структуры и свойств ПГБ под воздействием гемина, а также оценка влияния молекулярных комплексов гемина на биосовместимость и антимикробную активность.

Антимикробную активность образцов ПГБ-гемин изучали с помощью биомедицинских тестов на клеточном материале *Staphylococcus aureus p 209*, *Salmonella typhimurium* и *Escherichia coli 1257*. Для культивирования микроорганизмов использовали мясопептонный агар, время инкубации составляло 24 ч при 37 °С. Концентрация микробных клеток в физиологическом растворе составляла 104 мк/мл. Посевы инкубировали в течение 48 ч при 37 °С после приготовления образцов ПГБ-гемин в чашках Петри с мясопептонным агаром. Параллельно проводили посев суспензий тест-культур, использованных в эксперименте, для контроля концентрации жизнеспособных микроорганизмов. Подсчитывали колонии жизнеспособных микроорганизмов, выросших на поверхности агара.

Антимикробная активность гемина в отношении *S. aureus* хорошо известна. Известно, что чистые материалы на основе ПГБ не обладают

антибактериальной активностью. Напротив, ПГБ способен быть хорошим субстратом ввиду своего микробиологического происхождения.

Результаты эксперимента показали, что увеличение концентрации гемина приводит к росту антимикробной активности волокнистого материала.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1651.2022.1.3.

Список литературы

1. *Broughton G., Janis J. E., Attinger C. E. (2006). Wound Healing: An Overview // Plastic and Reconstructive Surgery. – № 117 (SUPPLEMENT), 2006. – P. 1e–S–32e–S.*
2. *Wang P. H., Huang B. S., Horng H. C., Yeh C. C., Chen Y. J. Wound healing // Journal of the Chinese Medical Association. – № 81 (2), 2018. – P. 94–101.*
3. *Juncos Bombin A. D., Dunne N., McCarthy H. O. (2020). Electrospinning of natural polymers for the production of nanofibres for wound healing applications. // Materials Science and Engineering: C., 2020. – № 110994.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМЫ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА МАРГАНЦА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

А. О. Уракова, 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. В последнее время магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы (НЧ) привлекают внимание ученых во многих сферах от адресной доставки лекарств [1, 2] до катализа [3]. МЭ НЧ состоят из пьезоэлектрической оболочки и магнитострикционного ядра, что позволяет при приложении переменного магнитного поля индуцировать поверхностные заряды на пьезооболочке. Поверхностные заряды индуцируют образование активных форм кислорода, что вызывает катализ органических веществ [3]. Однако часто в таких исследованиях используются ядра, в состав которых входят токсичные элементы, например кобальт.

Целью данной работы является исследование каталитической активности биосовместимых МЭ НЧ, с функционализированными магнитострикционными ядрами, на основе феррита марганца и модифицированного титаната.

Материалы и методы. Ядра феррита марганца $MnFe_2O_4$ (MFO) были синтезированы гидротермальным методом при температуре 200 °C в течение 3 ч с использованием реактивов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и NaOH. После синтеза ядра были функционализированы поливинилпирролидоном (ПВП) и олеиновой кислотой (ОК). Оболочка $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT) была синтезирована гидротермальным методом с использованием реактивов $CaCl_2$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $TiCl_4$ и ядер MFO при температуре 200 °C в течение 24 ч. В качестве модельного загрязнителя воды использовался раствор Родамина B (Rh B) в концентрации 2 мкг/мл. Для исследования каталитической активности, МЭ НЧ в растворе с концентрациями 1 мг/мл, 4 мг/мл и 8 мг/мл помещались в магнитное поле частотой 100 Гц и амплитудой 150 мТл, генерируемое установкой «НАНОМАТЕРИАЛЫ».

Результаты. Для всех типов МЭ НЧ увеличение их концентрации в растворе Rh B привело к ускорению процесса деградации красителя. При концентрации 1 мг/мл МЭ НЧ с функционализированными ОК ядрами содержание Rh B снижалось до (51,8 ± 4,4) % в течение 2,5 ч., а при концентрации 8 мг/мл за это же время концентрация Rh B падала до (18,5 ± 2,4) %. МЭ НЧ, с функционализированными ПВП ядрами, показывают более интенсивный результат каталити-

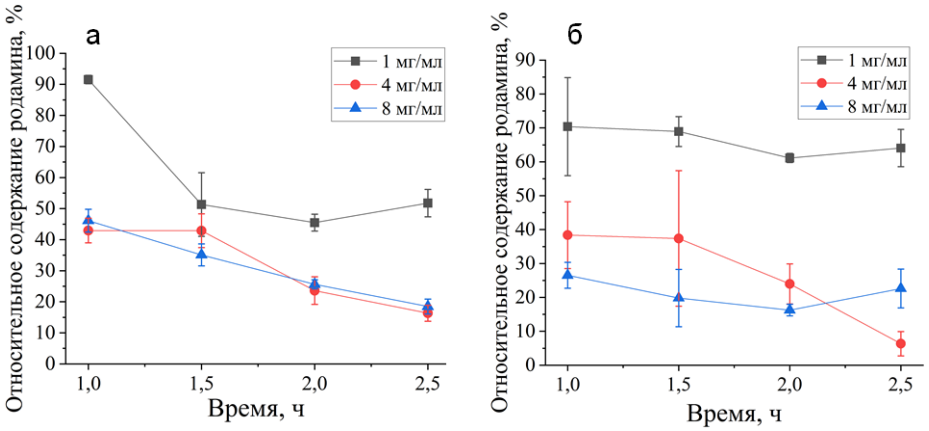


Рис. 1. *Кривые относительного содержания Rh B, полученные под действием магнитного поля 150 мТл и 100 Гц МЭ НЧ MFO-BCZT с ядрами, функционализированными ОК(а) и ПВП (б)*

ческой активности. Так для растворов с концентрацией 4 мг/мл МЭ НЧ, в основе которых ядра, функционализированные ОК, при длительности воздействия магнитным полем 2,5 часа концентрация Rh B снижалась до (16,3 ± 2,3) %, а для МЭ НЧ, с функционализированными ПВП ядрами до (6,3 ± 3,6) %.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено наличие каталитической активности у МЭ НЧ $MnFe_2O_4$-BCZT на модельном красителе Родамин B. Установлено влияние концентрации МЭ НЧ на скорость деградации Родамина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511.

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. *Fajer Mushtaq et.al // Advanced Materials, 2019. – Vol. 31. – P. 1901378.*

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ

В. В. Фадеев, А. П. Тронов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. В. Толчев
Челябинский государственный университет
ул. Молодогвардейцев 70Б, chem_faculty@csu.ru

Целью данной работы является сравнение поровых характеристик полученных соединений смешанных оксидных систем магния алюминия на основе слоистых двойных гидроксидов соответствующих металлов.

Синтез слоистых двойных гидроксидов магния алюминия проводили по двум разным методикам осаждения – низкого (НН) и высокого насыщения (ВН). Эти методы отличаются друг от друга мольными соотношениями добавляемых реагентов, концентрацией и природой щелочного агента, в котором происходит осаждение, временем полного осаждения и «старения», температурой прокаливания и др. Осадки, полученные по методу высокого насыщения и прокаленные при 500 °С (ВН-500) и по методу низкого насыщения и прокаленные при 500 °С (НН-500) были исследованы методами термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, рентгеновской дифрактометрии, электронно-растровой микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, инфракрасной спектроскопии.

Таблица 1. Удельная поверхность и поровые характеристики образцов смешанных оксидов

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем мезопор, $см^3/г$	Объем микропор, $см^3/г$
ВН-500	41,57	0,1481	0,0118
НН-500	153,46	0,6494	0,0474

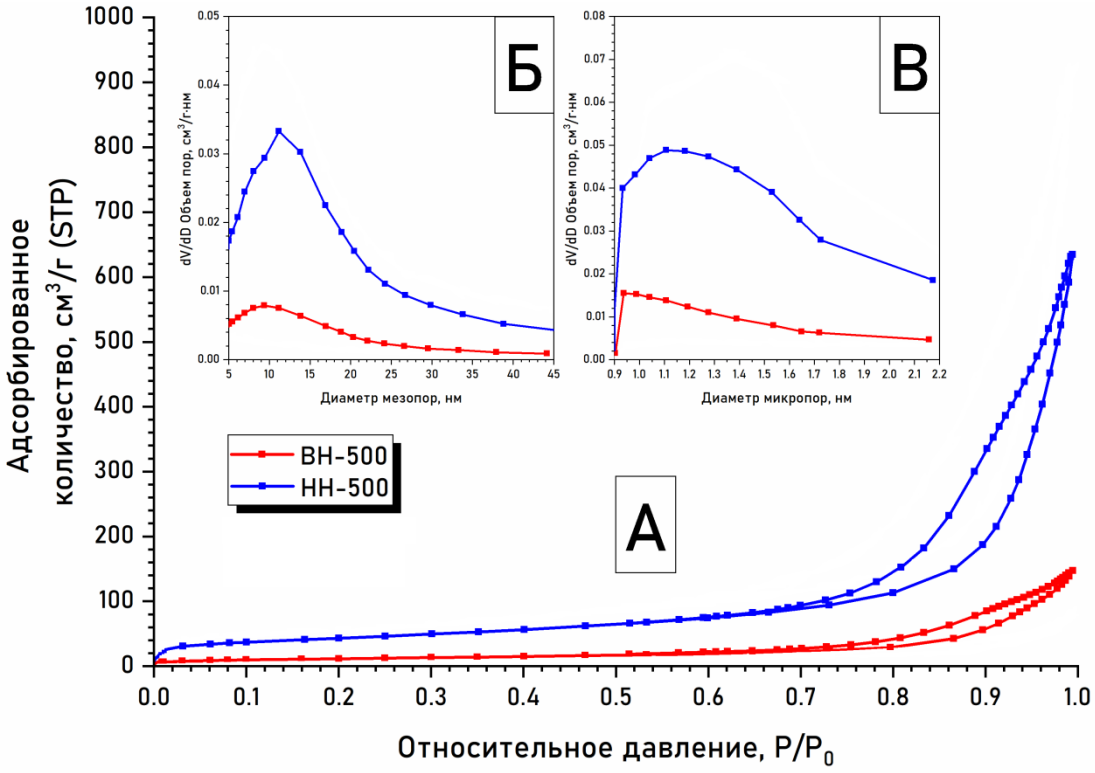


Рис. 1. *Кривые: (А) изотермы адсорбции-десорбции азота, (Б) распределения мезопор и (В) микропор по размерам образцов ВН-500 и НН-500*

На рисунке 1 приведены результаты хемосорбционного анализа образцов смешанных оксидов магния и алюминия, полученных прокаливанием прекурсоров при 500 °С. По классификации ИЮПАК изотермы можно отнести к кривым физической сорбции типа IV(a), с петлей гистерезиса типа H_3, характеризующая о наличии в структуре пластинчатых слоев, сеть пор которых составляют макропоры, не полностью заполненные поровым конденсатом. Результаты анализов методом БЭТ сведены в таблицу 1.

Предполагается, что наименьшие результаты поровых характеристик в методике высокого насыщения связаны с большой скоростью зародышеобразования, при которой первичные частицы не успевают полностью сформироваться, и на их поверхности уже образуются новые продукты реакции.

ЛАЗЕРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА: ФОТОХИМИЧЕСКИЙ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИЙ ВКЛАДЫ

М. И. Фаткуллин, Д. Л. Чешев, А. А. Аверкиев, Г. Мурастов, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор Р. Д. Родригес

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, mif1@tpu.ru.

Оксид графена является одной из наиболее распространенных модификаций графена. Широкий интерес к данному материалу обусловлен наличием в структуре кислородсодержащих групп, которые делают его гидрофильным, а следовательно и легко диспергируемым в воде. С другой стороны, интересным является возможность управления свойствами материала путем его восстановления. При подводе различного рода внешней энергии (термической, химической, оптической) происходит удаление кислородсодержащих групп и материал приобретает свойства, близкие к графену.

Из всех вышеупомянутых методов восстановления наиболее перспективным является оптический, а именно лазерное восстановление. При этом, хоть лазерное восстановление оксида графена исследуется уже более десятка лет, в фундаментальном понимании происходящих процессов все еще присутствуют белые пятна. Так, общепринятым является то, что при воздействии лазером могут параллельно протекать как фототермические, так и фотохимические процессы. Их роль в восстановлении разделена и понятна для лазеров дальнего ИК диапазона (фототермическое восстановление) и для УФ диапазона (фотохимическое восстановление).

Для лазеров видимого диапазона вклад каждого из процессов в восстановление все еще не до конца определен. Считается, что порог «зажигания» фотохимии лежит в области 3,2 эВ (388 нм) [1], но данный вопрос все еще является открытым.

В данной работе мы хотим поставить точку в дебатах о механизме лазерного восстановления оксида графена лазерами видимого диапазона. Мы произвели восстановление оксида графена непрерывными лазерами (позволяют избавится от циклического нагрева/остывания) с длинами волн в диапазоне от 405 до 785 нм. Прибегая к методике термометрии с помощью комбинационного рассеяния света нам удалось измерить температуру непосредственно при лазерном облучении, и связать полученные значения с изменениями свойств материала. Свойства материала были оценены методами Кельвин зондовой силовой микроскопии и атомно-силовой микроскопии в режиме растекания тока. Показано, что в видимом диапазоне существенную роль в восстановлении ОГ играет фотохимический процесс.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект номер 22-12-20027 и софинансировании от Администрации Томской области.

Список литературы

1. *Smirnov V. A., Arbuzov A. A., Shul'ga Y. M., Baskakov S. A., Martynenko V. M., Muradyan V. E., et al. Photoreduction of graphite oxide. High Energy Chem., 2011. – 45: 57–61.*

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ МЕЖДУ ГРАФЕНОМ И СТЕКЛОМ

М. И. Фаткуллин[1], А. С. Гарсия[1], И. С. Петров[1], А. А. Аверкиев[1], А. А. Липовка[1], Л. Лу[2], С. В. Щаденко[1], Р. Ванг[3], Д. Сун[3], К. Ли[4], К. Джиа[2], Ч. Ченг[4], О. Канун[5], Р. Д. Родригес[1], Е. С. Шеремет[1]
Научный руководитель – PhD, профессор Р. Д. Родригес

[1]Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, mif1@tpu.ru.

[2]Университет Шихэцзы
832003, Шихэцзы, Китай.

[3]Шанхайский институт керамики Китайской академии наук
200050, г. Шанхай, Китай.

[4]Сычуаньский университет
610065, Ченгду, Китай.

[5]Технический университет Хемница
09111, Хемний, Германия.

Одной из важнейших задач современного материаловедения является дизайн функциональных материалов. Данное направление включает в себя не только непосредственно синтез новых материалов, но и изменение свойств уже существующих. Так, стекло, являясь одним из самых распространенных материалов на планете, представляется перспективным кандидатом для придания ему «функциональности». Существующие методы для изменения свойств стекла являются дорогостоящими и технологически сложными.

В рамках данной работы мы разработали простой и недорогостоящий способ получения композита графен/стекло [1]. Данный способ представляет собой лазерно-индуцированный обратный перенос восстановленного оксида графена и сопутствующую его интеграция в поверхность стекла. В качестве прекурсора графена мы использовали пленку оксида графена, нанесенную на полиэтилентерефталат, сверху на которую помещалось стекло (рис. 1). Далее «сэндвич» структура подвергалась лазерному облучению со стороны стекла, что приводило к восстановлению оксида графена, его переносу, и интеграции в поверхность стекла (Рисунок 1). Такой подход позволяет нам «рисовать» проводящие структуры произвольной формы на стекле, которые состоят из наиболее высокого качества восстановленного оксида графена, являются механически стабильными и имеют низкое поверхностное сопротивление ~160 Ом/кв.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и DFG, проект № 21-53-12045.

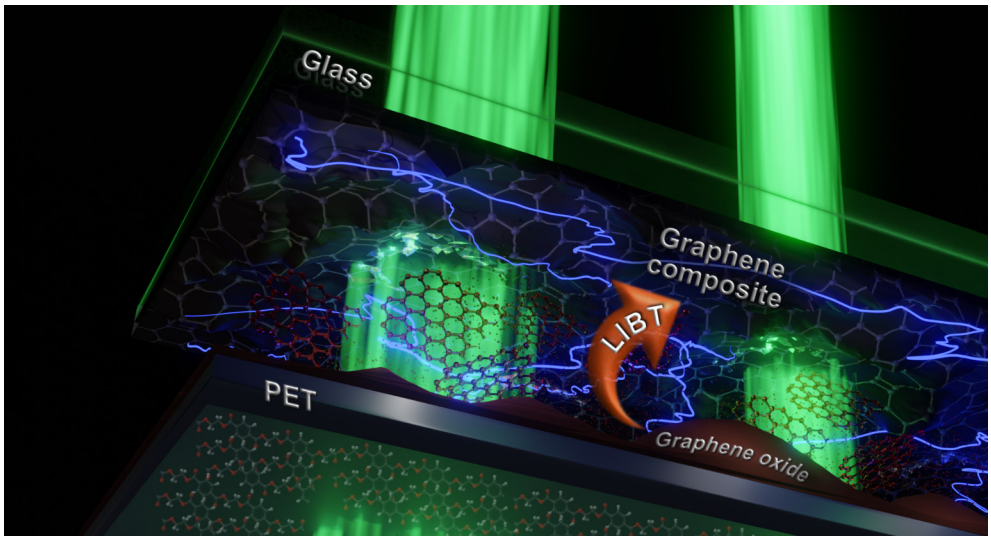


Рис. 1. *Схематическое изображение процесса лазерно-индуцированного обратного переноса*

Список литературы

1. *Rodriguez R. D., Fatkullin M., Garcia A., Petrov I., Averkiev A., Lipovka A., et al. Laser-Engineered Multifunctional Graphene-Glass Electronics // Adv Mater., 2022. – 34: e2206877.*

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА И МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С 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

Последние несколько десятилетий исследователи со всего мира уделяют особое внимание функциональным материалам, которые находят свое применение в различных сферах жизни человека, в частности в электронике. К таким материалам относятся полимерные композиционные материалы (ПКМ), перспективные в гибкой и носимой электронике. В рамках работы предлагается рассмотреть применимость ПКМ в качестве чувствительного элемента для высокотемпературных тензометрических датчиков. Учитывая направленность исследования, для создания таких ПКМ необходимы полимеры с максимально высокой температурой стеклования, поэтому в качестве полимерных матриц использованы полибензимидазол (ПБИ) и ароматический полиамид (МПА), сохраняющие свои механические свойства выше температуры 250 °С. Для придания полимерному композиту электропроводящих свойств в его матрицу необходимо поместить электропроводящую фазу. В настоящей работе использованы одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), поскольку они позволяют получить высокую проводимость при сравнительно низком массовом содержании и улучшить механические свойства ПКМ. Были синтезированы полимерные композиты на основе ПБИ с ОУНТ с массовыми содержаниями последних 1, 2, 3 и 5 % (масс.) и МПА с ОУНТ с содержаниями от 0,1 до 5 % (масс.).

С фундаментальной точки зрения для синтезированных ПКМ важно определить морфологию и механизм электронного транспорта.

В качестве экспериментальных образцов были использованы тонкие пленки синтезированных композитов. Для измерений вырезались прямоугольные образцы длиной 10 мм и шириной 1,5 мм, толщина пленок в 30–40 мкм. Серебряная паста была использована в качестве контактов для измерения электросопротивления четырехконтактным способом. Температурные зависимости образцов были измерены в два этапа. Сначала в печи в условиях высокого вакуума от комнатной температуры до 573 К, а затем от комнатной температуры до 4,2 К.

Всем зависимостям $R(T)$ серии образцов характерна одинаковая тенденция, с уменьшением массового содержания ОУНТ наклон кривых возрастает. Однако для образцов на основе МПА этот наклон меньше, чем для образцов на основе ПБИ. Первый цикл отжига приводит к значительному увеличению электросопротивления, для минимального содержания ОУНТ (1 % для ПБИ и 0,1 % для МПА) у композитов на основе ПБИ – до 500 раз, а у композитов на основе МПА всего до 10 раз. Этот значительный рост связан с десорбцией кислорода с нанотрубок [1] в условиях эксперимента. В нормальных условиях они имеют р-тип проводимости, но при десорбции кислорода их удельное сопротивление возрастает, а основной вклад в проводимость вносят металлические нанотрубки. Величина этого изменения в разных композитах объясняется различными структурами полимера. В обоих случаях при синтезе композитов в суспензиях происходит стабилизация углеродных нанотрубкок за счет

π-π-взаимодействия [2, 3], то есть сопряженная ароматическая система в элементарных звеньях полимера препятствует агломерации ОУНТ. Более слабая температурная зависимость для ПКМ на основе МПА предположительно объясняется менее однородным распределением ОУНТ в матрице полимера. Возвращение всех образцов после измерений в кислородсодержащую среду приводит к релаксации величины электросопротивления практически к начальному значению. Эта разница между начальным и конечными значениями электросопротивления объяснятся выходом остаточного растворителя из объема композита в условиях эксперимента, что подтверждается результатами ТГА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00224, https://rscf.ru/project/21-79-00224/.

Список литературы

1. *Collins P. G., Bradley K., Ishigami M., and Zettl A. // Science, 2000. – Vol. 287. – № 5459. – P. 1801–1804.*
2. *DeMeuse M. T., ed. by // High Temperature Polymer Blends. Woodhead Publishing, 2014. – P. 232.*
3. *Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // Adv. Funct. Mater., 2008. – Vol. 18. – № 12. – P. 1776–1782.*

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ СТЕАРАТСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ С ЭФФЕКТОМ САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ДЛЯ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА8

В. С. Филонина, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. А. С. Гнеденков

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН
690022, Россия, Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, referent@ich.dvo.ru

Повышение коррозионной стойкости перспективных для медицины биорезорбируемых магниевых имплантатов позволит контролировать процесс деградации материала, обеспечивая соответствие скорости резорбции и остеогенеза, а также снижая интенсивность защелачивания окружающей области [1–6]. Сформированные в ходе представленного исследования защитные композиционные ингибиторсодержащие покрытия на магниевом сплаве МА8, способствуют существенному улучшению его электрохимического поведения в хлоридсодержащих средах (включая жидкости человеческого организма). Композиционные слои были получены на базе биорезорбируемого гидроксиапатитсодержащего гетерооксидного слоя, сформированного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Для обеспечения способности покрытия к самозалечиванию поры ПЭО-слоя были импрегнированы ингибитором коррозии – стеариновой кислотой (СК). Предотвращение самопроизвольного выхода ингибитора из сформированных микроконтейнеров осуществлялось посредством обработки полученных композиционных слоёв биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ). Для улучшения антикоррозионных свойств сплава МА8 были разработаны следующие покрытия:

- КП-П – композиционное покрытие, полученное двукратной обработкой образца с ПЭО-слоем в 6 масс. % растворе ПКЛ в дихлорметане;
- ГП-2СП – гибридное покрытие, полученное импрегнированием образца с ПЭО-слоем стеариновой кислотой (0,1 М) из смешанного растворителя, содержащего воду и этанол (1 : 1) с последующей двукратной обработкой ПКЛ из раствора на основе дихлорметана (6 масс. %);
- ГП-1СП – гибридное покрытие, полученное двукратной обработкой образца с ПЭО-слоем в растворе СК (0,1 М) и ПКЛ (6 %) на основе дихлорметана.

При использовании методов электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и потенциодинамической поляризации (PDP), было

установлено, что образцы с покрытием ГП-2СП обладают наилучшими защитными свойствами. Значения плотности тока коррозии для данных образцов (I_C = 17 нА/см^2) были на 1 и 2 порядка ниже, чем для образцов с ГП-1СП и КП-П соответственно. Максимальное значение модуля импеданса, зафиксированное на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1\ Гц}$ = 105 кОм·см^2), было зарегистрировано для образцов ГП-2СП. Полученные результаты указывают на возможность использования биодеградируемых магниевых сплавов с гибридным стеаратсодержащим покрытием в качестве имплантационного материала в медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10148).

Список литературы

1. *Gnedenkov A. S., Lamaka S. V., Sinebryukhov S. L., Mashtalyar D. V., Egorkin V. S., Imshinetskiy I. M., Zheludkevich M. L., Gnedenkov S. V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // Corrosion science, 2021. – Vol. 182. – #109254.*
2. *Kirkland N. T., Lespagnol J., Birbilis N., Staiger M. P. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys // Corrosion Science, 2010. – Vol. 52. – P. 287–291.*
3. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Gnedenkov S. V., Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behavior // Journal of Magnesium and Alloys, 2022. – In press.*
4. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Ustinov A. Y., Sukhoverkhov S. V., Gnedenkov S. V. New Polycaprolactone-Containing Self-Healing Coating Design for Enhance Corrosion Resistance of the Magnesium and Its Alloys // Polymers, 2023. – Vol. 15 (1). – P. 202.*
5. *Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Egorkin V. S., Ustinov A. Yu., Sergienko V. I., Gnedenkov S. V., The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // Journal of Magnesium and Alloys, 2022. – Vol. 10 (5). – P. 1326–1350.*
6. *Gnedenkov A. S., Lamaka S. V., Sinebryukhov S. L., Mashtalyar D. V., Egorkin V. S., Imshinetskiy I. M., Zavidnaya A. G., Zheludkevich M. L., Gnedenkov S. V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // Corrosion Science, 2020. – Vol. 168. – 108552.*

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ УНТ КАК КОМПОНЕНТОВ ГИБРИДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Ю. А. Хан

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» Т. П. Дьячкова

Тамбовский государственный технический университет
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, помещение 2, tstu@admin.tstu.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) различных типов часть демонстрируют синергетические эффекты при их совместном использовании в качестве компонентов композитов. Гибридные наполнители, состоящие из углеродных нанотрубок (УНТ), оксида графена (ОГ) и других УНМ, используются для улучшения прочностных и электрофизических характеристик полимерных матриц [1]. При этом четко показано, что повышенных эффектов позволяет добиться именно совмещение различных видов углеродных наноструктур [2].

Между тем, каждый компонент гибридного наполнителя характеризуется значительной вариативностью характеристик. В частности, УНТ отличаются такими показателями, как число и форма графеновых слоев, которые оказывают решающее влияние на физико-механические свойства нанотрубок и композитов на их основе.

В рамках данной работы смеси оксида графена (ОГ) с УНТ с конической (кУНТ) и цилиндрической (цУНТ) формой графеновых слоев в различных массовых соотношениях были апробированы в качестве наполнителей эпоксидных композитов. Исходными цУНТ и кУНТ являлись

УНТ «Таунит-М» и «Таунит» (ООО «Нанотехцентр, Тамбов) соответственно. Для формирования гибридного наполнителя использован ОГ того же производителя. Матрицей композитов служила эпоксидиановая смола ЭД-22.

На первом этапе исследования были приготовлены водные дисперсии, содержащие смеси цУНТ : ОГ и кУНТ : ОГ в массовых соотношениях 1 : 1 и 1 : 4 и методом динамического рассеяния света на приборе Nicomp 308 ZLS определены размеры частиц в них. Показано, что независимо от типа УНТ смеси 1 : 1 содержат две крупноразмерные фракции с эффективными размерами частиц ~350–500 нм и 3200–3700 нм. Несмотря на значительное присутствие с количественной точки зрения частиц фракции 350–500 нм При этом в смесях ОГ с цУНТ образуются несколько более крупные агломераты. В смесях УНТ/ОГ с массовым соотношением компонентов 1 : 4 наблюдается заметное снижение явлений агрегации. При этом в дисперсиях обнаруживается всего одна фракция частиц со средними эффективными размерами 18 и 20 нм в случае использования кУНТ и цУНТ соответственно.

На следующем этапе водные дисперсии УНТ/ОГ высушивались в лиофилизаторе. Согласно данным КР-анализа (DXR Raman Micriscope, λ = 532 нм), гибридные материалы кУНТ/ОГ характеризуются более высоким значением соотношением D/G, чем цУНТ/ОГ. Согласно значениям волнового числа положения пика G и соотношения 2D/G, при использовании кУНТ в смеси с ОГ при соотношении 1 : 4 формируется гибридный материал с наименьшим числом слоев.

Гибридные материалы вносились в эпоксидную смолу с помощью трехвалковой мельницы EXACT. Модифицированные связующие подвергались отверждению по общепринятой методике. Полученные композиты подвергались механическим испытаниям на машине Testometric M350-AT. Отмечено незначительное изменение прочности композитов при изгибной нагрузке. Независимо от соотношения УНТ/ОГ наблюдается увеличение максимальных выдерживаемых напряжений на 5 Н/мм^2 при использовании кУНТ по сравнению с использованием модификаторов с цУНТ, что находится в рамках погрешности эксперимента. При оценке результатов испытаний на разрыв заметно, что несмотря на то, что использование кУНТ и цУНТ дает практически идентичные результаты с точки зрения максимально выдерживаемых напряжений с улучшением вплоть до 54 % при соотношении компонентов 1 : 4, использование кУНТ характеризуется меньшими относительными деформациями и значительно меньшей погрешностью результатов. Это говорит о значительном модифицирующем эффекте при использовании кУНТ с тенденцией к увеличению именно прочности, в то время как использование цУНТ приводит к увеличению максимальных выдерживаемых нагрузок за счет увеличения упругости.

В работе использовано оборудование ЦКП ТГТУ «Получение и применение полифункциональных наноматериалов».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01072, https://rscf.ru/project/22-23-01072/.

Список литературы

1. *Kostagiannakopoulou C., Tsilimigkra X., Sotiriadis G., Kostopoulos V. // Compos. B: Eng., 2017. – V. 129. – P. 18–25.*
2. *Song S., Zhang Y. // Carbon, 2017. – V. 123. – P. 158–167.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНОГИПСА И ОТХОДА ОТСЕВ ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОГИПСА

А. М. Хожабаев[1], Ж. Б. Нажимов[1], А. П. Пурханатдинов[2]
Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. Х. Л.Усманов[1]

[1]Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

[2]Каракалпакский государственный университет им. Бердаха
230100, Узбекистан, Республика Каракалпакстан, г. Нукус, ул. Академика Чаржойа Абдирова, дом 1

В настоящее время в Республике с интенсивным ростом темпов гражданского и промышленного строительства значительно возрос и спрос на строительные материалы. Одним из наиболее широко используемыми среди них, являются гипсовые вяжущие. С целью увеличения сырьевой базы и ассортимента гипсовых вяжущих нами проведены комплексные исследования по изучению возможности использования модифицированного фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих.

При производстве вермикулитовой руды для получения теплоизоляционных материалов образуется большое количество мелкой фракции поле его отсева, которая накапливается в отвалах. Поэтому, нами для использования из в качестве добавки к составу пеногипса изучены его химико минералогический составы глиногипса и отхода вермикулита (табл. 1).

Проведенный дифференциально-термический анализ проб глиногипса показал, что на кривых дереватограмм присутствуют ярко выраженные двойные эндоэффекты дегидратации двуводного гипса при температуре 120–200 °С.

Полученные результаты рентгенофазового анализа глиногипса показали наличие рентгеновских эффектов в области межплоскостных расстояний d = 0,740; 0,421; 0,303; 0,284; 0,266; 0,243; 0,188 и 0,153 нм, соответствующие основным эффектам двуводного гипса, албита

Таблица 1. Химический состав использованных объектов

Наимен.проб.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	ППП
Глиногипс	37,03	5,18	2,64	16,13	2,50	0,45	0,45	18,32	16,43
Отход вермикулита	46,65	5,99	8,46	18,56	15,20	0,96	0,56	0,06	2,43

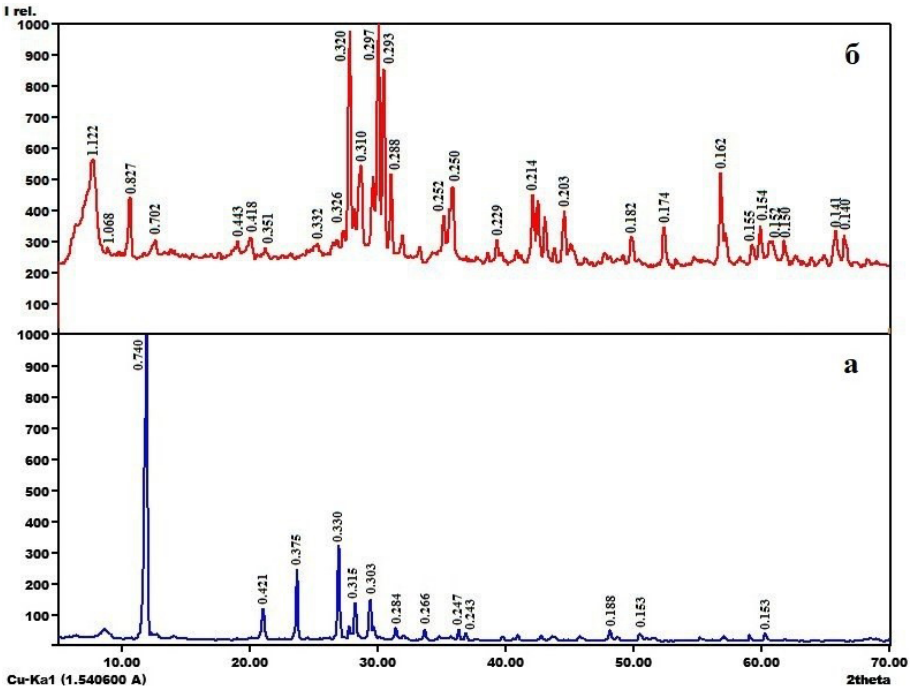


Рис. 1. *Рентгенограммы глиногипса (а) и отхода вермикулита (б)*

d = 0,375; 0,315; 0,247, а также эффекты d = 0,330; 0,181 соответствующие кварцу (рис. 1а).

Рентгенофазовый анализ отхода вермикулита показал присутствие эффектов в основном d = 0,418; 0,320; 0,297; 0,293; 0,288; 0,252; 0,250; 0,214; 0,203; 0,162;0,141; 0,140 диопсита, d = 1,122; 0,827; 0,702; 0,443; 0,351 сепиолита и эффекты d = 0,332; 0,212; 0,154; 0,152; 0,182 соответствующие кварцу (рис. 1б).

Петрографические исследования показали, что в исследуемых пробах в основном присутствуют кристаллы двуводного гипса частицами размеров от 0,1 до 0,4 мм. Кристаллы гипса бесцветны, прозрачны, текстура минерала мягкая, показатели светопреломления Ng = 1,528 и Np = 1,525.

Полученные результаты физико-химического анализа показали, что на основе глиногипса и отхода вермикулита имеется реальная возможность получения пеногипсовых изделий на их основе.

Список литературы

1. *М. А. Ахмедов, Т. А. Атакузиев. Фосфогипс. – Ташкент, ФАН, 1980. – 156 с.*
2. *Халиуллин М. И., Рахимов Р. З., Гайфуллин А. Р. // Влияние комплексной модифицирующей добавки на состав, структуру и свойства искусственного камня на основе композиционного гипсового камня. Известия Казанского ГАСУ, 2014. – № 3. – С. 148–155.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Храменкова, В. В. Мощенко, П. В. Лаптий

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова

346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, anna.vl7@yandex.ru

Суперконденсаторы нашли широкое применение в качестве резервных и вспомогательных источников питания как в портативных электронных устройствах, так и в системах накопления энергии на транспорте благодаря высокой удельной мощности и возможности быстрого перезаряда [1, 2].

Наблюдается спрос на миниатюризацию устройств, уменьшение их веса с одновременным повышением циклической стабильности. Поскольку электродный материал в значительной мере определяет характеристики суперконденсаторов, необходима разработка методов синтеза гибких материалов с контролируемой наноразмерной морфологией, которые являются основой для создания современных экологически чистых систем хранения энергии.

Современные гибкие электродные материалы без использования связующего основаны на углеродсодержащих материалах, характеризующихся высокой электронной проводимостью, гибкостью и низкой стоимостью, совмещенных с оксидами кобальта, марганца, никеля и молибдена. При этом одним из путей повышения их электрохимических характеристик является допирование таких материалов ионопроводящими полимерами.

Среди синтетических водорастворимых полимеров большой интерес представляет полиакриловая кислота, хорошо растворимая в воде и являющаяся слабым полиэлектролитом.

Цель работы – синтез гибридных электродных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами на основе углеродной ткани, совмещенной с оксидными соединениями молибдена с металлами группы железа и полиакриловой кислотой, с использованием метода нестационарного электролиза.

В качестве электрохимической ячейки использовали термостатированный электролизер. Рабочим электродом служила углеродная ткань марки Урал Т-22Р (10 × 10 мм), противоэлектродами – никелевые пластины. В состав электролита входили соли кобальта, никеля, железа, молибдена, борная и лимонная кислоты, полиакриловая кислота. Электролиз проводили при $j_k : j_a$ = 2, температура 65 °С в течении 40 мин при постоянном перемешивании, pH равен 4–5. Поверхность углеродной ткани предварительно модифицировали оксидами ванадия.

Циклические вольтамперограммы и гальваностатические заряд-разрядные кривые снимали на потенциостате Р-40Х в трехэлектродной ячейке в 2 М KOH относительно Ag/AgCl, 3,5 М

KCl. Pt использовали в качестве вспомогательного электрода и токосъемника.

Значение удельной емкости гибридного материала составило 104; 163; 245; 437; 558; 679; 848 мФ/см^2 при скорости развертки потенциала 200; 100; 50; 20; 10; 5; 2 мВ·с$^{-1}$, соответственно, а также 306; 955; 1385; 1480 мФ/см^2 при плотности тока 50; 20; 10; 5 мА/см^2 соответственно.

Таким образом, была показана возможность использования разработанного гибридного материала в качестве электродного для суперконденсаторов с щелочным электролитом, при этом достигаются удельные характеристики, сопоставимые с существующими аналогами или превосходящие их.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3068.2021.1.

Список литературы

1. *Zhou Y., Qi H., Yang J. et al. // Energy & Environmental Science, 2021. – V. 14. – P. 1854–1896.*
2. *Jiang L., Lu X. // Mater. Chem. Front., 2021. – V. 5. – P. 7479–7498.*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА Ti-42Nb, ПОЛУЧЕННОГО В РАЗНЫХ РЕЖИМАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Д. А. Храпов, И. Ю. Грубова, М. П. Козадаева
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент М. А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dah8@tpu.ru

Основным недостатком металлических имплантатов является высокий модуль упругости, значительно превосходящий модуль упругости кости. Большая разница этих величин приводит к резорбции костной ткани и в последствии к потере имплантата. Более того, металлические сплавы, как правило, обладают низкой биосовместимостью. Титан-ниобиевые (Ti-Nb) сплавы привлекают внимание исследователей в качестве биоматериалов для изготовления ортопедических имплантатов благодаря низкому модулю упругости. за счет наличия β-фазы [1], стабилизированной высоким содержанием ниобия. Близкое значение модуля упругости Ti-Nb сплава с модулем упругости кортикальной кости позволяет свести к минимуму неравномерность упругих свойств на границе контакта имплантат-кость [2]. Кроме того, такие сплавы обладают высокой биосовместимостью и прочностью [3]. Современным методом изготовления имплантатов сложной формы являются аддитивные технологии, в частности электронно-лучевое плавление (ЭЛП), в процессе которого для плавления металлического порошка используется электронный пучок. Целью данного исследования был подбор оптимальных параметров ЭЛП для получения Ti-Nb сплава с минимальной пористостью и оценка влияния режимов на микроструктуру и текстуру полученных образцов.

Исходным материалом для данного исследования был выбран порошок титана с содержанием ниобия равным 42 вес. % (далее Ti-42Nb) AMtrinsic производителя TANIOBIS (Германия), полученный методом распыления. Насыпная плотность порошка составила 3,6 г/см^2. Образцы этого сплава были получены на установке для послойного ЭЛП ARCAM A2 EBM (GE Additive, Швеция) в 70 различных режимах за счёт изменения силы тока, скорости пучка и энергии печати. Процесс проводился при температуре 725–750 °C в вакууме при заданной толщине слоя 100 мкм.

Лучшее сплавление показали образцы, полученные в двух режимах, имеющих следующие параметры: сила тока 4 мА, ускоряющее напряжение 60 В, ширину пучка 0,1 мм, скорость пучка 700 и 800 мм/с. Для них были проведены исследования текстуры, микроструктуры и фазового состава методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, Брно, Чехия).

Было установлено, что сплав, полученный при обеих скоростях движения пучка, пол-

ностью состоит из β-фазы Ti с небольшими включениями Nb (ОЦК) (менее 1 %). Микроструктура состоит из крупных β-зерен, преимущественно ориентированных в направлении {001}, совпадающих с направлением, перпендикулярным плоскости печати, что объясняется градиентом температуры в процессе плавления. Такая особая ориентация вызвана высокой энергией плавления и стратегией сканирования. Было получено распределение размеров зёрен. Средний размер зёрен образцов, полученных при скоростях пучка 700 и 800 мм/с составляет 71 и 74 мкм соответственно. Для обоих образцов характерны большие зёрна с эквивалентным диаметром, достигающим около 300 мкм. Для образцов, изготовленных при скорости пучка 700 мм/с, доля зерен равноосной формы, т. е. с отношением длины зерна к его ширине равным 3, составляет около 35 %, а при скорости луча 800 мм/с – почти 50 %. Таким образом, микроструктура образца в первом случае является более анизотропной.

Образцы сплава Ti-42Nb, содержащие только β-фазу, впервые были получены методом ЭЛП. Были установлены оптимальные режимы для их производства. Исследование данного сплава будет продолжено с целью определения механических, а также коррозионных свойств.

Данное исследование было выполнено в Томском политехническом университете в рамках гранта РНФ 20-73-10223.

Список литературы

1. *Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S. // International Congress Series, 2005. – № 1284. – P. 239–247.*
2. *Piotrowski B., Baptista A. A., Patoor E., Bravetti P., Eberhardt A., Laheurte P. // Materials Science & Engineering C., 2014. – № 38. – P. 151–160.*
3. *Miyazaki S., Kim H. Y., Hosoda H. // Materials Science and Engineering A., 2006. – № 438–440. – P. 18–24.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ц. Ху, О. С. Толкачёв, Х. Си, Ц. Ли
Научный руководитель – д.ф.-м.н, профессор Э. С. Двилис

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, czychzhao1@tpu.ru

Керамика Y-TZP претерпевает неблагоприятное тетрагонально-моноклинное фазовое превращение при относительно низких температурах (65–400 °C), особенно в присутствии воды или водяного пара. Деформация трансформации и напряжение могут вызвать шероховатость поверхности, вырывание зерен, макро- или микротрещины и ухудшение механических свойств [1].

Цель настоящей работы – изучение влияния добавки Al_2O_3 на спекание и гидротермальную стойкости керамики на основе Y-TZP.

В качестве изучаемого материала использовали идентичные порошки Y-TZP марки TZ-3YS и TZ-3YSB-E с добавкой до 0,4 масс. % Al_2O_3 компании Tosoh. Прессование образцов проводили по схеме одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 14 мм при давлении 75 МПа. Спекание проводили в высокотемпературной лабораторной печи LHT 08/18 (Nabertherm) при 1450 °C, в течении 1 ч, 2 ч, 3 ч, 4 ч, 5 ч, 6 ч, скорость изменения температуры 200 °C/ч.

Добавка Al_2O_3 способствует интенсификации термической консолидации (таблица 1), что позволяет снизить выдержку и/или температуру для достижения заданной плотности.

При уточнении результатов РФА методом Ритвельда, установлено, что наиболее достоверные результаты обработки рентгенограмм получаются при использовании двух типов тетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности (*c/a*) [2]. На рисунке 1 представлена зависимость c/a основной фазы, содержание которой составляет около 70 %. Интенсификация уплотнения сопровождается заметным ростом *c/a* TZ-3YSB-E, однако по мере увеличения выдержки разница уменьшается. Данный эффект

приводит к тому, что содержание моноклинной фазы в TZ-3YSB-E, спеченных в течении 2–4 ч., после 5 ч. ускоренного старения заметно выше (рисунок 2).

Уменьшение m-фазы по мере увеличения выдержки для TZ-3YS можно объяснить увеличением плотности и, как следствие, уменьшения поверхности взаимодействия с водяным паром. При увеличении времени ускоренного старения до 10 ч. наблюдается снижение роста m-фазы в TZ-3YSB-E. Допустимо предположить, что катионы алюминия располагаясь на границах зерен, оказывают сдерживающее влияние на образование m-фазы при увеличении времени старения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № FSWW-2023-0011 государственного задания «Наука» России. Настоящее исследование выполнено на оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

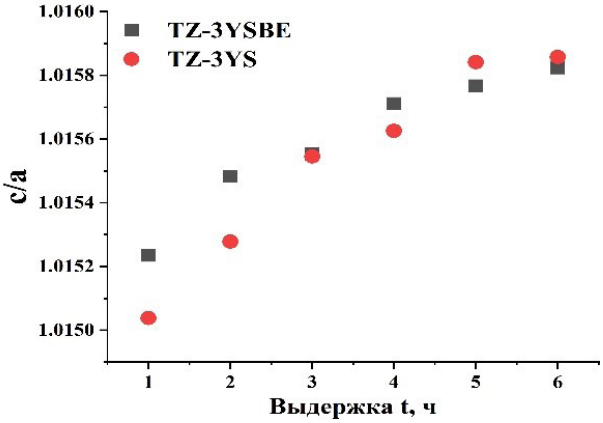


Рис. 1. *Степень тетрагональности основной фазы после спекания*

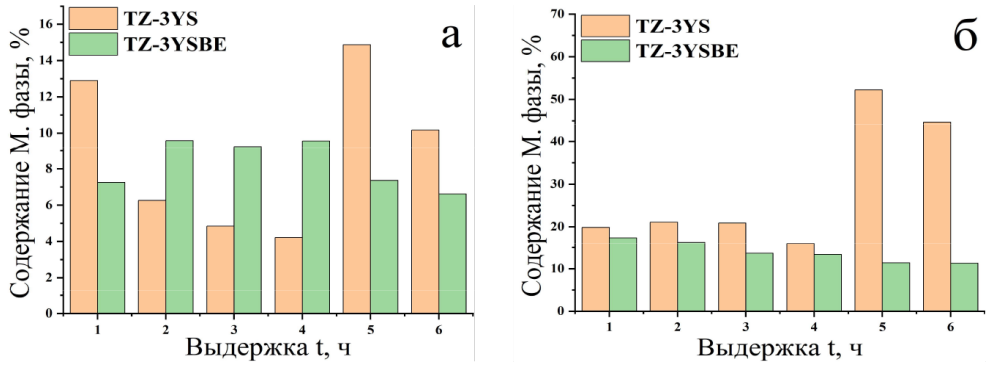


Рис. 2. *Содержание моноклинной фазы в образцах после укоренного старения в водяном паре при 134 °С и давлении 0,2 Мпа: а – 5ч., б – 10 ч.*

Таблица 1. Относительная плотность образцов после спекания

Выдержка t, ч	1	2	3	4	5	6
TZ-3YS	91,30 %	93,50 %	96,10 %	97,50 %	98,10 %	98,30 %
TZ-3YSB-E	97,51 %	98,01 %	98,84 %	99,07 %	98,75 %	99,51 %

Список литературы

1. *Cattani-Lorente. // A. Biomaterialia, 2011. – V. 7. – № 2. – P. 858–865.*
2. *Толкачёв О. С., Двилис Э. С., Алишин Т. Р., Хасанов О. Л., Михеев Д. А., Чжан Ц. // Письма о материалах, 2020. – Т. 10. – № 4. – С. 416–421.*

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОНАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ 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

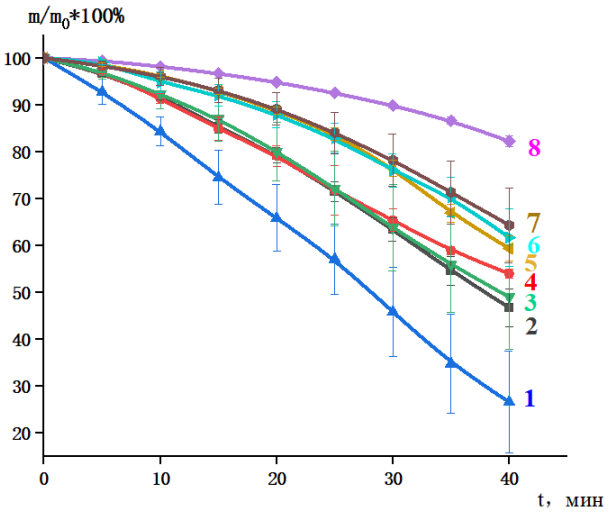
Когда секундная стрелка ваших часов поворачивается полтора раза, 1 тонна стали в мире превращается в ржавчину. По сравнению с «потрясающими землю» стихийными бедствиями, такими как землетрясения и цунами, коррозия также чрезвычайно разрушительна, но ее легко игнорировать, потому что она бесшумна. Согласно статистическим исследованиям в мире, экономические потери, вызванные коррозией, составляют 3–4 % от общего объема мирового производства [1].

Как мы все знаем, углеродистая сталь широко используется в различных отраслях промышленности, но проблема ее коррозии до конца не решена, поэтому важно разработать новые методы их защиты от коррозии. Пока эффективным методом является добавление ингибиторов коррозии [2]. В нашей работе в качестве объекта исследования мы выбрали углеродистую сталь, а в качестве ингибиторов коррозии – глюконат кальция и оксид магния.

Цель работы – исследование эффекта медленного высвобождения и механизма действия ингибитора сырой коррозии глюконата кальция на сталь в коррозионнной среде.

Нами были проведены ускоренные коррозионные испытания стали в коррозионнной среде. $HCl:HNO_3:H_2O$ (2:3:5). В качестве ингибиторов коррозии в эксперименте использовали водные растворы глюконата кальция различной концентрации. И добавьте водный раствор оксида магния, чтобы проверить, есть ли синергетический эффект между двумя.

Результаты испытаний показанны на рисунке 1. Видно, что при всех концентрациях глюконата кальция с оксидом магния скорость коррозии стали ниже, чем в их отсутствии. Однако, самая эффективная концентрация Ca-ГК:MgO – 2:1. Исследования показали, что оксид магния и глюконат кальция могут улучшить эффективность замедленного высвобождения в определенном соотношении. Это может быть связано с тем, что они могут помогать друг другу, вызывая синергетический ингибирующий эффект.



1. Сталь Ст3 + 0,8 % MgO
2. Сталь Ст3
3. Сталь Ст3 + MgO:Ca = 1:1
4. Сталь Ст3 + 0,8 % Ca-ГК
5. Сталь Ст3 + MgO:Ca = 2:1
6. Сталь Ст3 + MgO:Ca = 1:4
7. Сталь Ст3 + MgO:Ca = 4:1
8. Сталь Ст3 + MgO:Ca = 1:2

Рис. 1. *Ускоренные коррозионные испытания стали Ст3 с различной концентрацией глюконата кальция (Ca-ГК) и оксида магния (MgO) в среде $HNO_3:HCl:H_2O$ (3:2:5)*

Список литературы

1. *Сюй Куанди // Журн. экономи, 2010, 2019. – Т. 886. – С. 3–7.*
2. *Loto R. // Cogent Eng., 2020. – V. 7. – P. 1–12.*

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-ФАЗЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. И. Циммерман[1,2], И. И. Шаненков[1,2], А. Р. Насырбаев[1]
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Сивков[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, alextsimmer@yandex.ru

[2]Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, улица Володарского, дом 6

Нанооксиды железа все больше привлекают внимание научной общественности в связи с большими перспективами их применения. По сравнению с другими нанооксидами железа, эпсилон-фаза оксида железа (ε-Fe_2O_3) обладает уникальными физическими свойствами, такими как высокая коэрцитивная сила, магнитоэлектрическая связь и ферромагнитный резонанс, и может использоваться в магнитных носителях записи, хранении информации, постоянных магнитах и т. д. [1]. Эпсилон-фаза представляет собой темно-коричневую магнитную фазу оксида железа и является термодинамически неустойчивой промежуточной фазой между α-Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3. Образование ε-Fe_2O_3 очень чувствительно к синтетическим методам и экспериментальным условиям, поскольку эпсилон-фаза может быть стабильной только в пределах определенного диапазона нанометровых размеров. Фазовое превращение ε-Fe_2O_3 имеет место при достижении определенного критического размера [2].

В настоящее время известно несколько методов синтеза ε-Fe_2O_3, например, золь-гель метод [3], термическое разложение глинистого минерала нонтронита [4], импульсное лазерное осаждение [5] и механический высокоэнергетический размол [1]. Все эти методы имеют положительные и отрицательные стороны. Основными недостатками являются продолжительность процесса синтеза (до нескольких недель), его многоступенчатость и дороговизна.

В работе для синтеза оксидов железа предложено использовать плазмодинамический метод, который ранее был описан в работе [6]. Стальной электрод-ствол и кислород являются прекурсорами в данном методе оксидов железа, поэтому изменение концентрации кислорода в камере-реакторе должна влиять на получаемый продукт. Основные параметры серии экспериментов представлены в таблице 1. Фазовый состав полученных материалов исследовался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S, и программного обеспечения Crystallographica Search-Match и PowderCell для анализа полученных рентгеновских дифрактограмм.

Расшифровка дифрактограмм синтезированных материалов показала, что полученные плазмодинамическим методом продукты состоят из трех фаз оксидов железа: эпсилон-фазы ε-Fe_2O_3 (№ 76-8881), магнетита Fe_3O_4 (№ 88-315) и гематита α-Fe_2O_3 (№ 79–7). Количественный анализ фазового состава (таблица 1) показал, что при увеличении концентрации кислорода в камере-реакторе от 10 до 100 % приводит к увеличению содержания эпсилон-фазы в синтезированном продукте от 18,1 до 67,2 масс. %.

Таблица 1. Основные параметры серии экспериментов

№	O_2	$W_э$	W	Фазовый состав, %		
	%	кДж	кДж	ε-Fe_2O_3	Fe_3O_4	α-Fe_2O_3
1(187)	100	90	55,2	67,2	20,3	12,5
2(189)	90		52,7	65,9	22,1	12,0
3(185)	80		56,8	65,1	22,7	12,2
4(179)	70		58,0	63,7	22,9	13,4
5(186)	50		61,1	55,4	31,7	12,9
6(188)	30		56,8	41,2	41,3	11,5
7(184)	10		53,8	18,1	71,7	10,2

Исходя из полученных данных, показана возможность синтеза высокодисперсного материала системы Fe–O при изменении концентрации кислорода в камере-реакторе. Такое изменение позволяет увеличить содержание эпсилон-фазы до ~ 70 масс. % в синтезированном материале.

Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2021-0014.

Список литературы

1. *Zhao Y., Wen G. // J. Magn. Magn. Mater., 2020. – V. 512. – P. 167039.*
2. *El Mendili Y. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater., 2016. – V. 17. – № 1. – P. 597–609.*
3. *Nikolić V. N. et al. // Ceram. Int., 2017. – V. 43. – № 3. – P. 3147–3155.*
4. *Kelm K., Mader W. // Z. Anorg. Allg. Chem., 2005. – V. 631. – № 12. – P. 2383–2389.*
5. *Morber J. R. et al. // J. Phys. Chem. B., 2006. – V. 110. – № 43. – P. 21672–21679.*
6. *Tsimmerman A. I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., 2022. – V. 86. – № 10. – P. 1224–1229.*

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФУРАЦИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОКОМПОЗИТОВ g-C_3N_4/$PrFeO_3$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

М. И. Чебаненко, Л. А. Лебедев, А. С. Сероглазова
Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики В. И. Попков

ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Ioffe Institute)
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, m_chebanenko@list.ru

В последнее десятилетие количество фармацевтических производств в мире динамично растет. Сточные воды таких производств очень сложны по своему составу, а содержащиеся в них лекарственные препараты даже в следовых концентрациях способны оказывать губительное воздействие на водные экосистемы. Поэтому возможность безопасной утилизации фармацевтических препаратов является важной задачей, требующей особого внимания. Фотокатализ, индуцированный солнечным светом, представляется одним из перспективных и экологически чистых способов очистки, однако выбор катализаторов на сегодняшний день ограничен ввиду невысокой активности большинства известных соединений в видимой области спектра.

Поэтому целью данной работы стала разработка высокоэффективных фотокаталитических материалов на основе графитоподобного нитрида углерода (g-C_3N_4) и ортоферрита празеодима ($PrFeO_3$) для разложения фармацевтических препаратов (на примере фурацилина) под действием видимого света. Выбор состава данного нанокомпозита был обусловлен высокой фотокаталитической активностью исходных компонентов, которая была подробно изучена и опубликована в работах [1, 2].

Синтез g-C_3N_4 осуществлялся посредством термической обработки мочевины в воздушной атмосфере. Однофазный $PrFeO_3$ был синтезирован методом глицин-нитратного горения при соотношении G/N = 0,2 с последующей термообработкой. Нанокомпозит на основе графитоподобного нитрида углерода и $PrFeO_3$ был получен смешением исходных компонентов в этаноле под ультазвуковым воздействием.

Фазовый состав образцов был подтвержден методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Электронные спектры диффузного отражения были получены и пересчитаны с помощью функции Кубелки-Мунка для определения оптической ширины запрещенной зоны (E_g). Значения E_g для чистого g-C_3N_4, $PrFeO_3$ и композита g-C_3N_4/5 % $PrFeO_3$ составили 2,91 эВ, 1,9 эВ, 2,85 эВ, соответственно.

Фотокаталитическая активность полученной серии образцов была определена в процессе деградации фурацилина под действием видимого света (рис. 1а). Константы скорости реакции были рассчитаны с помощью кинетического уравнения реакции псевдопервого порядка и приведены на рисунке 1б.

Таким образом, была исследована возможность фотокаталитического разложения фурацилина под действием видимого света. Установ-

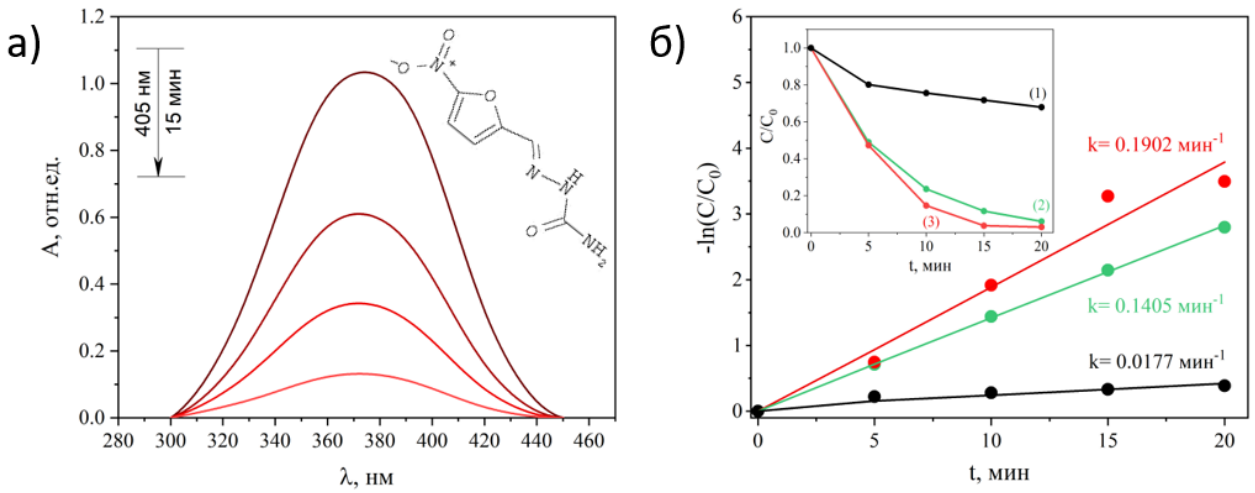


Рис. 1. *Спектры поглощения фурацилина в присутствии нанокомпозита g-C_3N_4/5% $PrFeO_3$ (а), кинетическая зависимость -ln(C/C_0) от времени для исследованной серии образцов, где (1) – $PrFeO_3$, (2) – g-C_3N_4, (3) – g-C_3N_4/5% $PrFeO_3$ (б)*

лено, что введение в g-C_3N_4 5 масс. % $PrFeO_3$ позволяет увеличить скорость разложения антибиотика в 10 раз относительно скорости разложения с участием чистого ортоферрита празеодима и в 1,3 раза относительно результатов полученных чистого g-C_3N_4. Показано, что полученный на основе графитоподобного нитрида углерода и ортоферрита празеодима нанокомпозит, позволяет эффективно утилизировать лекарственный препарат группы нитрофуранов.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 23-23-00328.

Список литературы

1. *Chebanenko M. I., Zakharova N. V., Popkov V. I. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2020. – V. 94. – № 4. – P. 490–497.*
2. *Seroglazova A. S., Chebanenko M. I., Popkov V. I. // Condensed Matter and Interphases, 2021. – V. 23. – № 4. – P. 543–547.*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРООКИСИДА КАЛИЯ НА СКОРОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

М. П. Черепова, О. А. Голованова
Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор О. А. Голованова

ОмГУ им. Достоевского
г. Омск, ул. проспект Мира 55а,

АО ОНИИП
г. Омск, ул. Масленникова 23, info@oniip.ru

В настоящее время полиимидные пленки толщиной от 8 до 150 мкм нашли свое применение во многих сферах промышленности, в том числе и микроэлектронике. В производстве микроэлектроники полиимиды зарекомендовали себя возможностью получения ультратонких слоев, обладающих электро- и теплоизоляционными свойствами, повышенной стойкостью к кислотным травителям [1].

Обычно для выполнения фотолитографических процессов с применением полиимидных пленок используется негативный фоторезист, который не нужно проявлять в щелочном растворе, тем самым вероятность повреждения поверхности неимидизированной пленки мала.

Сокращение количества технологических операций в масштабе производства играет значительную роль в условиях экономии не только промышленных мощностей, но и человеческих ресурсов.

Целью данной работы было изменение состава проявителя, для одновременного выполнения операций проявления фоторезиста и травления неимидизированной полиимидной пленки.

При выборе состава проявителя-травителя необходимо учесть ряд особенностей: во-первых, травление происходит тонких (до 35 мкм) неимидизированных полиимидных пленок, а значит время травления может варьироваться от 2 с до 3 мин; во-вторых, необходимо учесть, что поверх слоя полиимида нанесен позитивный фоторезист ФП 383, его проявляют в 1 % растворе гидроокиси калия, следовательно время пребывания подложки ограничивается стойкостью фоторезиста к щелочному раствору.

В качестве пленкообразующего материала была использована полиамидокислота (ПАК) в составе изоляционного лака АД 9103 ТУ 6-19-283-85. Данный лак обладает динамической вязкостью $160{,}8 \cdot 10^{-4}$ Па·с, для ее уменьшения и облегчения процесса нанесения лака на подложки ПАК разбавляли диметилформамидом (ДМФА) в соотношении 10 частей лака к двум частям ДМФА.

Формирование пленок ПАК на керамических подложках проводили методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги находилась в диапазоне 300–1500 об/мин. Сформированные пленки сушили на открытом воздухе в течение 1 часа, затем помещали в сушильный шкаф, где сушили ступенчато от 40 до 90 °С. Толщина адгезированных пленок составила от 1 до 9 мкм. Оценку толщины стравленной пленки ПАК оценивали с помощью интерферометра МИИ-4.

Травление проводили при температуре 22 °С в течение 25 с, путем покачивания в растворе подложки, промывали в проточной теплой воде, сушили сжатым воздухом. Фоторезист в ацетоне с последующей сушкой воздухом.

В работе использовался стандартный раствор проявления 1 % гидроокисид калия, скорость травления 16,8 мкм/мин. При добавлении в его состав глицерина от 1 до 3 мл/л уменьшалась скорость травления от 15 до 12, величина бокового травления на сторону элемента выравнивалась до 0,026 мкм по разным сторонам, но одновременно с этим происходило частичное отслоение пленки от подложки во всех случаях

Было принято решение понизить концентрацию гидроокисида калия в растворе до 0,7 %. В данной концентрации все исследуемые пленки остались на подложке. Скорость травления составила 14,8 мкм/мин. Величина бокового травления составила 0,019 и 0,023 мкм по разным сторонам. Следует отметить, что величина неровности травления края для всех образцов серии составила не более 0,012 мкм.

При добавлении 2 мл/л глицерина боковое травление элементов уменьшалось до 0,015 мкм во всех направлениях, скорость травления составила 10,8 мкм/мин. Однако при введении 3 мл в раствор боковое травление увеличивалось и по разным сторонам по-разному, по одной из сторон величина увеличивалась до 0,030 мкм, по другой до 0,024 мкм. Скорость травления снижалась до 9 мкм/мин.

В результате проведенных замеров был выбран оптимальный состав раствора для одновременного проявления фоторезиста и травления неимидизированных пленок ПАК. Водный раствор состава 0,7 % гидроокиси калия и 2 % глицерина обеспечивает высокого качества избирательное травление. В частности, неровность травления края составляет 0,012 мкм, боковое травление элементов уменьшалось до 0,015 мкм во всех направлениях, скорость травления не превышает 10,8 мкм/мин.

Список литературы

1. *Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А., Дроздова Д. А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.*

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

П. В. Чернозем, Р. В. Чернозем, А. Л. Холкин, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

Томский Политехнический Университет
г. Томск, rsurmenev@mail.ru

Введение. Магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы (НЧ) привлекли интерес для применения в тераностике благодаря возможности перераспределения поверхностного заряда во внешнем магнитном поле. Как правило, МЭ НЧ обладают структурой «ядро-оболочка» [1]. Для изготовления ядра используют токсичные элементы (Co, Ni, и т. д.), тогда как в качестве оболочки используют $BaTiO_3$ или поливинилиденфторид [2], обладающих более низкими пьезоотликами по сравнению с керамикой на основе токсичного Pb [3]. Аналогами могут служить биосовместимые $MnFe_2O_4$ (MFO) и $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), обладающие высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами, соответственно. Для получения таких НЧ, как правило, используют целый комплекс методов, что приводит к увеличению времени синтеза. Микроволновый гидротермальный метод (МГТ) имеет такие преимущества, как быстрый равномерный нагрев, снижение времени синтеза, энергоэффективность, что приводит к созданию более тонких микро-/наноструктур с однородной морфологией. Таким образом, цель данной работы заключается в создании новых биосовместимых МЭ НЧ «ядро-оболочка» на основе MFO и BCZT с использованием МГТ для биомедицинских приложений.

Материалы и методы. Магнитострикционное ядро и сегнетоэлектрическая оболочка были получены при 175 °C в течение 30 минут и при 225 °C в течение 3 часов, соответственно. Для формирования оболочки MFO ядра функционализируются лимонной кислотой (CA). После синтеза НЧ промывались при помощи центрифугирования и магнитной сепарации. Структура и фазовый состав НЧ были изучены с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Тонкая микроструктура МЭ НЧ была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

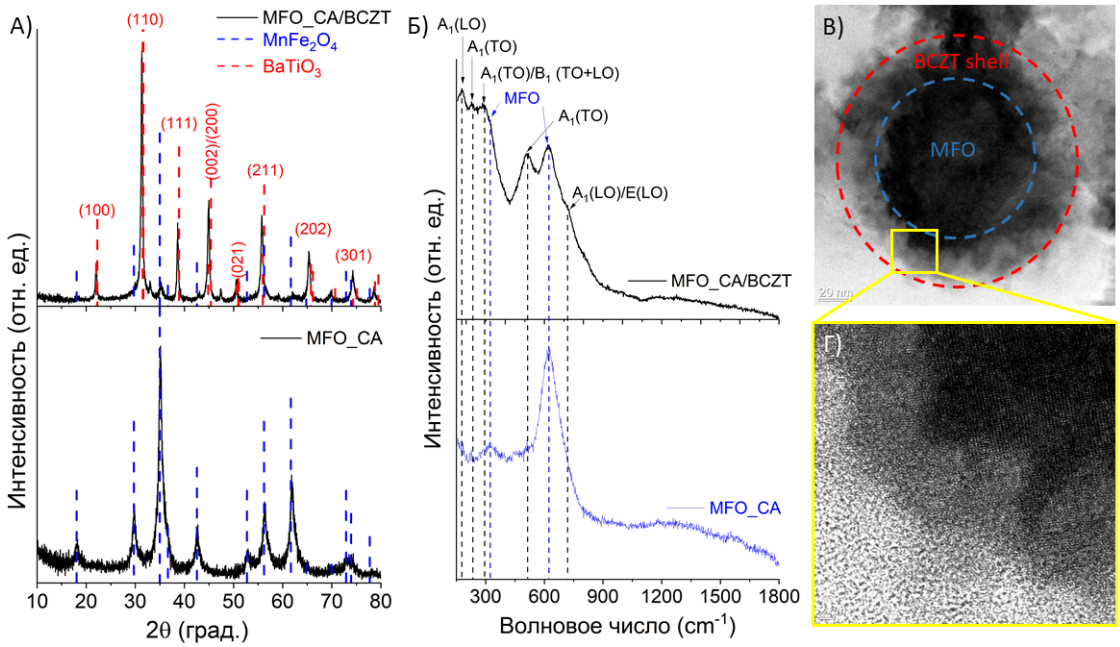


Рис. 1. *(А) Дифрактограммы, (Б) спектры комбинационного рассеяния света и (В–Г) ПЭМВР-изображения разработанных МЭ НЧ*

Для оценки магнитных свойств НЧ был использован метод вибрационной магнитометрии.

Результаты и их анализ. Анализ РФА выявил отсутствие примесей и наличие типичных пиков шпинели $MnFe_2O_4$ и перовскита (рис. 1а). Кроме того, спектроскопия комбинационного рассеяния света позволила подтвердить формирование нецентросимметричных сегнетоэлектрических фаз BCZT, как тетрагональная, орторомбическая и псевдокубическая (рис. 1б). Анализ ПЭМВР-изображений позволил подтвердить успешное формирование структуры «ядро-оболочка» для полученных МЭ НЧ на основе MFO и BCZT (рис. 1в–г). Измеренная намагниченность MFO_CA и MFO_CA/BCZT составила 41,4 ± 1,2 и 6,1 ± 0,2 эме/г, соответственно. По своим размерам и магнитным свойствам, разработанные МЭ НЧ сопоставимы с аналогами на основе токсичных материалов, содержащих Co, например, $CoFe_2O_4$ [4].

Заключение. В результате исследования разработанные МЭ НЧ системы «ядро-оболочка» на основе биосовместимых MFO и BCZT являются перспективными для тераностики

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511.

Список литературы

1. *Abraham A. R., et al. // J. Phys. Chem. C., 2017. – V. 121. – № 8. – P. 4352–4362.*
2. *Mushtaq F., et al. // Adv. Funct. Mater., 2019. – V. 29. – № 12. – P. 1808135.*
3. *Sen S., et al. // J. of Phys. Chem. B., 2014. – V. 118. – № 40. – P. 11667–11676.*
4. *Moosavi S., et al. // Ceramics International, 2017. – V. 43. – № 10. – P. 7889–7894.*

СОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О. В. Чертихина, А. А. Филаткина
Научный руководитель – Ph.D., доцент Е. В.Галунин

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6, stud0000226364@study.utmn.ru.

Введение

В последние годы остро встает вопрос о качестве потребляемой воды. Поэтому исследования, направленные на разработку новых сорбционных материалов, которые способны удалять различные поллютанты до предельно допустимых значений, являются актуальными [1]. Одними из таких материалов являются наноструктурирные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графены, оксиды графена и другие [2].

Поэтому целью данной работы является изучение механизма сорбции тяжелых металлов (Cd^{2+}) на наноструктурном материале (оксид графена с добавлением карбоксиметилцеллюлозы (ОГ/КМЦ)).

Практическая часть

В данной работе в пробирки, содержащие 0,01–0,10 г нанорструктурного сорбента (ОГ/КМЦ, производство ООО «НаноТехЦентр», РФ, Тамбов), приливали 30 мл $Cd(NO_3)_2$ максимальной концентрации по Cd^{2+} 100 мг/л (в зависимости от типа эксперимента). На основании содержания поллютанта в жидкой фазе до и после процесса сорбции вычисляли алсорбционную емкость наноматериала.

Было проведено три типа эксперимента в статическом режиме: 1) определение оптимальной массы навески сорбента (эффект массы); 2) определение кинетики процесса (эффект контакта фаз, или эффект времени); и 3) построение изотермы адсорбции (эффект концентрации поллютанта).

Результаты и обсуждение

Было обнаружено, что максимальное значение сорбционной емкости ОГ/КМЦ (53,64 мг/г) наблюдается при массе навески 0,01 г (эту массу брали для последующих экспериментов). Такое значение емкости превосходит сорбционную емкость некоторых традиционных материалов (в частности, глины, с которой по ионам кадмия

было получено 37,8 мг/г [3]) и даже наноматериалов (например, нановолокон, с которыми емкость составила только 9,7–28,2 мг/г [4]).

Из графика зависимости адсорбционной емкости ОГ/КМЦ от времени контакта фаз было отмечено, что при времени 5 мин наблюдается сорбционное равновесие (график «выходит на плато»). Это намного меньше, чем время, заявленное в работах [3–5] для других сорбентов, традиционных и наноструктурированных.

На основании полученной изотермы адсорбции (зависимости емкости от концентрации поллютанта в жидкой фазе) можно сделать вывод, что она соответствует изотерме 4-го типа по классификации, представленной в книге [6]. Такой процесс обусловлен физическими силами, приводящими к образованию полимолекулярного слоя. Особенностью изотермы является наличие перегиба, который свидетельствует о завершении образования монослоя и переходе к полимолекулярной адсорбции с наличием сорбционных центров с большей и меньшей энергией сродства к адсорбату.

Вывод

Лабораторные эксперименты показали, что сорбент ОГ/КМЦ достигает равновесия с Cd^{2+} в течение 5 мин, что намного быстрее по сравнению с традиционными сорбентами и некоторыми наносорбентами. Сорбционная емкость исследуемого сорбента также выше некоторых сорбентов, упомянутых выше. Поэтому можно сделать вывод, что наноструктуры оказывают достаточное влияние на сорбцию ионов тяжелых металлов (в данном случае, Cd^{2+}), и данный сорбент можно использовать при очистке вод.

Список литературы

1. *Нескоромная Е. А. Дисс. канд. хим. наук. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2019. – 148 с.*
2. *Burakov A. E., Galunin E. V., Burakova I. V., Kucherova A. E., Agarwal S., Tkachev A. G., Gupta V. K. // Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018. – Vol. 148. – P. 702–712.*
3. *Касим Е. Г., Рамазанов А. Ш. // Вестник Дагестанского государственного университета, 2013. – № 6. – С. 200–203.*
4. *Гимаева А. Р. Валинурова Э. Р., Игдавлетова Д. К., Кудашева Ф. Х. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2011. – Т. 11. – № 3. – С. 350–356.*
5. *Khan S., Achazhiyath Edathil A., Banat F. //Scientific Reports, 2019. – V. 9. – P. 18106.*
6. *Lowell S., Shields J. E. Powder Surface Area and Porosity. Dordrecht: Springer, 1984. – 320 p.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДВУМЕРНОГО СЛОИСТОГО КРИСТАЛЛА $Zn_2In_2S_5$

Д. Л. Чешев, Туан Хоанг Тран, Е. С. Шеремет
Научный руководитель – Ph.D., профессор ИШХБМТ Р. Д. Родригес

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
Исследовательская Школа Химических и Биомедицинских Технологий
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dlc2@tpu.ru

Рост уровня технологического развития электронных устройств сопровождается миниатюризацией их компонентов и использованием новых перспективных материалов, обладающих различными свойствами. Широкую известность, на данный момент, приобрели двумерные полупроводниковые материалы, такие как MoS_2, WSe_2 и другие. Однако, вместе с этим, большое количество двумерных материалов, проявляющих похожие свойства, остаются без должного внимания. Одним из таких материалов является фаза системы Zn–In–S – $Zn_2In_2S_5$.

Данный материал является перспективным с точки зрения его использования в фотонных и электронных приложениях. В 1969 году существование $Zn_2In_2S_5$ было продемонстрировано Radaustan и др [1]. Авторами в этой, и последующих работах, были описаны структурные, и некоторые оптические и электронные свойства. Однако их исследования были проведены на объемных структурах, в то время как основной интерес современного научного сообщества в области полупроводниковых материалов лежит в области наноразмерных структур. На сегод-

няшний день лишь в немногих работах встречается $Zn_2In_2S_5$ в качестве микросфер или частиц в составе гетероструктур. Например, было показано использование материала в виде микросфер в соединении с $Ti_3C_2(O,OH)_x$ как фотокатализатор для получения водорода с эффективностью в 1,97 раза выше чем у обычного $Zn_2In_2S_5$ [2]. Также были показаны и другие композиты, например $CoP/Zn_2In_2S_5$, использованные в качестве фотокатализатора [3]. Эти и другие работы, в основном, демонстрируют $Zn_2In_2S_5$ в составе различных композитов, однако, свойства самого материала, особенно в наномасштабе, слабо описаны.

Данная работа нацелена на описание свойств двумерного $Zn_2In_2S_5$. Так, с помощью Рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением нами были получены сведения о структуре материала. Помимо этого, изучена термическая стабильность материала, фототермические, электрические и пьезоэлектрические свойства. На основе данных был рассчитан пьезоэлектрический коэффициент d_{33} = 3,55 пм/В, уточнен n-тип проводимости двумерного $Zn_2In_2S_5$, а также получена вольтамперная характеристика материала. Вдобавок, была продемонстрирована возможность использования материала в качестве фотодетектора. Так, был получен электрический отклик при облучении материала лазером с длиной волны 405 и 450 нм, в то время как при использовании 532 нм и 650 нм лазеров отклик был слабым или отсутствовал.

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-52-14006.

Список литературы

1. *Radautsan S. I., Donika F. G., Kyosse G. A., Mustya I. G., Zhitar V. F. // Phys. Status Solidi B Basic Res., 1969. – V. 34. – № 2. – P. K129–K131.*
2. *Wang H. Sun Y., Wu Y., Tu W., Wu S., Yuan X., Zeng G., Xu Z. J., Li S., Jia Wei Chew // Applied Catalysis B: Environmental, 2019. – V. 245. – P. 290–301.*
3. *Zhang H., Xie S., Hu J., Wu X., Zhang Q., Cheng J., Wang Y. // Chemical Communications, 2020. – V. 56. – № 12. – P. 1776–1779.*

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДЕКОРИРОВАННОГО ЯНУС-НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO/Ag С РАСШИРЕННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ ДИАПАЗОНОМ

В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз
Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. О. В. Бакина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

В настоящее время, загрязнение сточных вод является глобальной проблемой, которая оказывает всё большее негативное воздействие на жизнь человека. Имеющиеся запасы воды загрязнены различными органическими растворителями, красителями, токсичными ионами металлов, бактериальными загрязнения и отходами фармацевтических производств [1]. Среди существующих методов очистки вод особое внимание уделяется фотокатализу, что связано с отсутствием образования вторичных загрязняющих веществ и возможностью повторного использования фотокатализаторов. Особый интерес представляют наночастицы оксида цинка ZnO, которые соответствуют необходимым для фотокатализаторов критериям: достаточная ширина запрещенной зоны, химическая стабильность и устойчивость к фотокоррозии, низкая токсичность, доступность и невысокая стоимость [2]. Однако ширина запрещенной зоны более 3 эВ ограничивает применение наночастиц ZnO в видимом свете, а высокая скорость рекомбинации носителей зарядов снижает их фотокаталитическую активность. Эффективной стратегией повышения активности является создание гетеропереходов путем совмещения ZnO с благородными металлами [3].

В представленной работе были исследованы наночастицы ZnO/Ag с содержанием серебра 12 ат. %, полученные совместным электрическим взрывом цинковой и серебряной проволочек в кислородосодержащей атмосфере. Установлено, что наночастицы имеют морфологию янус-наночастиц (JEM-2100, JEOL, Япония), средний размер 55 нм, представлены фазами ZnO (вюрцит) и металлического серебра (XRD-6000, Shimadzu, Япония). Фотокаталитическая активность частиц была исследована в реакциях разложения модельных красителей (метиленового голубого, метилового оранжевого и родамина Б) под действием видимого света (λ = 480–560 нм). Установлено, что в присутствие наночастиц полное разложение красителей происходит через 30 минут. Также была показана возможность разложения антибиотика широко спектра действия «Цефтазидим» и препарата группы глюкокортекоидов «Дексаметазон» с концентрацией 10 мг/л. В присутствие наночастиц ZnO/Ag наблюдалось полное разложение антибиотика после 80 минут облучения видимым светом. Эффективность разложения Дексаметазона составила 52 % после 60 минут облучения видимым светом.

Поскольку применение фотокатализаторов в порошковом виде имеет ряд недостатков, в работе были получены фотокаталитические мембраны, применение которых позволяет совместить мембранное разделение с фотокаталитической очисткой воды [4]. В качестве носителя для создания фотокаталитических мембран был выбран промышленный волокнистый полипропилен, применение которого обусловлено его доступностью и химической стойкостью. Наночастицы были нанесены на гранулы (марка 8348s) и микроволокна (марка PP1365S). Для закрепления наночастиц полипропилен предварительно обрабатывали индуктивно-связанной плазмой, после чего пропитывали водной суспензией ZnO/Ag (1 % масс.). Образцы высушивались на воздухе при 60 °C в течение 60 мин. Установлено, что в реакции разложения модельного красителя активность наночастиц не изменялась при нанесении на полипропилен. Кроме того, продемонстрирована высокая эффективность волокнистого фотокатализатора при повторном использовании в течение 5 циклов разложения.

Настоящее исследование поддержано Министерством науки и высшего образования РФ, Соглашение № 075-11-2021-036 от 25.06.2021.

Список литературы

1. *Muhammad Ikram Dr. // Sustainsble Materials and Technologies, 2021. – V. 30.*
2. *Ishchenko O. M. // Comptes Rendus. Chimie. – V. 24. –1. – P. 103–124.*
3. *Favier L. // Water, 2021. – V. 13.1.*
4. *Shi Y. // Journal of Membrane Science. – V. 584. – P. 364–392.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ АНОДИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Б. Чэнь, Г. А. Воронова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г. А. Воронова

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dubininaov@tpu.ru

Получение нанооксидных покрытий методом анодирования металлов – современный и недорогой метод получения наноструктур с уникальными свойствами.

Пористая глиноземная керамика обладает такими преимуществами, как высокая твердость, высокая термостойкость, износостойкость, электрическая изоляция, коррозионная стойкость и хорошие механические свойства. Кроме того, приготовление пористой глиноземной керамики имеет широкий спектр сырья, низкие цены, простые производственные процессы и высокую рентабельность. Он широко используется во многих областях, таких как очистка и разделение, носители иммобилизованных ферментов, звукопоглощение и ударопоглощающие и сенсорные материалы, имеет очень привлекательные перспективы применения в аэрокосмической, энергетической, нефтяной и других областях.

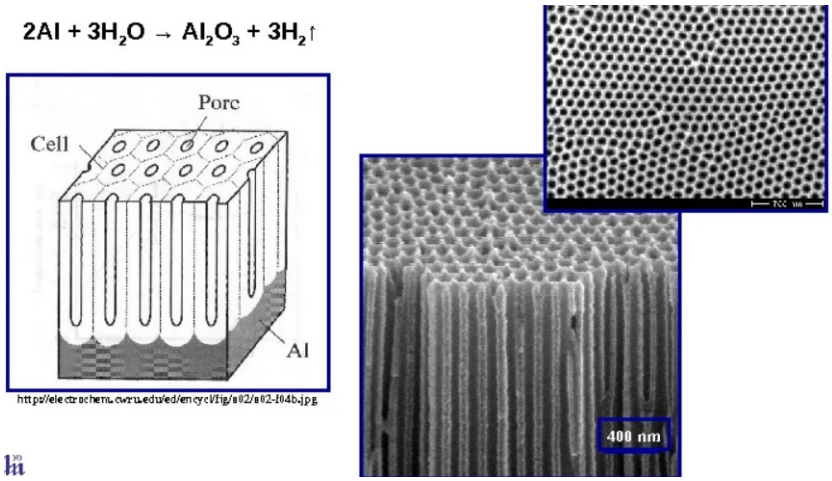


Рис. 1.

Пористая глиноземная керамика обладает хорошими механическими свойствами. Хайтао Гэн и др. использовали полые сферы из глинозема в качестве порообразователя и фосфат кремнезема в качестве связующего для спекания при высокой температуре с образованием закрытоячеистой структуры. Полученная глиноземная керамика имела пористость 62,5 %, прочность 11,97 МПа.

Пористая глиноземная керамика также обладает высокими теплоизоляционными свойствами. Ву Хайбо и др. получили прочность на сжатие 9,4–32,5 МПа и теплопроводность 0,8 Вт при 1000 °С за счет изменения содержания твердого вещества и количества добавляемого пенообразователя/(м·К).

Гимарайнш и др. изучали фрикционные и износостойкие свойства композиционных керамических материалов ZrO_2/Al_2O_3. Исследования показали, что при объемной доле ZrO_2 5 % скорость износа составляет $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Нм, что намного меньше, чем что из другой керамики.

Иева Заке-Тилуга и др. изучили термостойкость пористой глиноземной керамики и обнаружили, что добавление соответствующего количества SiC способствует равномерному диспергированию муллитовой фазы, тем самым улучшая механические свойства, теплопроводность и термостойкость. и снижение коэффициента линейного теплового расширения.

Пористая глиноземная керамика также обладает отличной коррозионной стойкостью. Ву Цинь и др. обнаружили, что после выдержки в 20 % серной кислоте и 10 % (вес. %) NaOH в течение 8 часов потеря веса составила 0,55 % и 0,48 % соответственно, а прочность снизился на 9,85 % и 8,08 %.

Menchavez и др. ввели проводящие фазы в изоляционную пористую глиноземную керамику, и с увеличением количества проводящих мономерных фаз это повлияет на снижение удельного сопротивления.

Мы подготовили мембраны из пористого оксида алюминия методом анодного окисления и первоначально получили удовлетворительные результаты. Сокращение затрат на АОА было главным приоритетом: для работы использовался алюминиевый лист промышленного класса (алюминий класса А99 с минимальным содержанием алюминия 99,9 %).

Список литературы

1. *Wei Sheng, Wang Chaoyang, Huang Yong, Wu Weidong, Tang Yongjian, Wei Jianjun. Study of obtaining Nano-Al powder by the method of evaporation and condensation and its characteristics of thermal reaction // Science and technology in the field of atomic energy, 2002. – Vol. 36. – № 4/5.*
2. *Guo Lianggui. Research on the production of aluminum nanopowder with a core / shell structure and the law of change in its activity // Huazhong University of Science and Technology, 2008. – P. 25–35.*

НАНОАРХИТЕКТУРЫ СУРЬМЫ В КАЧЕСТВЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЕВЫХ СИСТЕМ: ПРОБЛЕМАТИКА, МЕТОДИКА, ПЕРСПЕКТИВЫ

Е. А. Шарова, А. С. Фальчевская
Научный руководитель – д.х.н., директор ХБК В. В. Виноградов

Университет ИТМО
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д. 49, литер А., skaterina642@gmail.com

В последние годы использование литий-ионных аккумуляторов в портативных устройствах значительно расширилось. И данный аспект будет иметь сильное влияние на стоимость и общую доступность лития в долгосрочной перспективе [1]. Ближайшей альтернативной системой может выступать натриево-ионная батарея в связи с простотой и чистотой производства, а также низкой стоимостью натрийсодержащих прекурсоров. Важной особенностью для конверсионных реакций является факт, что более высокое значение потенциала Na^+/Na по сравнению с Li^+/Li уменьшит деградацию электролита на поверхности электродного материала. Но одним из основных ограничений для широкого использования натрий-ионных батарей может быть больший ионный радиус натрия по сравнению с литием, что приводит к значительному расширению объема активного материала в рабочем цикле, а также сужает ряд электродов пригодных для эффективного функционирования аккумуляторной системы [2].

Перспективным кандидатом на роль анодного материала для натриевых систем является сурьма, так как она имеет высокую теоретическую емкость (660 мАч·г$^{-1}$ – Na_3Sb), хорошую электронную проводимость и подходящее рабочее напряжение (0,5–0,8 В с Na/Na^+). Более того аноды на основе сурьмы подвержены меньшему стрессу из-за объемного расширения материала в сравнении с перспективными германием и кремнием (Sb – 290 %, Ge – 400 %). Но стоит учитывать, что аноды из сурьмы все также страдают от деградации, что приводит к быстрому снижению емкости [3, 4].

Целью нашего исследования стало объединение аспектов важных для эффективных анодных материалов. В рамках проекта были получены полые частицы сурьмы допированные галием. Методика синтеза основывается на реакции гальванического замещения с диспергированным в органических растворителях сплавом галий-индия. Степень замещения и морфология полученного материала варьируется выбором растворителя, поверхностно-активных веществ и времени синтеза.

Вместе с тем для выявления зависимостей емкости и напряжения, микроструктурных особенностей полученных капсул, а также кинетики диффузии необходимо систематическое тестирование материала и его вариаций в аккумуляторных системах с множественными повторениями. Кроме того, важно подчеркнуть, что реакция конкретного материала в натрий-ионной ячейке не соответствует напрямую поведению в литиевой ячейке, и соответственно механизм реакции может отличаться [5].

Список литературы

1. *Tarascon J.-M. // Nature Chem., 2010. – 2. – 510.*
2. *Ali Darwiche // J. Am. Chem. Soc., 2012. – 134. – 51. – 20805–20811.*
3. *Yan Liu // ACS Nano, 2019. – 13. – 5885−5892.*
4. *Shreya Sarkar // J. Mater. Chem. A, 2021. – 9. – 5164–5196.*
5. *Xiang Liu // ACS Energy Lett, 2021. – 6. – 2. – 547–556.*

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНЫХ КОНДУИТОВ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ НЕРВНОЙ ТКАНИ

Л. Е. Шлапакова, 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

Нервная система человека, включая центральную (ЦНС) и периферическую (ПНС) системы, контролирует функции всех органов. В сравнении с ЦНС, которую защищает костная ткань и гематоэнцефалический барьер, ПНС намного более уязвима для токсинов и травм вследствие болезней, аварий, операций и т. п. Повреждения ПНС ведут к потере сенсорной и моторной функций конечностей, что может привести к длительной потере трудоспособности и инвалидности пациентов. Повреждения периферических нервов длиной свыше 1–2 см требуют операций по восстановлению их функции. Ежегодно в России в проведении таких операций нуждается от 4 до 7 тысяч человек [1]. На данный момент «золотым стандартом» восстановления нервов является имплантация донорского нерва. Этот метод обладает рядом недостатков, а именно: нехватка доноров, неполное восстановление функций нерва, отторжение донорского нерва, риски инфекций и нейром, необходимость повторных операций. Поэтому активно ведется поиск альтернативных методов восстановительной терапии, например, имплантация биоактивных биоразлагаемых материалов, которые способны стимулировать восстановление поврежденных нервов.

Кондуит для регенерации нервной ткани представляет собой трубку, которую имплантируют в область повреждения нерва. Кондуиты обеспечивают топографические, биохимические и/или физические стимулы для регенерации аксонов, которые растут от проксимального конца поврежденного нерва к дистальному внутри трубки [2]. При этом кондуит обеспечивает механическую поддержку и физическую защиту новой ткани в окружающей среде. Пористая микроволокнистая структура кондуита способствует переносу питательных веществ и газов между внешней и внутренней средой кондуита, а также активному прикреплению и росту клеток. Для получения подобных структур с контролируемой структурой и механическими свойствами широко применяется электроформование полимеров [3].

Целью данного исследования является получение электроформованных магнитоактивных кондуитов на основе поли-3-оксибутирата (ПОБ) и 8 мас. % наночастиц магнетита (МНЧ), модифицированных лимонной кислотой, а также комплексное исследование их свойств для применения в инженерии нервной ткани. ПОБ является биосовместимым биоразлагаемым полимером бактериального происхождения, который обладает пьезоэлектрическими свойствами; магнетит (Fe_3O_4) широко применяется в биомедицине благодаря его биосовместимости и высоким магнитным характеристикам. Значения намагниченности насыщения синтезированных МНЧ и композитного кондуита ПОБ/Fe_3O_4 составляют 61,9 ± 0,3 и 7,4 ± 0,1 эме/г, соответственно, что обеспечивает магнитную стимуляцию регенерации нервной ткани. Диаметр волокон и пористость кондуита ПОБ/Fe_3O_4 составляют 1,2 ± 0,1 мкм и 82,3 ± 1,1 %, соответственно. Методом атомной силовой микроскопии (АСМ) установлено улучшение нанотопографии композитного кондуита за счет внедрения МНЧ, что подтверждается увеличением средней шероховатости (R_a) от 11,2 ± 1,9 до 19,4 ± 5,5 нм. Развитая удельная поверхность композитного кондуита обеспечивает значительную площадь для клеточной адгезии и пролиферации. Рентгенофазовый анализ позволил предположить увеличение содержания электроактивной β-фазы ПОБ после добавления МНЧ, которая может обеспечивать пьезоэлектрическую стимуляцию восстановления нервного повреждения [4]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено снижение степени кристалличности композитного кондуита ПОБ/Fe_3O_4 от 59 до 54 % в сравнении с исходным кондуитом ПОБ вследствие агломератов МНЧ, которые ограничивают мобильность цепей и кристаллизацию полимера. Механические испытания на растяжение выявили увеличение пластичности кондуитов при добавлении

МНЧ, которая предпочтительна для инженерии мягких тканей, таких как нервы. Модуль Юнга кондуита ПОБ/Fe_3O_4 снижается от 468 ± 11 до 221 ± 52 МПа, в то время как удлинение до разрыва значительно увеличивается от 18 ± 4 до 29 ± 3 % в сравнении с кондуитом из чистого ПОБ. Повышенная пластичность композита может быть связана с улучшенным межфазовым взаимодействием между МНЧ и полимерной матрицей за счет функционализации магнетита лимонной кислотой. В результате, механические характеристики кондуита ПОБ/Fe_3O_4 сопоставимы с коммерческими материалами (напр., с кондуитом Neurolac®) [5].

Полученные магнитоактивные композитные кондуиты ПОБ/Fe_3O_4 являются перспективным материалом для клинической терапии повреждений ПНС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-63-47096). Выражаем благодарность Мухортовой Ю. Р. за помощь в синтезе магнетита, Парию И. за проведение измерений АСМ и Вагнеру Д. В. за проведение магнитометрии.

Список литературы

1. *Журбин Е. А. Дисс. канд. мед. наук. – С.-П.: Воен.-мед. акад. им. С. М. Кирова, 2018. – 147 с.*
2. *Behtaj S., Ekberg J. A. K., St John J. A. // Pharmaceutics, 2022. – 14. – 2. – 219.*
3. *Lee S., Patel M., Patel R. // European Polymer Journal, 2022. – 111663.*
4. *Orkwis J. A. et al. // Biomaterials Advances, 2022. – 140. – 213081.*
5. *Zhang X. F. et al. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2011. – 4. – 7. – 1266–1274.*

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛЬНЫХ СРЕД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОРРОЗИИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА

И. Янь, Я. Лю, 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 применение различных видов имплантов в медицине растет в геометрической прогрессии. Металлические конструкции на основе магния и магниевых сплавов, могут быть использованы в качестве биодеградируемых имплантатов. Магний биосовместим, легок, имеет модуль упругости, схожий с человеческой костью (около 45 ГПа), к тому же, продукты растворения магния (Mg^{2+}) являются не токсичными для организма [1].

Процессы, протекающие в жидкой среде с металлом, отличаются по природе и механизму от процессов, происходящих на границе раздела «полимерный гель – металл». Реакции в растворе имеют высокую скорость протекания, в отличие от реакций в полимерном геле. Здесь процессы замедленны, зачастую затруднен отвод продуктов реакции от места ее протекания. В связи с этим, необходимо исследовать коррозию металлов как в среде полимерного геля, так и в жидкой среде [2].

Данная работа посвящена испытанию коррозионной устойчивости магниевого сплава AZ91A в среде полимерного геля на основе яблочного пектина. Исследуемый полимерный гель содержит функциональные группы, которые входят в состав аминокислот, ферментов, пептидов и т. д. (–COOH, –OH, $–CH_3$).

Для получения полимерных гелей были использованы: яблочный пектин, вода, раствор Рингера, наночастицы $CaCO_3$ и костная ткань. Гели применяли в работе в виде цилиндров и тонких пленок (рис. 1).

Процесс формирования полимерной пленки является важным этапом, определяющим ее дальнейшие эксплуатационные характеристики при контакте с металлом [3]. Введение в состав геля наночастиц $CaCO_3$ и костной ткани повышает устойчивость полимерной матрицы за счет образования межмолекулярных связей с функциональными группами полимера (рис. 1).

Влияние полимерных гелей на поверхность магниевого сплава, после 5 суток контакта пред-

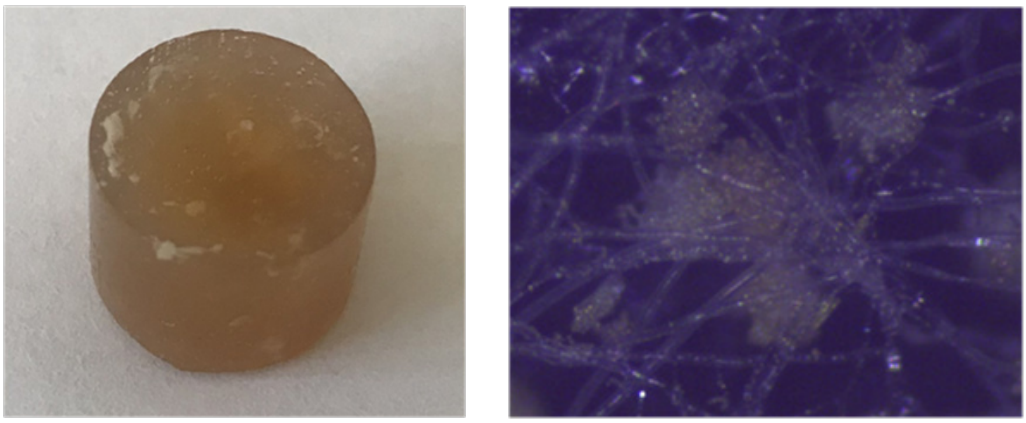


Рис. 1. *Полимерный гель на основе яблочного пектина с наночастицами $CaCO_3$ в виде цилиндра*

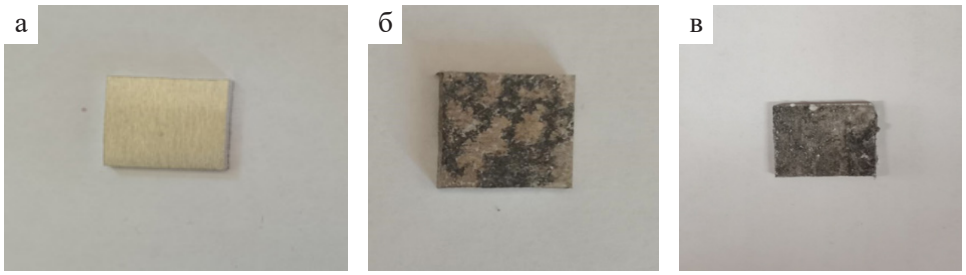


Рис. 2. *Коррозия магниевого сплава в разных средах: без контакта (а), с гелем в течении 5 суток (б) и в растворе Рингера в течении 5 суток (в)*

ставлено на рисунке 2. По прошествии 5 суток полимерная пленка, полученная из раствора Рингера, создала на поверхности металла очаговую коррозию (рис. 2 б). Для сравнения нами была оценена устойчивость покрытий в традиционных жидких средах (раствор Рингера), в которых проводят испытания на коррозионную устойчивость медицинских материалов. В растворе Рингера уже спустя 5 суток происходит растворение металла (рис. 2 в).

Таким образом, проведенные нами исследования, указывают на то, что скорость растворения магниевого сплава в растворе выше, чем в полимерном геле.

Список литературы

1. *Рожнова О. М // Бюллетень Сибирской Медицины, 2015. – Т. 14. – С. 110–118.*
2. *Heimann R. B. // Surf. Coat. Technol., 2021. – V. 405. – P. 1–41.*
3. *Ostapiuk M. // Cor. Sci., 2021. – V. 112. – P. 8–17.*
4. *Gnedenkob A. S. // Cor. Sci., 2021. – V. 102. – P. 1–19.*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллина К.Р. 323
Абдурахманов М.Г. 264, 324
Абдырахманова А. 201
Абызова Е.Г. 317
Аверкиев А.А. 579, 580
Авилова Е.А. 491
Агарков А.Д. 557
Агафонов Д.Г. 147, 208
Агранат А.С. 456
Айбуш А.В. 565
Аккуратов А.В. 494, 500, 531
Алашкевич Ю.Д. 230
Алексеева А.С. 409
Алексеева М.Н. 409
Алексеев М.О. 323
Алина А.В. 28
Алтунина Л.К. 508
Алтынов А.А. 78, 85, 118, 133
Альтшулер Г.Н. 458
Альтшулер О.Г. 458
Амзараков Д.Е. 30
Анаников В.П. 357
Андреева О.И. 540
Андреева Я.М. 454
Антипова Ю.В. 459
Антонов А.В. 31
Апарина Е.С. 33
Аркаченкова В.В. 34, 102, 537
Аркенова С.Б. 35, 55
Асанов Э.Б. 142
Аханова Т.Р. 202
Ахкямова А.Ф. 500
Багдагулян А.С. 427
Баёв Е.И. 350
Базилева А.А. 325
Бакай К.А. 203
Бакина О.В. 473, 598
Бакшеев А.И. 460
Балабашкина Д.Е. 36
Барабанов А.А. 339
Баранова Д.И. 41
Бардакова К.Н. 327, 365, 400
Бахтин А.А. 323
Баян Ю.А. 543
Безруких П.Д. 38
Бейсенбекова М.Е. 462
Белая Е.А. 512
Белинская Н.С. 94, 136
Белова М.В. 40
Белоус Г.В. 521
Белоусов А.В. 41
Белоусова Ю.О. 204, 266
Белоусов П.Е. 221
Беляева А.А. 463
Бембеева В.Э. 148
Бережная Я.Д. 346
Берлина А.Н. 225
Бешагина Е.В. 84
Бирюков Д.А. 149
Блинова А.А. 534
Блинов И.А. 134
Богданов И.А. 66, 95, 118, 128, 133
Болдушевский Р.Э. 44
Болдышев Д.В. 154, 161, 195
Больбасов Е.Н. 317
Бондаренко С.В. 186
Борисов Р.С. 123
Боровской А.Р. 42
Ботин А.А. 44
Бочаров В.С. 328
Брянкин Д.В. 464
Бугаева А.А. 329
Бугаёва А.Н. 150
Букатая Я.Е. 410
Букреева Т.М. 410, 415, 428, 432
Булатников Д.А. 504
Булычева Е.В. 408
Булышева Е.О. 466
Бунаев А.А. 45
Бурдуковский В.Ф. 327, 365, 400
Бурин Д.А. 331
Бурыхин Д.А. 151
Буханова Т.Н. 63
Бухтояров В.А. 227
Буцыкина Е.Р. 47, 98
Буяков А.С. 563
Вакалова С.Е. 48
Ванг Р. 580
Варыгин А.Д. 467
Варьян И.А. 332, 575
Васильев А.А. 468
Васильев А.С. 469
Васильева Т.А. 390
Васильев М.Д. 454
Ващенко А.Ф. 348
Вергун В.В. 471
Верховский М.А. 411
Верхошанский Я. 472
Верхошанский Я.Ю. 572
Вершинина А.И. 478

Виницкая Е.А. 260
Винник Д.А. 512
Винокуров А.А. 50
Винокуров В.В. 489
Висурханова Я.А. 462
Вихирева А.Д. 333
Власов А.М. 334
Власова С.Г. 522, 554
Власов М.В. 375
Власов Р.Р. 336
Водова Ю.М. 408
Волков А.М. 556
Волкова Н.А. 206
Волков М.А. 169
Ворнакова Е.А. 473
Воробьев А.О. 317
Воронова Г.А. 599
Воронов М.В. 51
Ворошилов Ф.А. 151
Ворошнина А.А. 337
Вохмянин М.А. 343
Врона К.Т. 152
Гаврилюк В.М. 53
Гага А.С. 338
Гагаркина Л.С. 207
Гайдай И.В. 143
Галышева А.Е. 368
Ганеева Ю.М. 395
Гапанович М.В. 494, 500
Гаркуль А.С. 339
Гарсия А.С. 580
Гейнц В.В. 340
Герасимов А.М. 217
Герман К.Э. 169
Гермов А.А. 54
Глотов А.П. 222
Глухова М.П. 220
Гнеденков А.С. 516, 541, 582
Гнеденков С.В. 498, 516, 539, 541, 582
Голованова О.А. 593
Головин М.С. 474
Голоскова А.Н. 208
Голубков С.С. 476
Голубцова О.А. 245
Голубчиков Д.О. 477
Гольдерова А.С. 390
Гордая О.Р. 478
Гордеев Е.Г. 357
Гордиенко П.С. 212
Горенский Ф.А. 557
Грачева Д.К. 154, 155, 161, 195
Грачев Е.К. 154, 155
Григораш М.С. 111
Григорьева А.О. 333, 334, 402
Григорьева Е.В. 479
Григорьев М.В. 188
Григорьев М.С. 169
Гринь К.Н. 480
Гриценко Е.Ф. 35, 55
Грищёва В.Д. 156
Грубова И.Ю. 514, 587
Губайдуллина Г.А. 482
Губернаторова А.О. 412
Гуляев Р.О. 430, 464, 483
Гумовская А.А. 210
Гуровский В.В. 211
Гюлахмедов Р.Р. 264, 324
Данилова С.Н. 212
Двоеглазов К.Н. 144
Дворянкин Д.Ю. 213
Дворянчиков А.В. 143
Дегенгард Е.А. 157
Дементьев А.Ю. 111
Демина И.А. 413
Демихова Н.Р. 222
Денисенко А.В. 358
Денисенко М.А. 265
Дергачев С.И. 158
Деулина Д.Е. 484, 530
Джиа К. 580
Дзантиев Б.Б. 225, 565
Догадина Е. 317
Догадина Е.М. 485
Долганов А.А. 414
Долганова И.О. 45
Долганов И.М. 45
Долженко В.Д. 180
Дольникова В.С. 415
Домакова В.А. 491
Драник М.С. 487
Дробяз А.И. 142
Дружинина О.А. 143
Дубиненко Г.Е. 328
Дубинина О.В. 506, 532, 590, 603
Дубкова Я.А. 572
Дудатьев Р.И. 416
Дьяконов А.А. 489
Евдокимов А.А. 215
Евдокимова А.А. 417
Евдокимов П.В. 477
Егорова К.А. 557
Егоров Д.А. 341
Екимова Т.Н. 343
Елемесова Г.К. 202
Ёлтышева Е.А. 491
Елышев А.В. 122, 135, 188
Елькин В.Д. 492
Елькин Е.С. 368
Емельянова В.А. 57
Епифанов Е.О. 327, 400
Еремин А.В. 344
Ерохина А.В. 157
Ефанова А.О. 58
Ефимова Е.С. 419
Ефимов М.Н. 468
Ефремов Ю.М. 327, 365, 400

Жарская Н.А. 493
Жгута В.А. 59
Железнова Т.Ю. 89, 107
Желудков А.С. 232
Жердев А.В. 225, 565
Жеребцов Д.А. 512
Живчикова А.Н. 494, 500, 531
Жидоморова К.А. 344
Жингель П. 495
Жуков А.В. 487
Жуманьязова А.К. 497
Журавков А.С. 182
Завидная А.Г. 498
Загирова Д.А. 175
Заика А.А. 61
Заикина М.А. 491
Зайцев Д.В. 154, 161, 195
Зайцев Н.И. 498
Зайцев С.Д. 333, 334, 402
Заморецков Д.С. 500
Засыпалов Г.О. 222
Захарова Е.М. 376
Захаров В.А. 339
Захарченко А.В. 420
Захарченкова В.П. 474
Зверев А.Е. 345
Зеленцов Д.О. 34, 501, 537
Зима М.Е. 421
Зимин А.Р. 173
Зиниатуллина А.Ф. 216
Зиновьева Ю.Н. 346
Зуев К.В. 348
Зырянова О.В. 217
Иванова А.А. 501
Иванова Е.В. 217
Иванова Т.Ю. 422
Иванов Д.А. 500
Иванцов М.И. 135
Иванцов П.С. 41
Изварина Д.Н. 502
Ильина Н.О. 503
Ильиных Д.С. 219
Исаева А.В. 349
Исаева Е.А. 197
Исмагилов Н.Г. 134
Итыгина Д.Р. 220
Ишутин А.В. 504
Й Ц. 506
Кабанова В.С. 350
Кадыров Т.Р. 122
Казакова О.А. 89, 107
Казанцев С.О. 170, 171, 177, 181, 183
Казанцев Я.В. 191
Казарян А.С. 426, 427
Калиниченко К.В. 423
Калугина Е.В. 345
Кантаев А.С. 148, 185
Канун О. 580
Капитонова Ю.В. 351, 388
Капустин В.В. 173
Карелин В.А. 152, 165, 167, 199
Каримов Р.Ф. 62
Карпачева Г.П. 468
Карпов Д.В. 459
Квашнин А.Г. 552
Кибкало А.А. 507
Киеу Б.Т. 160
Кикеина И.К. 154
Кикенина И.К. 155, 161, 195
Ким Е.Ю. 508
Ким К.Б. 221
Ким П.В. 509
Киргина М.В. 85, 90, 127, 128
Кирейнов А.В. 535
Кирейнов А.В. 463
Киселев А.Д. 163
Киселева Н.В. 260
Кислицина В.И. 411
Кладько Д.В. 509
Клименко И.С. 455
Климовский В.А. 222
Клюкин Н.М. 510
Князева Н.А. 353
Князев К.В. 343
Ковалева Е.Б. 63
Ковалев А.И. 512
Коваленко Е.А. 65
Коваленко Н.С. 30
Коголев Д.А. 513, 525
Кожемякин Н.А. 354
Козадаева М. 514
Козадаева М.П. 587
Козельская А.И. 485
Козина О.Е. 497
Козлов В.В. 561
Койшугулова А.Р. 356
Кокорина Ю.С. 66
Колесникова Н.Н. 332
Колкутина В.П. 224
Кольцов С.И. 385
Комаров К.М. 449
Комова Н.С. 225, 565
Кондрашева Е.И. 67
Кононенко Я.И. 516
Копцев Д.А. 517
Копычева У.Н. 69
Копьёв Д.Ю. 147
Корабельникова В.А. 357
Коржикова-Влакх Е.Г. 463
Кормачева П.В. 434
Коробкин А.В. 501
Коровина А.В. 518
Корчагина А.П. 210
Косай И. 454
Котельников А. 70
Кревсун В.В. 358

Кривцова К.Б. 72
Крикунова С.А. 430, 483
Крисанова П.К. 367
Критченков А.С. 540
Кроликов А.Е. 519
Круглякова Л.А. 245
Крысанова В.А. 226
Кубицкий Н.М. 425
Кудреватых А.А. 237
Кудрявцева М.С. 119
Кудряшов Б.С. 521, 555
Кузнецова Е.С. 522
Кузнецова О.В. 226
Кузнецова С.А. 567
Кузнецов В.А. 581
Кузнецов Е.С. 545
Кузнецов И.Е. 494, 500, 531
Кузнецов М.С. 360
Куликова М.В. 135
Кульчаковский П.И. 73
Кумачева Е. 535
Куприянова Д.В. 361, 398
Курасова М.Н. 540
Курицына Д.А. 232
Курцевич А.Е. 523
Курцевич Е.А. 525
Курявый В.Г. 498
Кусков Т.Е. 227, 526
Кутузова В.П. 74, 229
Кучинская Т.С. 216
Кычкин А.К. 489
Лавренов А.В. 139
Лазарева Н.Н. 374, 489
Лазарев М.Ю. 62
Лакизо Т.А. 76
Ламок М.В. 93
Лаптий П.В. 586
Лебедев Л.А. 592
Левшакова А.С. 455, 528
Ленев Д.А. 73
Лесковский Р.В. 122
Лещик А.В. 363
Ли К. 580
Липовка А.А. 580
Литвинова М.М. 230
Ли Х. 506
Ли Ц. 529, 566, 588
Ли Ш. 484
Ли Шухуэй 530
Ложкин Е.А. 77
Ложкомоев А.С. 563
Ло И. 231
Лолаева А.В. 531
Ломакин М.В. 478
Лукьянов Д.М. 78
Лукьянцева Е.С. 162
Лу Л. 580
Лунев В.Д. 134
Лысенко Е.Н. 492
Лю Я. 532, 603
Лянси Чэнь 405
Маглакелидзе Д.Г. 534
Мазманян Дж.С. 426, 427
Мазманян С.В. 426, 427
Майоров В.Ю. 539
Макарова М.Н. 428
Макаров Э.В. 232
Максимов А.Л. 123
Максимова Л.А. 497
Максимова У.В. 80
Мальцев В.В. 81
Малютин Л.Н. 163
Маляр Ю.Н. 420
Мамаева О.О. 257
Манжай В.Н. 508
Манзюк К.Е. 364
Маньшина А.А. 528
Марков А.В. 345
Мартемьянов Д.В. 170, 171, 177, 181, 182, 183
Марупова К.Р. 83
Марченко В.И. 72
Марченко М.Е. 84
Марченко Р.А. 230
Масленников Д.В. 337
Масликов А.В. 134
Мась В.А. 73
Масютин Я.А. 40
Матвеев А. 370
Матвеев А.В. 85
Матвеев З.А. 327, 365, 400
Матвеенко Е.С. 87
Махоткин И.А. 62
Мацько М.А. 339
Машукова Ю.А. 236
Медведев В.В. 234
Мельников К.Ю. 88
Метальникова Н.М. 513
Миклашевич А.А. 235
Миклашевич Д.М. 165
Миронова А.Т. 474
Михеев И.С. 89
Мищенко В.С. 166
Мищенко Т.И. 211
Можаев А.В. 44
Моисеенкова Д.А. 367
Молодых В.П. 430
Молотилова А.Ю. 236
Морозова С.М. 385, 476, 535
Морозова С.М. 463
Морозова Я.П. 54, 74, 76, 90, 97
Морозов Р.С. 474
Мочалов А.Д. 368
Мощенко В.В. 586
Мудрых М.А. 237
Мулюкин М.А. 239, 537
Муравская Ю.А. 92

Мурастов Г. 579
Муратова С.Н. 93
Муратов Д.Г. 468
Муслимова А.В. 154, 155, 161, 192, 195
Мухина Е.С. 94
Мухортова Ю.Р. 550
Нажимов Ж.Б. 538, 585
Назарова Г.Ю. 31
Назарова Д.В. 260
Назарова Ю.И. 369
Насырбаев А.Р. 560, 591
Наурусов А.И. 95
Нафо Б.Д. 81
Нащечкина Ю.А. 463
Неволина И.В. 240
Некрасов В.Н. 458
Немкова Д.И. 519
Нестеренко И.С. 203
Неумоин А.И. 539
Неупокоева А.В. 417
Никитин Д.С. 560
Никитин И.В. 30, 167
Никишина А.Н. 365, 370
Николаев А.А. 540
Никулина Е.П. 371
Никульшин П.А. 380
Нифталиев С.И. 221
Новикова А.А. 245
Новиков А.П. 169
Новопашин А.О. 97
Новоселов И.Ю. 571
Номеровский А.Д. 541
Носкова А.А. 371
Носков М.Д. 192
Овчинников В.В. 170, 171
Оконешникова А.В. 373
Олисов М.А. 173
Ольхов А.А. 392
Опра Д.П. 498, 539
Орешина А.А. 38
Орлова А.М. 126, 127, 138
Оруджев Ф.Ф. 264, 324
Осипенко А.А. 174
Осипова Н.А. 431
Остапенко Д.В. 98
Охлопкова А.А. 419
Охотникова Е.С. 395
Павленко В.Ю. 412
Павлец А.С. 543
Пайгин В.Д. 484, 530
Панкина Е.Б. 220
Панов М.С. 455
Паперж К.О. 543
Паппел К.Х. 99
Папян Г.Б. 426, 427
Парий И. 544
Пасечников Ю.В. 241
Патрихин М.Ю. 101
Пахоменок А.А. 175
Перебейнос А.А. 211
Перевалова Д.А. 266
Передерин Ю.В. 150
Перепелица М.М. 191
Першина С.В. 522, 554
Петлин И.В. 179
Петренко А.К. 211
Петров А.Д. 374
Петрова Ю.Ю. 501, 537
Петров И.С. 317, 580
Петухов А.Н. 119
Пехотин К.В. 245
Пименов С.Г. 143
Пирогов М.А. 545
Плетнёв А.А. 173
Плетнева К.А. 547
Плотников Е.В. 317, 485
Поваляев П.В. 34, 102
Подрезова Л.Н. 144
Подхомутников Е.А. 375
Поздняков И. 255
Покрышкин К.В. 103
Полетыкина Е.Я. 329, 440
Полисадова А.С. 431
Политов А.А. 337
Полошков Н.Е. 105
Помесячная Е.Д. 243
Пономарева М.А. 231, 236
Пономарев А.Н. 521, 555
Пономарёва П.А. 548
Пономаренко А.В. 81
Пономарчук А.А. 504
Попов А.А. 332, 392, 467, 575
Попова Е.А. 432
Попова Е.К. 474
Портнягин А.С. 50
Потемкина А.Г. 106
Потешкина К.А. 367
Прийма А.Д. 203
Прядко А. 550
Псянчин А.А. 376
Пурханатдинов А.П. 538, 585
Пустовитова Т.А. 244
Пустовойтов М.А. 176
Путляев В.И. 477
Пушнина Я.Ю. 245
Пьянков Д.А. 177
Пэн Лижу 551
Рабаданова А.А. 264, 324
Работницкий К.К. 107
Радина А.Д. 552
Радионов А.В. 377
Рамазанова С.К. 554
Ревина М.Д. 108
Редикульцев А.А. 360
Резванова А.Е. 521, 555
Резинкина Е.А. 378

Репина О.В. 380
Рехман З.А. 545
Речкунова А.О. 556
Родригес Р.Д. 317, 485, 579, 580
Рожкова Ю.А. 331
Рожнева Я.И. 73
Розанов К.А. 557
Романова Е.Д. 434
Романова М.Н. 201, 207
Рудмин М.А. 558
Рудь Д.А. 454
Рукин Г.А. 246
Рыбакова Я.Р. 265
Рыбаков М.С. 478
Рыжкин Д.А. 110
Рыжов Н.М. 381
Рыскулов Д.Н. 560
Рябова Д.И. 336
Сабетова М.К. 382
Сабирова Т.М. 250
Савина Ю.В. 435
Садыхов Г.Б. 147
Сайденцаль А.Р. 561
Сайкова С.В. 459
Самойлов В.О. 123
Самойлов Е.Р. 111
Самсонов И.А. 112
Санджиева Д.А. 226
Сапежинская Т.А. 562
Сапрыгина А.В. 114
Саргсян А.А. 426
Саргсян Т.М. 427
Сафронова В.А. 203
Сваволя А.С. 236
Свириденко Н.Н. 115
Селимов Д.А. 264, 324
Селин П.Е. 179
Семенова А.А. 234
Семенов Е.Е. 437
Семешкина Д.Д. 180
Сенькина Е.И. 563
Сергеев В.В. 246
Сергеев Н.С. 115
Серебренникова К.В. 225, 565
Сероглазова А.С. 592
Сивков А.А. 501
Сивцов Е.В. 344
Сидельцев М.Е. 494
Сидорова А.А. 42, 59
Сидорова А.Д. 557
Симакин Д.П. 181
Симонова А.В. 383
Синебрюхов С.Л. 498, 516, 539, 541, 582
Синев Д.А. 454, 491
Синько Н.С. 146
Си Х. 566, 588
Скирдин К.В. 319
Скирневский П.С. 438
Скоробогатов Д.Д. 521
Скрылева Д.М. 567
Славинская А.В. 182, 183
Сладков Д.Ю. 116
Сметанина Л.А. 248
Сметанина Я.Р. 249
Смирнова Е.А. 568
Смоликов М.Д. 139
Смолин В.В. 186
Смороков А.А. 156, 163, 179
Смурова А.А. 350
Снегирева А.А. 540
Снегирев В.А. 250
Снытникова О. 255
Собола Д.С. 324
Соболева Е.А. 462
Собянин А.А. 338
Содномова Е.Д. 185
Солдатов М.В. 139
Солодилов В.И. 463
Солодовникова В.Д. 439
Сорокин А.В. 203
Соснина Д.В. 118
Стаценко Т.Г. 385, 535
Стебницкий И.А. 570
Степанова А.Г. 386
Степанова Е.А. 119
Струков А.В. 186
Суворов А.Р. 454
Судаков Д.О. 120
Сулиз К.В. 598
Султанова М.У. 123
Султанов Б.Ф. 122
Сун Д. 580
Супруненко В.Д. 142
Супруненко М.В. 186
Сурков Н.Г. 134
Сурменева М.А. 460, 517, 550, 576, 595, 602
Сурменев Р.А. 514
Сутормин О.С. 406
Сычева А.А. 187
Тараванов М.А. 534
Таразанов С.В. 380
Тарасова П.Н. 351, 388
Тарасов В.Е. 72
Таубатырова А.Е. 202
Твердохлебов С.И. 485
Теляшкин Д.С. 510
Темердашев З.А. 260
Теплякова М.М. 494, 500
Терес Ю.Б. 466
Терешкина П.О. 389
Теркина А.К. 124
Тетерева Е.Л. 266
Тимашев П.С. 327, 365, 400
Тимофеева А.В. 188
Тимофеева Н.Ф. 390, 391
Тиссен Е.А. 251

Титаев К.М. 126, 127, 138
Тихонов А.Е. 571
Тихонов Н.В. 241
Ткачев Д.А. 472, 572
Тобонова Т.И. 390, 391
Толкачев О.С. 529, 566
Толкачёв О.С. 588
Толмачева М.В. 190
Толмачев Д.А. 134
Томаш А.А. 143
Торчакова О.М. 128
Трей А.А. 440
Третьяков И.В. 463
Третьяков Н.Ю. 135
Тригуб В.В. 191
Тронов А.П. 577
Трофимова А.А. 441
Троян А.С. 442
Тряхов Д.Е. 573
Туан Хоанг Тран 597
Туисов А.Г. 419, 489
Туксов И.В. 253
Тумкин И.И. 455, 491, 528
Туралин К.Н. 47
Тхорик Д.В. 444
Тюбаева П.М. 392, 575
Тютерева Ю. 255
Убушаева Б.В. 226
Уразов Х.Х. 115
Уракова А.О. 576
Усов А.И. 394
Усольцева А.Е. 445
Усольцева И.О. 150
Устинов А.Ю. 498, 539
Ушаков А.О. 192
Фадеев В.В. 577
Фадеев С.С. 447
Фазылзянова Г.Р. 395
Файзуллин Д.Ф. 255
Фальчевская А.С. 601
Фаткуллин М.И. 513, 579, 580
Федецов С.Ю. 397
Федоров А.А. 581
Федорова Е.И. 130
Федоров В.С. 257
Федунов Р. 255
Филаткина А.А. 596
Филимонова Е.Д. 144
Филина Н.А. 451
Филонина В.С. 516, 582
Финаева О.А. 502
Форутан С.К. 131
Франдина Е.В. 102
Фрик В.В. 448
Фуфаева М.С. 508
Хагай А.Ф. 537
Хайруллина Е.М. 455, 491, 528
Халипова О.С. 567
Хан Ю.А. 583
Харитонова В.Г. 361, 398
Харькова А.С. 258
Хи Х. 529
Хлытин А.Л. 186
Хожабаев А.М. 538, 585
Холкин А.Л. 460, 517, 576, 595
Холхоев Б.Ч. 327, 365, 370, 400, 581
Храменкова А.В. 502, 586
Храпов Д.А. 587
Хуанг Ю. 535
Ху Ц. 529, 566, 588
Цзян Ш. 590
Циммерман А.И. 591
Циттель А.А. 349
Чаплинская С.А. 449
Чебаненко М.И. 592
Чебанова Е.С. 133
Чебышева А.М. 134
Челушкин П.С. 493
Чемакина И.С. 135
Ченг Ч. 580
Чепурная И.А. 568
Черемисин А.Н. 501
Черемисина О.В. 231
Черепова М.П. 593
Чернова П.А. 194
Чернозем П.В. 595
Чернозем Р.В. 460, 517, 576, 595
Чернышов М.Н. 136
Чертихина О.В. 596
Чешев Д.Л. 579, 597
Чжоу В.Р. 598
Чижевская С.В. 487
Чикава А.Р. 414
Чикалин В.Ю. 401
Чиркова И.М. 478
Чичаров А.А. 402
Чубукина Т.К. 260
Чузлов В.А. 31
Чулаева В.О. 404
Чэнь Б. 599
Шабанова У.Ю. 261
Шаблыкин Д.Н. 119
Шадрин А.Ю. 144
Шакирова Ю.Р. 493
Шаненков И.И. 501, 591
Шарова Е.А. 601
Шарыпова К.Р. 450
Шафер С.Е. 138
Шачнева М.И. 154, 155, 161, 195
Шашков Н.Д. 349
Швайковская Е.Р. 350
Шведов В.А. 262
Шевченко И.Н. 405
Шеремет Е.С. 485, 579, 580, 597
Шерстюкова В.Ю. 451
Шестакова Л.А. 243

Шеховцов Н.А. 320
Шивцов Д.М. 570
Шириева А. 61
Шишадский Б.Р. 406
Шишов А.Ю. 491, 528
Шкрумеляк В.А. 196
Шкуренко Г.Ю. 458
Шкуренок В.А. 139
Шлапакова Л.Е. 550, 602
Шматова Ю.С. 453
Шолидодов М.Р. 561
Шуайбов А.О. 264, 324
Шубина Н.Н. 265
Шуваев Н.О. 140
Шуплецова П.А. 204, 266
Щаденко С.В. 580
Щербакова А.К. 197
Щукин Д.О. 267
Эркинов Ф.Г.-У. 545
Юдакова А.С. 199
Юдина Л.И. 269
Юрьева М.Д. 369
Яблокова С.С. 139
Ягудин Л.Д. 487
Яковлева Е.Ю. 27
Яншоле В. 255
Янь И. 603
Ярусова С.Б. 212
Ясная М.А. 534
Яцун А.В. 386
Akhkiamova A.F. 309
Akkuratov A.V. 309
Ali I. 270
Altunina L.K. 307
Altynov A.A. 289, 294, 311
Anokhin D.V. 309
Bhasme S.B. 270
Bogdanov I.A. 271, 285, 311
Chebanova E.S. 271
Chena S. 272
Cheshev D. 270
Dr. Ta Thi Huong 282
Efanova A.O. 274
Ermakova E.A. 275
Fatkullin M. 270
Garcia A. 270
Germov A.A. 276
Ghoneim Y. 278, 279, 281
Golubeva Yu.A. 275
Guan P. 322
Ivanova E.A. 310
Ivanov D.A. 309
Khamzin R.R. 283
Kirgina M.V. 276
Kokorina Y.S. 285
Kozlova E.A. 292
Kozlov V.V. 307
Kutuzova V.P. 286
Kuznetsova A.A. 287
Kuznetsov I.E. 309
Lakizo T.A. 288
Lukyanov D.M. 289
Maksimova U.V. 290
Markovskaya D.V. 292
Martazova M.Y. 293
Masyutin Ya.A. 316
Matveev A.V. 294
Morozova Y.P. 276, 286, 288, 295
Nafo B.J. 297
Naurusov A.I. 298
Nazarova G.Y. 297
Nelson E. Villa 315
Orlova A.M. 304
Pandey G. 495, 507, 547
Panova E.V. 299
Pham Huong Quynh 301
Pham Nguyet Anh 301
Pham Thi Thanh Yen 282
Poliskikh D.A. 272
Porukova I.I. 302
Potapenko K.O. 292
Pyryazev A.A. 309
Raul D. Rodriguez 315
Rodriguez R.D. 270
Samoilov V.O. 302
Saprygina A.V. 303
Seidenzal A.R. 307
Shafer S.E. 304
Shcherbina D.S. 306
Sheremet E. 270
Sholidodov M.R. 307
Sideltsev M.E. 309
Sidorenko N.D. 292
Smirnova K.S. 310
Solovyeva M.I. 272
Sosnina D.V. 311
Ta Thi Huong 282
Tepliakova M.M. 309
Titaev K.M. 304
Torchakova O.M. 313
Tran Y Doan Trang 314
Tuan-Hoang Tran 315
Vatagina A.V. 316
Zenitova L.A. 314
Zhivchikova A.N. 309
Zhurenok A.V. 292

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXIV Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова

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 12.05.2023. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 71,30. Уч.-изд. л. 64,49.
Заказ 162-23. Тираж 40 экз.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ЭМТИОН

СОВЛАБ

sov-lab.ru

MILLAB ANALYTIC

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 2

ХХТ-2023

15 – 19 мая 2023 года, г. Томск

ISBN 978-5-4387-1131-5